



456962 A 1

10 ES	11 NUMERO	19 A 1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	

17 MAR. 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
29681/76	17 Marzo 1976	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para preparar ingredientes de incorporación para resinas de cloruro de vinilo"

71 SOLICITANTE (S)

SEKISUI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 2, Kinugasa-cho, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, Japón

72 INVENTOR (ES)

Kiyoshi Takahashi, Toshihiko Matsuzawa y Tomihisa Tsuruno

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

S-7-17447C
EX-JA

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de SEKISUI KAGAKU KOGYO
KABUSHIKI KAISHA, de nacionalidad japonesa, domiciliada en
No. 2, Kinugasa-cho, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, Japón, por
"Procedimiento para preparar ingredientes de incorporación
para resinas de cloruro de vinilo", con prioridad de la so-
licitud japonesa 29681/76 de fecha 17 Marzo 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

- La presente invención se refiere a un procedimien-
to para preparar un ingrediente de incorporación en resinas
de cloruro de vinilo y, más particularmente, se refiere a un
procedimiento para preparar un ingrediente granulado de in-
corporación en resinas de cloruro de vinilo, mediante la in-
corporación de un aditivo líquido o pegajoso en cloruro de
polivinilo polimerizado en emulsión. - - - - -
- 5.
- 10.

2. Descripción de la técnica anterior

Con el uso de las técnicas convencionales, es necesario añadir un lubricante a las resinas de cloruro de vinilo para utilizarlas como material de moldeado a fin de mejorar la trabajabilidad de la resina durante el trabajado y también es necesario añadir un estabilizante tal como un estabilizante de estaño orgánico, etc., a las resinas de cloruro de vinilo de moldeo para impedir que ocurra el deterioro térmico de la resina. Sin embargo, dado que los aditivos utilizados convencionalmente, tales como los lubricantes y los estabilizantes de estaño orgánico, tienen un punto de fusión relativamente bajo y dado que tales aditivos son principalmente líquidos o pegajosos a temperatura ambiente (por ejemplo de unos 20-30°C), tales aditivos son difíciles de utilizar. Más específicamente, cuando se mezcla una gran cantidad de aditivo con resina de cloruro de vinilo propiamente dicha, es difícil dispersar uniformemente el aditivo en la resina por medio del simple uso de agitación, debido a que tiene lugar una adherencia localizada de la resina. Esto origina una reducción de la transportabilidad del producto, perjudicando la producción y disminuyendo los efectos de la estabilización de la resina. - - - - -

A fin de superar la dificultad anteriormente descrita, se ha propuesto un procedimiento en el cual un aditivo líquido, tal como un estabilizante de estaño orgánico, se mezcla con una parte de la resina utilizando un mezclador

que tiene una gran fuerza de cizalladura para formar un polvo maestro y entonces el polvo maestro se mezcla con el resto de la resina en una mezcladora de cinta, como se describe en, por ejemplo, Plastic Zairyo Koza (Plastic Material Course), 14, Vinyl Chloride Resins; páginas 110-112, publicado por Nikkan Kogyo Shinbun Sha el 15 Octubre 1961. - - -

10. Sin embargo, el procedimiento anteriormente descrito tiene la siguiente desventaja: al producir un polvo maestro en un estado granulado que no es pegajoso y que puede manipularse fácilmente por incorporación de un ingrediente líquido y pegajoso de incorporación en una porción de una resina de moldeo ordinaria, de cloruro de vinilo polimerizado en suspensión, utilizando el proceso anteriormente descrito, sólo puede obtenerse un polvo maestro que tenga

15. un muy bajo contenido del ingrediente de incorporación y por lo tanto no puede utilizarse suficientemente la ventaja de formar el polvo maestro. Al incorporar un ingrediente líquido, la relación de la cantidad de resina a la de ingrediente líquido es como máximo de 85/15 en peso y, al incorporar

20. un ingrediente pegajoso, la relación de la cantidad de resina a la de ingrediente pegajoso es como máximo de 70/30 en peso. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

