

289253

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 31163/S-403.



Memoria Descriptiva

sobre:

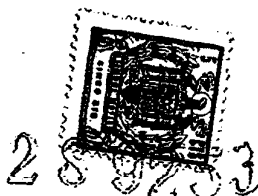
"Procedimiento de preparación de mezclas injertadas"

Solicitante: MONSANTO CHEMICAL COMPANY,

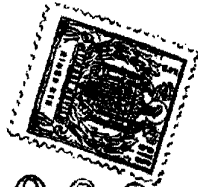
entidad norteamericana, residente en
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66,
Missouri, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con polímeros de cloruro de vinilo sin plastificar. Más particularmente, con composiciones rígidas de polímeros de cloruro de vinilo dotadas de propiedades físicas perfeccionadas.

5. Los polímeros de cloruro de vinilo sin plas-



5. tificar han tenido utilidad en la fabricación de artículos rígidos dotados de buena resistencia a la degradación química y a la distorsión por el calor, Sin embargo, estos artículos rígidos son deficientes en cuanto a determinadas propiedades físicas, tales como resistencia a los golpes. En general, el problema de fabricar artículos rígidos dotados de buena resistencia a los golpes ha sido resuelto en gran medida por la elastificación del polímero de cloruro de vinilo con
10. productos macromoleculares tales como cloropreno, butadieno-acrilonitrilo, butadieno-estireno, y poliolefinas cloradas y sulfocloradas. De especial interés es la patente estadounidense No. 3.006.889, que expone mezclas de polímeros de cloruro de vinilo con productos de la cloración de poliolefinas. Sin embargo, estos intentos de vencer tal deficiencia en cuanto a resistencia a los golpes han tenido éxito generalmente sólo a costa de sacrificar una o más de las deseables propiedades de rigidez, claridad, resistencia tensil,
15. resistencia a los disolventes, elevado punto de distorsión por calor y resistencia a los agentes químicos. Es conocida también la mezcla mecánica de cloruro de polivinilo y polietileno. Sin embargo, la mezcla resultante es incompatible, tendiendo a producir mezclas que carecen de homogeneidad. Los copolímeros injertados de polietileno y cloruro de polivinilo han sido preparados por disolución del polietileno en varios disolventes antes de la reacción. Sin embargo, el uso de disolventes es generalmente indeseable, pues tienden a reducir la eficacia del injerto y a mermar las propie-
- 20.
- 25.
- 30.



289253

dades físicas. Los intentos de evitar el uso de disolventes mediante temperaturas más elevadas han sido parcialmente satisfactorios, pero tales intentos han tendido también a favorecer la descomposición del cloruro de vinilo durante la polimerización.

5.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que las mezclas de polímeros injertados de cloruro de polivinilo y poliolefinas cloradas, dotadas de superiores propiedades respecto a las mezclas mecánicas de los mismos componentes, pueden prepararse con bajas temperaturas de reacción y sin el uso de disolventes.

10.

En consecuencia, es un objeto de esta invención proporcionar composiciones de polímeros de cloruro de vinilo dotadas de perfeccionadas propiedades físicas.

15.

Otro objeto es el de proporcionar composiciones de polímeros de cloruro de vinilo dotadas de una resistencia a los disolventes, resistencia tensil y claridad perfeccionadas.

20.

Otro objeto es el de proporcionar composiciones de polímeros de cloruro de vinilo rígidas y semi-rígidas dotadas de perfeccionadas propiedades físicas respecto a las mezclas mecánicas de polímeros de cloruro de vinilo y poliolefinas cloradas.

25.

Otro objeto es el de proporcionar mezclas de polímeros injertados de cloruro de polivinilo y poliolefinas cloradas y/o clorosulfonadas dotadas de propiedades superiores respecto a las mezclas mecánicas de los mismos componentes, cuyas mezclas injerta-

30.



das pueden prepararse a bajas temperaturas de reacción y sin el uso de disolventes.

Otros objetos de esta invención resultarán en parte evidentes y en parte aparecerán más adelante.

5. Estos y otros objetos se consiguen disolviendo productos clorados y clorosulfonados de poliolefinas en una composición monómera de cloruro de vinilo y polimerizando dicha composición monómera.

10. Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención y no deberán considerarse como limitaciones de la misma. Salvo indicación en contrario, las cantidades se indican en peso.

Ejemplo I

15. Se carga una solución de 10 partes de polietileno clorado (contenido de cloro = 31,8%, viscosidad específica en solución de ciclohexanona al 0,42% = 0,343) en 100 partes de monómero de cloruro de vinilo, en un recipiente a presión con evacuación de aire que contiene 160 partes de agua, 0,30 parte de celulosa metilica

20. (contenido del 5,5 al 7,0% de hidroxipropilo y del 22 al 23% de metoxilo, viscosidad de una solución acuosa al 2% a 20°C = 100 cps.) y 0,26% de peróxido de lauroilo.

25. Se lleva a cabo la polimerización con agitación a 50°C durante 16 horas. Después de desalojarse pequeñas cantidades de monómero sin convertir, se obtienen 108 partes de resina granular homogénea. La resina seca pasa en un 100% a través de una criba de 40 mallas y tiene una viscosidad específica de 0,583 (0,400 g en

30. 100 ml de ciclohexanona a 25°C).



Ejemplo II 289253

5. Se lleva a cabo la polimerización como en el Ejemplo I pero con soluciones de 5, 15 y 20 partes del mismo polietileno clorado en 100 partes de monómero de cloruro de vinilo. En los tres casos, se obtienen resinas granulares homogéneas de fino tamaño de partícula.

Ejemplo III

10. Se lleva a cabo la polimerización como en el Ejemplo I, pero con soluciones de 30 y 35 partes del mismo polietileno clorado en 100 partes de monómero de cloruro de vinilo. En ambos casos se obtienen resinas granulares homogéneas de fino tamaño de partícula.

Ejemplo IV

15. Se lleva a cabo la polimerización como en el Ejemplo I, con la excepción de que se usa polietileno clorosulfonado (contenido de cloro = 29%, contenido de azufre = 1,2%) en lugar del polietileno clorado. Se obtiene una resina granular homogénea.

Ejemplo V

20. Se dispersa una solución de 15 partes de polietileno clorado (31,8% de cloro) en 10 partes de ciclohexano y 100 partes de monómero de cloruro de vinilo, con agitación, en un recipiente a presión con aire evacuado, en 160 partes de agua conteniendo 0,36 parte de celulosa metilica como agente de suspensión y 0,26 parte de 25. peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización.

30. Después de 16 horas de polimerización a 50°C, se obtiene una resina granular homogénea que, después de lavarse con metanol y secarse, tiene una viscosidad específica de 0,453 (0,400 g en 100 ml de ciclohexano a 25°C).

289253

Ejemplo VI

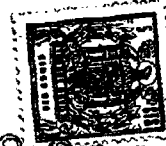
5. Se cargan en un recipiente a presión a 60°C, 140 partes de agua, 0,25 parte de alcohol polivinílico (82% de hidrolización, viscosidad de una solución acuosa al 4% a 20°C = 100 cps.), 0,10 parte de monolaurato de sorbitano y 10 partes de polietileno clorado granular (31,8% de cloro). Después de purgar por evacuación, se añaden 100 partes de monómero de cloruro de vinilo y se agita la suspensión durante 2 horas a 60°C, después de 10. lo cual se añade 0,16 parte de peróxido de lauroilo.

Al cabo de 8 horas de polimerización se obtienen 108 partes de una resina granular homogénea con una viscosidad específica de 0,418 (0,400 g en 100 ml de ciclohexanona a 25°C).

15.

Ejemplo VII

Se prepara una mezcla mecánica mezclando físicamente 90 partes de resina en suspensión de cloruro de polivinilo (viscosidad específica = 0,540) y 10 partes del mismo tipo de polietileno clorado usado 20. en los ejemplos anteriores. A esta mezcla y a cada 100 partes de las resinas obtenidas en los Ejemplos I, II, V y VI, se añaden dos partes de estabilizador de estafío, 1 parte de estearato cálcico y 2 partes de una cera sintética de amida grasa (Advawax 280). La designación 25. de la mezcla, el ejemplo que indica el procedimiento usado para preparar la particular mezcla y el porcentaje en peso del polietileno clorado para cada mezcla son como sigue:



289253

% en peso de polietileno clorado

<u>Mezcla Nº</u>	<u>Ejemplo</u>	<u>% en peso de polietileno clorado</u>
Mezcla física	7	10.0
1	1	9.2
2	2	4.8
3	2	13.3
4	2	17.0
5	5	13.5
6	6	9.4