25. Un objetivo principal de esta invención es, por ello, proporcionar un procedimiento para preparar un ingre

diente de incorporación para resinas de cloruro de vinilo que contenga un alto contenido de un aditivo o aditivos tales como estabilizantes, etc., que no sea pegajoso y que se granule convenientemente para la manipulación. - - - - -

5. Esto es, según la invención, se provee un procedimiento para preparar un ingrediente de incorporación para resinas de cloruro de vinilo que comprende incorporar un aditivo líquido o pegajoso o dos o más aditivos que comprenden un aditivo parcial o totalmente líquido o pegajoso en
10. un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión, bajo calentamiento. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15. El polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión que se utiliza según esta invención es una denominada resina para pasta y las partículas del polvo de resina son esferas compactas que tienen una superficie uniforme. El tamaño de partícula del polvo de resina oscila entre 0,2 y 60 μ . La relación de incorporación del polvo de resina es en general de 0,5 a 5 veces en peso, respecto al
20. peso del aditivo o aditivos líquidos o pegajosos, preferentemente de 1 a 2 veces en peso. El grado medio de polimerización (\bar{P}_n) del cloruro de polivinilo que es útil en esta invención oscila entre 900 y 1700, preferentemente entre 1200 y 1400. El peso molecular (M_w) calculado en base al gra
25. do medio de polimerización oscila entre 56250 y 106250, pre

ferentemente entre 75000 y 87500. - - - - -

- Los copolímeros utilizados en esta invención son los empleados usualmente como resinas para pasta, por ejemplo copolímeros que se revelan en la publicación de patente japonesa 2338/74 (columna 7, líneas 7 a 19), es decir un copolímero de cloruro de vinilo y un monómero distinto del cloruro de vinilo que es copolimerizable con el cloruro de vinilo, tal como una olefina, por ejemplo etileno, propileno, n-buteno y similares; un éster de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, esteato de vinilo y similares; un ácido insaturado y un éster del mismo, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y similares; un éter de vinilo, por ejemplo éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de octilvinilo, éter de laurilvinilo y similares; ácido maleico y anhídrido del mismo; ácido fumárico y anhídrido del mismo; un vinilo aromático; un carbonitrilo insaturado o una mezcla de los mismos. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- La cantidad de monómero capaz de copolimerizar con el cloruro de vinilo es preferentemente inferior al 50% en peso basado en el peso de todo el monómero. - - - - -
- 20.

De manera general, el más preferido es un polímero de cloruro de vinilo. - - - - -

Los ejemplos de aditivos líquidos o pegajosos a los

- que es aplicable esta invención incluyen casi todos los estabilizantes de estaño orgánico, por ejemplo, como aditivos líquidos, mercapturo de octilestaño, maleato de octilestaño, maleato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, laurato de dibutilestaño, maleato-laurato de dibutilestaño, laurato de dioctilestaño, éster de ácido carboxílico de dimetilestaño, éster de ácido carboxílico de mercaptodibutilestaño, sulfuro de dibutilestaño, mercapturo de dioctilestaño, sulfuro de dioctilestaño y similares y, como aditivos pegajosos, polímero de maleato de dibutilestaño, polímero de maleato de dioctilestaño y similares; otros estabilizantes, tales como ciertos tipos de jabones metálicos, por ejemplo, como aditivos líquidos, cloroestearato cálcico, cloroestearato bórico y similares y, como aditivos pegajosos, epóxido de jabón de cadmio y similares; y lubricantes del tipo hidrocarbúrico, por ejemplo, como aditivos líquidos, parafina líquida y similares y, como aditivos pegajosos, cera de polietileno (polietileno de bajo peso molecular).
- 5.
- 10.
- 15.
20. Son ejemplos de los mezcladores adecuados que pueden utilizarse al incorporar el aditivo y el polvo de resina de cloruro de polivinilo bajo calentamiento, en esta invención, un mezclador Henschel, un supermezclador, etc., con que pueda lograrse el mezclado a alta velocidad bajo calentamiento. Se prefiere incorporar los materiales a unos 100-110°C. Si la incorporación se realiza a una temperatura
- 25.