Cada una de las anteriores mezclas se prepara moliendo en un molino de 2 rodillos a 175°C durante 15 minutos. Se moldean muestras de ensayo con el resultante material en una prensa a 185°C y 4000 lpc (libras por pulgada cuadrada) durante 5 minutos para formar planchas planas y de superficie lisa dotadas de las propiedades mostradas en la tabla I

T A B L A I

<u>Resistencia tensil, lpc</u>	<u>Mezcla física</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
@ Elasticidad	5440	6420	7060	4790	3770	5710	6470
@ Fallo	4930	6000	7110	4460	3590	6130	5630
% alargamiento							
@ Elasticidad	3.5	3.7	3.4	3.9	6.5	4.1	4.0
@ Fallo	102	107	138	82	38	166	104
Módulo tensil							
lpc x 10 ⁵	2.8	3.4	3.9	2.7	2.3	2.9	3.4
Dureza Rockwell "R"	97	105	110	87	71	98	105
Resistencia Izod a los golpes pie-libras/pulgd.	20	12	2	21	19	15	12



289253

5. Como se muestra en la anterior tabla, las mezclas injertadas que contienen proporciones iniciales comparables de polietileno clorado (véanse mezclas 1 y 6), son superiores en cuanto a resistencia tensil, módulo y dureza, a una mezcla mecánica.

Ejemplo VIII

10. Se carga una solución de 10 partes de polietileno clorado (24,0 % de cloro, viscosidad específica = 0,288 en ciclohexanona) en 95 partes de monómero de cloruro de vinilo, en un reactor a presión y con evacuación de aire, conteniendo 120 partes de agua, 0,20 parte de celulosa metilica, 0,10 parte de monolaurato de sorbitano y 0,16 parte de peróxido de lauroflo. Después de 8 horas de polimerización con 15. agitación y a 57°C, y después de desalojar el monómero sin convertir, se obtienen 100 partes de una resina granular con una viscosidad específica de 0,430.

Ejemplo IX

20. Se toman muestras de (a) la resina preparada como el el Ejemplo VIII (designada por VIII), (b) las mezclas resinosas designadas en el Ejemplo VII con los Números de Mezcla 1, 3, 5 y 6, y (c) dos mezclas mecánicas molidas, designadas por Mezcla A 25. y Mezcla B, conteniendo cada una de ellas 100 partes de cloruro de polivinilo y 15 partes de polietileno clorado; teniendo dicho polietileno clorado un contenido de cloro del 31,8 % para la Mezcla A y del 24,0 % para la Mezcla B. Se extracta cada 30. mezcla en un extractor Soxhlet con ciclohexanona ca-



289253

liente durante 48 horas. En la Tabla II se indican valores típicos de extracciones.

T A B L A II

% de polietileno clorado en mezcla extractable	Mezclas <u>mecánicas</u>		Mezclas injertadas				
	A	B	VIII	1	3	5	6
	100%	99,6%	15,4%	39,2%	42%	64,6%	35,1%

5. Como se muestra en la Tabla II, todo el polietileno clorado contenido en las mezclas físicas es extractable con ciclohexano, mientras que de la mezcla injertada sólo son extractables con estas condiciones fracciones, generalmente inferiores al 50% del caucho originalmente añadido. Es significativo el que la única mezcla injertada que resulta en una

10. extracción superior al 50% sea la preparada añadiendo originalmente un disolvente, además del polietileno clorado, del monómero de cloruro de vinilo. Los datos indican que la eficacia del injerto resulta incrementada a superiores temperaturas de polimerización

15. y reducida en presencia de un diluyente inerte.

Ejemplo X

Se elaboran en un molino de 2 rodillos a 165°C, después de la adición de un estabilizador de estaño, tres mezclas injertadas, preparadas según el

20. Ejemplo VIII, y tres mezclas mecánicas de 90 partes de resina de cloruro de polivinilo (viscosidad específica = 0,380) y 10 partes de polietileno clorado (24,0% de cloro).



289253

5. Se ajusta la separación entre los rodillos del molino de modo que permita tomar tiras de muestra de un espesor aproximado de 0,025 pulgada después de 15 minutos de molido. Se laminan tiras de muestra de cada mezcla entre placas de vidrio y se ensaya su capacidad de transmisión de la luz de 680 mμ. La Tabla III muestra lecturas típicas de niebla para las mezclas mecánicas e injertadas.