inferior a unos 100°C se obtiene un polvo pegajoso y si la incorporación se realiza a una temperatura superior a unos 110°C se obtiene un producto en bloque que no es aplicable al uso práctico a menos que se aplique un proceso de molturación. - - - - -

Dado que el ingrediente de incorporación preparado por medio del procedimiento de esta invención tiene un alto contenido del aditivo o de los aditivos, tales como un estabilizante, un lubricante, etc., no es pegajoso y se grunula completamente para obtener partículas que tienen una distribución del tamaño de partícula de 75 a 300 μ , incluso al incorporar el ingrediente de incorporación que se prepara utilizando cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión según esta invención en una gran cantidad de cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión, empleado en la técnica usualmente, el ingrediente puede dispersarse uniformemente en la resina y por lo tanto no surgen dificultades ni en cuanto a la transportabilidad ni en cuanto a la producción.

La invención se explica con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos. - - - - -

Se utilizaron en los ejemplos cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión que tenía un grado medio de polimerización de 1300, un tamaño medio de partícula de 50-60 micras y una densidad aparente de 0,18 g/ml y cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión que tenía un grado me

dio de polimerización de 800, un tamaño medio de partícula de 170 micras y una densidad aparente de 0,54 g/ml. - - - -

Ejemplo 1

5. A 55 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión se les incorporaron 45 partes en peso de mercapturo de octilestano líquido utilizando un mezclador Henschel bajo calentamiento, empleando las condiciones ilustradas en la Tabla 1. Los resultados obtenidos se indican también en la siguiente Tabla 1. - - - -

10. Además, por comparación, a 55 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión se les incorporaron 45 partes en peso de mercapturo de butilestano líquido bajo calentamiento, empleando las mismas condiciones que anteriormente, y los resultados obtenidos se indican también en la siguiente Tabla 1. - - - - - - - - -

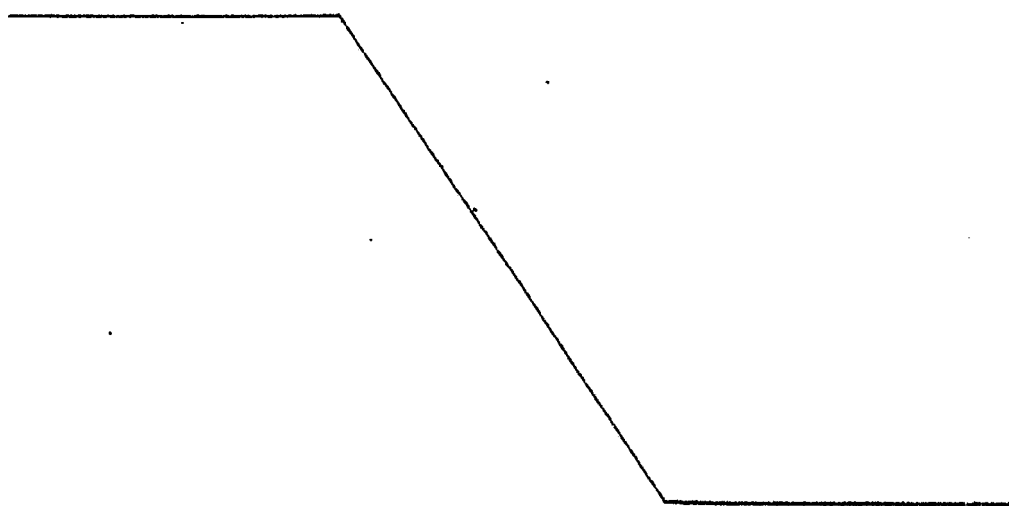


Tabla 1

	Ejemplo 1			Ejemplo 1 de Comparación		
	* (1)	* (2)	* (3)	* (1)	* (2)	* (3)
Componentes de incorporación	55	55	55	-	-	-
Cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión (partes en peso)						
Cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión (partes en peso)	-	-	-	55	55	55
Mercapturo de octilestano (partes en peso)	45	45	45	45	45	45
Régimen de rotación (r.p.m.)	1150	1150	1150	1150	1150	1150
Temperatura (°C)	100	105	110	100	105	110
Tiempo de incorporación (min. sec.)	6,15	6,53	7,24	5,05	5,30	6,18
Tiempo de enfriamiento (min.)	15	15	15	15	15	15
Tamaño de grano ($\geq 250 \mu$)	14,6/ 85,4	40,2/ 59,8	66,1/ 33,9	**producto pegajoso	Producto pegajoso	Producto pegajoso
Angulo de reposo (°)	28	23	22	-	-	-
Densidad aparente (g/ml)	0,620	0,698	0,702	-	-	-

* En las Tablas 1, 2 y 3, (1), (2) y (3) representan cada una muestras producidas a partir de los mismos componentes, pero bajo las diferentes condiciones de incorporación, especialmente temperatura de incorporación, en el Ejemplo 1 o en el Ejemplo 1 de Comparación.

** El producto pegajoso de las Tablas 1 y 2 no se granula debido a la pegajosidad.

Como es evidente de los resultados indicados en la anterior Tabla 1, en el Ejemplo 1 se obtuvo en cada caso un producto granulado adecuado que no era pegajoso, mientras que en el Ejemplo de Comparación sólo se obtuvo en cada caso un producto pegajoso en bloque. - - - - -

Ejemplo 2

A 55 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión se les incorporaron 15 partes en peso de mercapturo de octilestaño, 15 partes en peso de maleato de octilestaño como polvo pegajoso y 15 partes en peso de un lubricante hidrocarbúrico líquido (cera de volietileno de un peso molecular de 3000) utilizando un mezclador Henschel bajo calentamiento y empleando las condiciones de incorporación que se indican en la siguiente Tabla 2. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla 2. - - - - -

Además, por comparación, a 55 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión se les incorporaron los mismos aditivos que en el anterior Ejemplo bajo calentamiento, empleando las mismas condiciones de incorporación que anteriormente, y los resultados obtenidos se indican también en la siguiente Tabla 2 como Ejemplo 2 de Comparación. Además, a 85 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión se les incorporaron 5 partes en peso de mercapturo de octil

estaño líquido, 5 partes en peso de maleato de octilestaño como polvo pegajoso y 5 partes en peso de un lubricante hidrocarbúrico líquido bajo calentamiento y en las mismas condiciones de incorporación que anteriormente y los resultados obtenidos se indican también en la siguiente Tabla 2 como Ejemplo 3 de Comparación. - - - - -

5.