T A B L A III

	<u>% de niebla a 680 mμ</u>
Mezclas mecánicas	95,5%
Mezclas injertadas	17,0 - 58,0%

10. Como se muestra en la Tabla III, los valores de niebla medidos sobre las mezclas mecánicas son considerablemente superiores a los medidos sobre las mezclas injertadas preparadas con el uso de proporciones equivalentes de cloruro de vinilo y polietileno clorado. En consecuencia, la transparencia
15. de las mezclas injertadas es notablemente superior a la de las mezclas mecánicas.

Ejemplo XI

20. Se muelen en un molino de 2 rodillos a 165°C una mezcla injertada del Ejemplo VIII y una mezcla mecánica de 90 partes de resina en suspensión de cloruro de polivinilo y 10 partes de polietileno clorado (24,0% de cloro), usando la siguiente formulación:



289253

Mezcla resinosa de injerto o mecánica)	100 partes
Auxiliar de elaboración polímero (meta- crilato de metilo)	1 parte
Mercáptido de estaño	2 partes
Plastificador epoxilo polímero (éster de ácido graso epoxidado)	2 partes
Acido esteárico	1 parte
Estabilizador UV (2-hidroxil-4-metoxi benzofenona)	1 parte

Se toman tiras de muestra de 0,025 pulgada de espesor después de 15 minutos de molido y se someten a radiación ultravioleta durante períodos variables de tiempo.

5. La Tabla IV muestra efectos típicos de la irradiación ultravioleta en mezclas mecánicas e injertadas. La resistencia ultravioleta es importante para aplicaciones que implican exposición a la luz solar (usos exteriores).

10.

T A B L A IV

% de capacidad de transmisión a 430 mμ después de exposición ultravioleta durante

	<u>0 días</u>	<u>7 días</u>	<u>13 días</u>	<u>21 días</u>
Mezcla injertada	57,8	25,1	8,5	4,5
Mezcla mecánica	43,4	19,9	7,4	2,6

Ejemplo XII

Se preparan una mezcla mecánica de 90 partes de resina en suspensión de cloruro de polivinilo (viscosidad específica = 0,380) y 10 partes de poli-

289253



etileno clorado (24,0% de cloro) y una mezcla injertada como la preparada en el Ejemplo VIII, con los siguientes ingredientes:

Resina	100 partes
Auxiliar de elaboración polímero (metacrilato de metilo)	4 partes
Mercáptido de estaño	2 partes
Plastificador epoxilo polímero (éster de ácido graso epoxidado)	2 partes
Lubricante (estearato cálcico)	2 partes

5. Se muele cada mezcla a 165°C durante 5, 10 y 15 minutos. La Tabla V muestra valores típicos de resistencia a los golpes de las tiras molidas.

T A B L A V

Resistencia Izod a los golpes
pie-libras/pulgada

<u>Tiempo de molido</u>	<u>Mezcla mecánica</u>	<u>Mezcla injertada</u>
5 minutos	1,58	16,4
10 minutos	1,83	18,4
15 minutos	2,14	17,9

10. Las mezclas mecánicas dependen del contenido de cloro de la poliolefina clorada para conseguir el nivel de compatibilidad necesario para el refuerzo. Así, las mezclas mecánicas tienden a disminuir su eficacia al descender el contenido de cloro de la poliolefina por debajo del 30% aproximadamente. Al 23% aproximadamente, se obtiene una mezcla desmanuzable e incompatible. La Tabla V indica valores típicos de resistencias a los golpes de

15.



- mezclas injertadas y mecánicas en las que el componente polietileno clorado presenta un 10% de la mezcla y contiene un 24% de cloro. En general, es necesaria cierta cantidad de cloro para comunicar características elásticas al polietileno. Sin embargo, al incrementarse el contenido de cloro, aumenta la rigidez del polietileno clorado. Las mezclas por injerto permiten el uso de polietileno clorado de bajo contenido de cloro, lo que a su vez mejora las propiedades físicas a bajas temperaturas. Como puede verse también en la Tabla V, es evidente que el copolímero del injerto con menor contenido de cloro es claramente superior a la mezcla mecánica a cualquier grado de elaboración.

15.