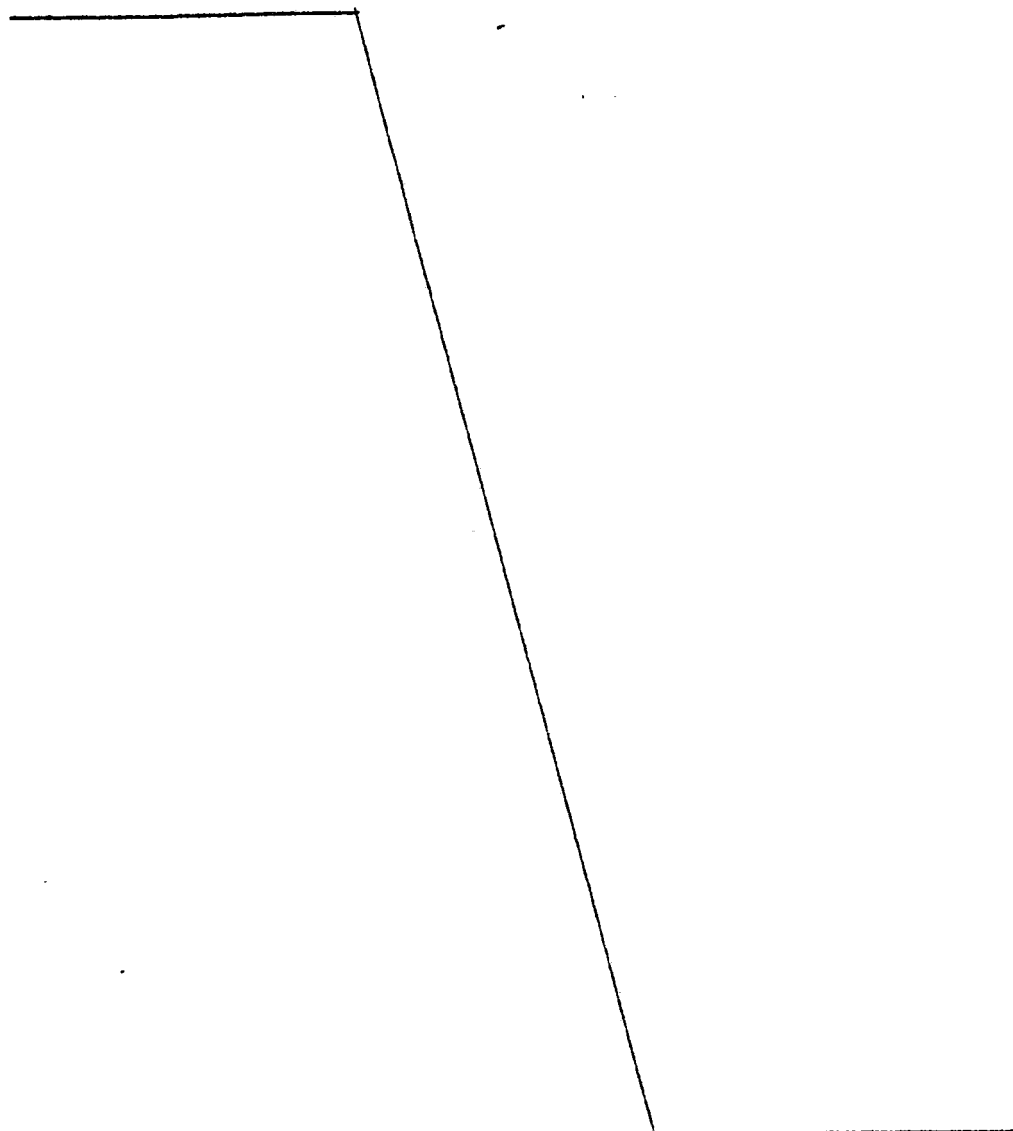


Tabla 2

	Ejemplo 2			Ejemplo 2 de Comparación			Ejemplo 3 de Comparación			
	*(1)	*(2)	*(3)	*(1)	*(2)	*(3)	*(1)	*(2)	*(3)	
Componentes de incorporación	Cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión (partes en peso)	55	55	55	-	-	-	-	-	
	Cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión (partes en peso)	-	-	-	55	55	55	85	85	
	Mercapturo de octiles taño (partes en peso)	15	15	15	15	15	15	5	5	
	Maleato de octilestaño (partes en peso)	15	15	15	15	15	15	5	5	
	Lubricante hidrocarbúrico (partes en peso)	15	15	15	15	15	15	5	5	
	Régimen de rotación (r.p.m.)	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	
Condiciones de incorporación	Temperatura (°C)	100	105	110	100	105	110	100	105	
	Tiempo de incorporación (min. sec.)	5,55	6,20	7,18	5,20	5,55	6,40	5,10	5,54	
	Tiempo de enfriamiento (min.)	15	15	15	15	15	15	15	15	
Propiedades del producto	Tamaño de grano ($\geq 250 \mu/250 \mu >$)	19,0/ 81,0	38,4 61,6	73,3/ 26,7	Producto pegajoso	Producto pegajoso	Producto pegajoso	1,4/ 98,6	2,3/ 97,7	4,1/ 95,9
	Angulo de reposo (°)	24	23	23	-	-	-	34	29	23
	Densidad aparente (g/ml)	0,634	0,712	0,748	-	-	-	0,638	0,653	0,662

- Como es evidente de los resultados indicados en la anterior Tabla 2, cuando se incorporaron 45 partes en peso de los aditivos líquido y pegajoso a 55 partes en peso del polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión bajo las condiciones de temperatura de incorporación de 100-110°C como en el Ejemplo 1, se obtuvo en cada caso un producto granulado adecuado que no era pegajoso. Por el contrario, cuando los mismos aditivos del Ejemplo 2 se incorporaron a 55 partes en peso de cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión bajo las mismas condiciones que anteriormente en el Ejemplo 2 de Comparación, sólo se obtuvo en cada caso un producto pegajoso en bloque. Cuando se incorporó una cantidad relativamente pequeña, es decir 15 partes en peso de los mismos aditivos líquidos y pegajosos, a 85 partes en peso de cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión bajo las mismas condiciones que anteriormente en el Ejemplo 3 de Comparación, se obtuvo un producto granular no pegajoso en cada caso, pero el estado de granulación de los productos era malo y los productos eran todos difíciles de manipular. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Como se ha descrito anteriormente, incorporando aditivos líquidos y pegajosos al polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión bajo calentamiento a 100-110°C, según esta invención, pueden obtenerse ingredientes adecuados de incorporación que tienen un alto contenido de aditivos y que no son pegajosos. - - - - -
- 25.

Ejemplos 3 y 4

- Se incorporaron a 35 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión 10 partes en peso de mercapturo de octilestaño líquido, 10 partes en peso de maleato de octilestaño como polvo pegajoso, 10 partes en peso de un lubricante hidrocarbúrico líquido (cera de polietileno de un peso molecular de 3000) y 35 partes en peso de polvo de carbonato cálcico, utilizando un mezclador Henschel, bajo calentamiento y empleando las condiciones de incorporación que se indican en la siguiente Tabla 3. Además, a 30 partes en peso de un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión se les incorporaron 15 partes en peso de mercapturo de octilestaño líquido, 15 partes en peso de maleato de octilestaño como polvo pegajoso, 15 partes en peso de un lubricante hidrocarbúrico líquido (cera de polietileno de un peso molecular de 3000) y 25 partes en peso de un polvo de ácido silícico bajo las mismas condiciones que anteriormente. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla 3. -----
- 5.
 - 10.
 - 15.