Ejemplo XIII

- Se preparan una mezcla mecánica y una mezcla por injerto usando el mismo procedimiento e ingredientes indicados en el Ejemplo XII. A cada una de las dos mezclas se le mezcla suficiente resina en suspensión de cloruro de polivinilo (viscosidad específica = 0,380) para reducir la proporción de polietileno clorado primero al 7-1/2% de la composición resinosa y luego al 4% de la misma. Muestras tomadas a ambos niveles de composición son calentadas a 165°C durante 5, 10 y 15 minutos.

20.

La Tabla VI muestra valores típicos de resistencia a los golpes, obtenidos sobre muestras tomadas después de cada intervalo de molido.

25.



T A B L A VI

289253

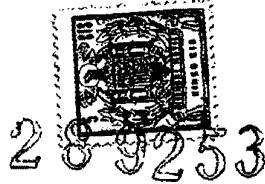
Resistencia a entalladuras por golpes
pie-libras/pulgada

<u>% polietileno clorado</u>	<u>Tiempo molido</u>	<u>Mezcla mecánica</u>	<u>Mezcla por injerto</u>
7-1/2%	5 minutos	1,5	3,5
	10 minutos	2,1	18,1
	15 minutos	2,1	18,2
4%	15 minutos	1,0 - 1,5	3,0

5. Las resistencias a los golpes de las mezclas mecánicas de cloruro de polivinilo y polietileno clorado son generalmente buenas si la proporción de polietileno clorado en la composición es superior al 10%. Sin embargo, como se muestra en la anterior Tabla VI, cuando el componente polietileno clorado de mezclas mecánicas y por injerto que contienen proporciones equivalentes de cloruro de vinilo y polietileno clorado se reduce por debajo del 7% por dilución con resina de cloruro de polivinilo, las resistencias a los golpes de las mezclas por injerto son superiores incluso durante períodos sostenidos de molido.

15. Las Tablas I a VI muestran varias distinciones de propiedades entre mezclas mecánicas y por injerto preparadas con el uso de proporciones iniciales equivalentes de cloruro de vinilo y polietileno clorado. De hecho, las composiciones de los dos tipos de mezclas son totalmente diferentes, puesto que en el caso de la mezcla por injerto, una sustancial proporción del monómero de cloruro de vinilo

20.



5. resulta químicamente combinada con el polietileno clorado. La evidencia disponible indica que los siguientes valores de composición mostrados en la Tabla VII son típicos de las mezclas por injerto y mecánicas preparadas con el uso del 10% de polietileno clorado y el equivalente al 90% de monómero de cloruro de vinilo. (En el caso de la mezcla mecánica, el cloruro de vinilo es polimerizado antes del mezclado).

T A B L A VII

Composición de las mezclas

	<u>Mezcla mecánica</u>	<u>Mezcla por injerto</u>
Polietileno clorado	10%	0-3%
Cloruro de polivinilo	90%	80-85%
Injerto (polietileno clorado-cloruro de polivinilo)	--	12-20%

10. Las mezclas por injerto de polietileno clorado y cloruro de vinilo presentan unas ventajas únicas sobre otros polímeros injertados basados en el cloruro de vinilo. Por ejemplo, la Tabla VIII muestra la superior resistencia química de la mezcla por injerto de polietileno clorado/cloruro de vinilo sobre la mezcla por injerto de etileno-acetato de vinilo/cloruro de vinilo. La resistencia química se mide por el cambio en peso de la mezcla tras una prolongada exposición de 7 días a varios agentes químicos corrosivos, controlado a temperaturas de 60°C. Un gran cambio en el peso de las mezclas indicaría pobre resistencia química.

15.

20.



289253

T A B L A VIII

% de ganancia en peso

	<u>Injerto polietileno clorado</u>	<u>Injerto etileno acetato de vinilo</u>
Acido sulfúrico concentrado	0,8	38,6
Acido nítrico concentrado	2,1	10,0
Acido acético glacial	11,0	20,4
Aceite ASTM No. 3	0,04	6,2

5. El polímero de injerto puede prepararse convenientemente disolviendo las olefinas cloradas en el monómero de cloruro de vinilo y polimerizando luego el cloruro de vinilo. Aunque la polimerización por suspensión es el procedimiento preferido respecto a volumen de producción, facilidad de recuperación y forma física de las resinas, esta invención no se limita a ella. La polimerización puede llevarse a cabo también mediante técnicas de masa, solución o emulsión.

10. En el preferido proceso de polimerización por suspensión, se cargan en un recipiente a presión y agitado agua, agentes suspensores y polietileno clorado. Se cierra herméticamente el recipiente y se desaloja sustancialmente el aire a fin de eliminar prácticamente el oxígeno, después de lo cual se añade cloruro de vinilo frío y se agita la resustante mezcla a temperaturas comprendidas entre 20 y 70°C, para disolver el polietileno clorado en el monómero de cloruro de vinilo. Después de que 15. el polietileno clorado se ha disuelto sustancial- 20.



289253

mente, se añade peróxido de lauroilo y se deja avanzar la lopolimerización a temperaturas de 25 a 80°C, y más preferiblemente de 45 a 65°C, hasta que la presión desciende por debajo de 60 lpc. El restante número es desalojado y la resina recuperada por centrifugación y secado. El porcentaje calculado de producción será generalmente del orden del 94%. El mismo procedimiento puede usarse para la polimerización de monómero de cloruro de vinilo conteniendo polietileno clorosulfonado disuelto para formar mezclas por injerto de buena calidad de cloruro de polivinilo y polietileno clorosulfonado.

La cantidad de agua cargada en el proceso se ajusta generalmente para que dé una máxima productividad compatible con una baja viscosidad de la suspensión para mantener una transferencia de calor y almacenamiento adecuados. Como resultado de ello, la cantidad de agua cargada variará generalmente entre 100 y 250 partes por peso, por 100 partes de monómero total cargado. El peróxido de lauroilo se varía generalmente dentro de unos límites estrechos para obtener un ciclo de polimerización de 16 horas o menos, incluyendo el tiempo para la solvación del polietileno clorado. La operación de acuerdo con el anterior proceso proporcionará una polimerización por injerto en la que las cadenas de cloruro de polivinilo son químicamente unidas a la columna axial del caucho. Es importante que el caucho olefínico clorado se disuelva en el monómero de cloruro de vinilo antes de que se inicie la polimerización. Ge-

289253

neralmente, es suficiente un período de disolución de 75 minutos a 60°C. Si se observan grumos de caucho en el producto final, el período de disolución deberá incrementarse.

5.

Cuando se polimeriza cloruro de vinilo en presencia de una poliolefina clorada o clorosulfonada disuelta, el resultante producto es una mezcla de (1) cadenas axiales de poliolefina clorada y/o clorosulfonada con cadenas pendientes de cloruro de polivinilo, (2) homopolímero de cloruro de polivinilo, (3) una pequeña cantidad de poliolefina clorada y/o clorosulfonada inalterada, y (4) auxiliares de polimerización.

10.

15.

Las mezclas polímeras por injerto formadas en la práctica de la presente invención son aquellas en las que del 2 al 40% en peso de una poliolefina clorada con un contenido de cloro del 15 al 49% en peso es polimerizado por injerto con el 60 al 98% en peso de material monómero. Pueden usarse similares

20.

proporciones de una poliolefina clorosulfonada en lugar de la poliolefina clorada. El contenido de cloro de la poliolefina clorosulfonada oscilará generalmente entre el 10 y el 35%, con un contenido de azufre inferior al 5% para unas óptimas propiedades

25.

de las mezclas. El material monómero usado en la realización de la polimerización de injertos comprende por lo menos un 80% en peso de cloruro de vinilo y puede incluir hasta un 20% de otros monómeros etilénicamente insaturados copolomerizables con aquél.

30.

Así, pueden usarse como comonómeros cloruro de vini-



289253

lidenos, ésteres vinilos de ácidos orgánicos, acrilonitrilo, acrilatos, maleatos, fumaratos y otros compuestos orgánicos insaturados. Además, son también aplicables polímeros producidos con cloruro de vinilo y dos o más comonomeros.

5.

Las mezclas injertadas formadas en la práctica de esta invención pueden mezclarse físicamente con otras composiciones polímeras compatibles. Una composición preferida para la formación de un material elevado o medio que pueda someterse a extrusión o satinado a niveles relativamente elevados para dar productos de elevada calidad, es una en la que del 40 al 100% en peso de la mezcla injertada formada en la práctica de esta invención es físicamente mezclado con el 0 al 60% en peso de homopolímero de cloruro de polivinilo, con posibles adjuntos de hasta el 0 al 10% en peso de otros polímeros compatibles.