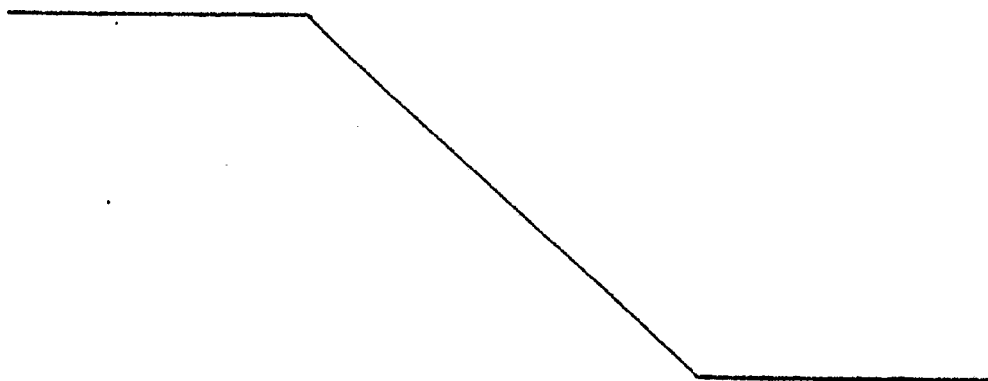


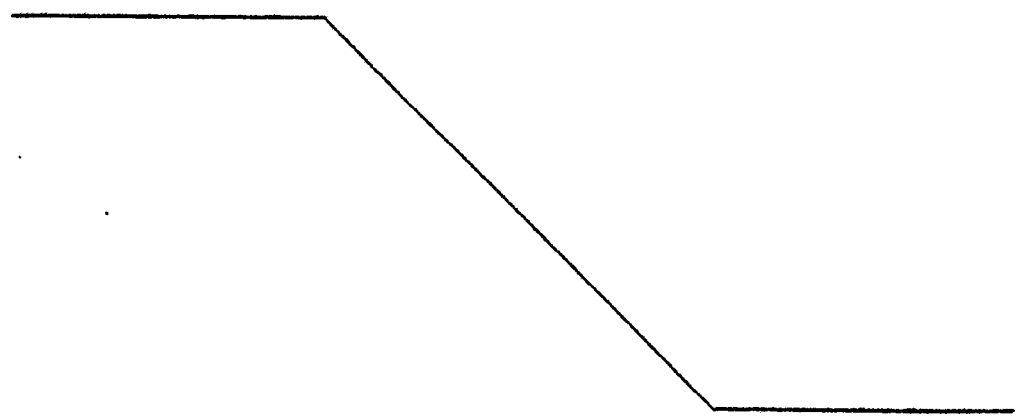
Tabla 3

	Ejemplo 3			Ejemplo 4		
	*(1)	*(2)	*(3)	*(1)	*(2)	*(3)
Componentes de incorporación	Cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión (partes en peso)	35	35	30	30	30
	Mercapturo de octilestano (partes en peso)	10	10	15	15	15
	Maleato de octilestano (partes en peso)	10	10	15	15	15
	Lubricante hidrocarbúrico (partes en peso)	10	10	15	15	15
	Carbonato cálcico (partes en peso)	35	35	-	-	-
	Acido silícico (partes en peso)	-	-	25	25	25
	Régimen de rotación (r.p.m.)	1150	1150	1150	1150	1150
	Temperatura de incorporación (°C)	100	105	110	100	105
	Tiempo de incorporación (min. sec.)	5,20	6,03	6,47	6,08	6,53
	Tiempo de enfriamiento (min.)	15	15	15	15	15
Propiedades del producto	Tamaño de grano ($\geq 250 \mu/250 \mu$)	26,3 73,7	35,3/ 64,7	20,8/ 79,2	33,4/ 66,6	53,1 47,9
	Angulo de reposo (°)	26	23	24	23	23
	Densidad aparente (g/ml)	0,760	0,782	0,843	0,608	0,654

Como es evidente de los resultados indicados en la anterior Tabla 3, cuando una carga pulverulenta, tal como polvo de carbonato cálcico y polvo de ácido silícico, se incorporó en el polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión junto con otros aditivos líquidos y pegajosos según el procedimiento de esta invención pudieron, obtenerse ingredientes de incorporación granulados adecuados que tenían un alto contenido de aditivo, tal como los estabilizantes, lubricantes, etc. líquidos y pegajosos descritos anteriormente, y que no resultaban pegajosos. - - - - -

Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, será evidente para los entendidos en la técnica que pueden introducirse varios cambios y modificaciones en la misma sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

A los efectos consiguientes, se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para preparar ingredientes de incorporación para resinas de cloruro de vinilo, caracterizado porque comprende incorporar un aditivo líquido o pegajoso o dos o más aditivos que comprenden un aditivo o aditivos parcial o totalmente líquidos o pegajosos a un polvo de cloruro de polivinilo polimerizado en emulsión, bajo calentamiento. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aditivo o aditivos son un estabilizante de estaño orgánico con otro aditivo o aditivos. -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho estabilizante de estaño orgánico es mercapturo de octilestaño o maleato de octilestaño. - -

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha incorporación se realiza a una temperatura de unos 100 a unos 110°C. - - - - -

5.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR INGREDIENTES DE INCORPORACION PARA RESINAS DE CLORURO DE VINILO". - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en

la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas
y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 17 MAR. 1977

A. M. CURELL SUÑOL