10.

15.

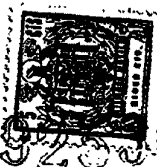
20.

25.

30.

Las poliolefinas cloradas o clorosulfonadas usadas en la práctica de esta invención son las obtenidas por cloración o clorosulfonación de hidrocarburos polímeros elevados, tales como polietileno, polipropileno y sus copolímeros. Pueden prepararse por cualquiera de los métodos convenientemente usados para la cloración de poliolefinas, por ejemplo por cloración o clorosulfonación del polímero en solución, en dispersión acuosa o en forma seca. Particularmente adecuados son los productos de cloración o clorosulfonación de olefinas a baja presión, aunque se han obtenido buenos resultados con productos preparados por el proceso de polimerización a elevada presión.

28 923



Para un rendimiento óptimo, las olefinas deben ser uniformemente cloradas o clorosulfonadas y tener pesos moleculares medios de 10.000 a 100.000 y más preferiblemente de 14.000 a 35.000.

5. Como anteriormente se ha indicado, el contenido de cloro de las poliolefinas cloradas puede variar dentro de amplios límites; por ejemplo poliolefinas con contenidos de cloro tan bajos como del 15% pueden usarse para preparar mezclas injertadas de cloruro de polivinilo con resistencias a los golpes entre aceptable y buena. Por otra parte, unos contenidos de cloro por encima del 49% no sirven para mejorar más las propiedades físicas, sino que más bien tienden a incrementar la naturaleza quebradiza del producto final.
10. Para un equilibrio óptimo de las propiedades de resistencia tensil a los golpes, las preferidas composiciones de mezclas injertadas serán aquéllas en las que la poliolefina clorada tenga un contenido de cloro del 23 al 39% en peso y constituya del 3 al 25% en peso de la mezcla total. El polietileno clorado es de un resultado excepcionalmente bueno dentro de esos valores y es la preferida poliolefina clorada. Los contenidos de cloro y azufre de las poliolefinas clorosulfonadas pueden variar también dentro de amplios límites;
15. por ejemplo, unos contenidos de cloro del orden del 10 al 35%, preferiblemente del 25 al 32%, y unos contenidos de azufre inferiores al 5%, y preferiblemente del 1 al 2%, basados en el peso de la poliolefina clorosulfonada, producirán unas mezclas dotadas de buenas propiedades físicas.
- 20.
- 25.
- 30.



La polimerización puede acelerarse mediante calor, irradiación y catalizadores de polimerización. Los catalizadores que han resultado ser útiles son los peróxidos orgánicos solubles en monómeros, por ejemplo el peróxido de benzofl, el peróxido de laurofl, peróxido de 2,4-diclorobenzofl, peróxido de acetilo, peróxido de acetyl benzofl u otros peróxidos asimétricos, hidroperóxido de t-butilo, percarbonatos alquílicos, perboratos, compuestos azo y mezclas de todos ellos. La cantidad de catalizador será variada generalmente, dependiendo de la actividad del iniciador y de la cantidad de monómero y diluyente. Las polimerizaciones pueden llevarse a cabo también ventajosamente en presencia de reguladores de cadena, tales como hidrocarburos clorados, alcoholes, aldehídos, etc., aunque la eficacia del injerto se reduce mediante su presencia. Adecuados agentes de suspensión que pueden usarse en la práctica de esta invención son los coloides hidrofílicos, macromoleculares, naturales o sintéticos y surfactantes sintéticos no iónicos o iónicos, y mezclas de ellos.

Si se desea, pueden incorporarse en las mezclas polímeras aditivos discretionales, tales como estabilizadores, rellenos, colorantes, auxiliares de elaboración, lubricantes, coplastificadores, etc.

Entre los auxiliares de elaboración y coplastificadores para su incorporación en las mezclas polímeras figuran, por ejemplo, polímeros de



289253

metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acri-
lonitrilo, copolímeros de estireno-metacrilato de
metilo; componentes epoxilos, parafinas cloradas,
etc.

5. Los productos de esta invención son mez-
clas rígidas o semi-rígidas útiles para preparar lá-
minas rígidas y semi-rígidas, tubos y objetos mol-
deados que poseen un equilibrio óptimo de resisten-
cias elevadas a los golpes y tensil. Se caracteri-
zan también por unas buenas propiedades de fluidez
10. a temperaturas de elaboración relativamente bajas,
elevado punto de distorsión por calor y excelente
resistencia a los agentes químicos y disolventes.
Estas últimas propiedades, así como su elevada re-
sistencia a la radiación ultravioleta, hacen a los
15. productos de esta invención excelentes para muchas
aplicaciones exteriores, tales como techados ondula-
dos y planos en paredes etc. El examen de muestras
de las composiciones retiradas de un molino de ro-
20. dillos después de unos tiempos de molido de 5, 10 y
25 minutos, muestra que pueden resistir tiempos de
molido relativamente prolongados sin experimentar
degradación térmica. Pueden ser satinados, molde-
dos por inyección, troquelados por extrusión o fabri-
25. cados de otras maneras para formar rígidas láminas,
tuberías, piezas estructurales, revestimientos de
cables, etc. Cuando sea deseable, pueden reforzarse
por ejemplo con fibras de amianto.

30. Es evidente la posibilidad de introdu-
cir muchas variaciones en los productos y procesos



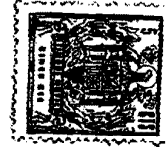
anteriormente expuestos, sin apartarse del espíritu y ámbito de esta invención.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en EE. UU. de A. con fecha 21 de junio de 1962, nº 204.031 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEZCLAS INJERTADAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 15. 20. 25. 1ª - "Procedimiento de preparación de mezclas injertadas", a bajas temperaturas de reacción y sin el uso de disolventes, caracterizado por comprender la disolución en primer lugar de una poliole fina clorada, en monómeros que comprendan del 80 al 100% en peso de cloruro de vinilo y del 20 al 0% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados y copolimerizables con aquél, y ulterior polimerización de dichos monómeros.

30. 2ª - Procedimiento de preparación de mezclas injertadas a bajas temperaturas de reacción y sin el uso de disolventes, caracterizado por comprender las operaciones sucesivas de (1) calentar



289253

- de 100 a 250 partes en peso de agua a temperaturas comprendidas entre 20 y 70°C en presencia de un agente de suspensión, un surfactante y de 5 a 40 partes en peso de una poliolefina clorada, (2) añadir, mientras se mantiene una sustancial ausencia de oxígeno, de 60 a 95 partes en peso de monómero de cloruro de vinilo a temperaturas comprendidas entre 20 y 70°C, y (3) añadir, después de que la poliolefina clorada se ha disuelto sustancialmente en dicho monómero, de 0,01 a 2,0 partes en peso de catalizador.
5. 3ª - Procedimiento, de preparación de mezclas injertadas, caracterizado por comprender la polimerización del 60 al 98% en peso de material monómero con el 2 al 40% en peso de una poliolefina clorada disuelta en aquél, comprendiendo dicho material monómero del 80 al 100% en peso de cloruro de vinilo y del 20 al 0% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con aquél.
10. 4ª - Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la poliolefina clorada tiene un contenido de cloro del 15 al 49% en peso.
15. 5ª - Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la poliolefina clorada tiene un peso molecular medio de 10.000 a 100.000.
20. 6ª - Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque la poliolefina clorada es polietileno clorado.
25. 7ª - Procedimiento de preparación de mezclas injertadas, caracterizado por comprender la polimerización del 60 al 98% en peso de material mo
- 30.

28925



número con el 2 al 40% en peso de una poliolefina clorosulfonada disuelta en aquél, comprendiendo dicho material monómero del 80 al 100% en peso de cloruro de vinilo y del 20 al 0% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con aquél.

8º - Procedimiento de preparación de mezclas injertadas, caracterizado por comprender la mezcla íntima (A) del 40 al 99% en peso de una mezcla injertada, preparada por polimerización del 60 al 98% en peso de material monómero con el 2 al 40% en peso de una poliolefina clorada disuelta en aquél comprendiendo dicho material monómero del 80 al 100% en peso de cloruro de vinilo y del 20 al 0% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados y copolimerizables con aquél, y (B) del 1 al 60% en peso de un polímero formado de monómeros etilénicamente insaturados.

9º - Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero es una resina de cloruro de polivinilo.

10º - Procedimiento de preparación de mezclas injertadas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1960 OCT. 1953

MONSANTO CHEMICAL COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

e. p.