

CASE U. 460



1964

300674

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LAS COMPOSICIONES POLI-
MERICAS DE ALTAS PROPIEDADES MECANICAS", a favor de la firma
italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINE-
RARIA E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2,
Milan (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El procedimiento objeto de este invento se
refiere a la obtención de polímeros injertados de cloruro
de vinilo que tienen resistencia mejorada al impacto en
comparación con los polímeros comunes de cloruro de
5. vinilo.

En patentes anteriores de la peticionaria se han
descrito procedimientos para la obtención de polímeros



300674

injertados de cloruro de vinilo que tienen grandes propiedades mecánicas, preparados por polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en presencia de derivados peroxídicos de polímeros o copolímeros olefínicos.

5. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener composiciones poliméricas de cloruro de vinilo dotadas de grandes propiedades mecánicas si se polimeriza el monómero en suspensión en presencia de polímeros amorfos lineales, con un peso molecular entre 1000 y 500.000, de alfa-olefinas alifáticas o de copolímeros amorfos de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno o de terpolímeros de alfa-olefinas con etileno y un dieno. Como ejemplos, cabe usar los polímeros lineales y amorfos, de cabeza a cola, del buteno-1 o del propileno, los copolímeros amorfos del propileno o el buteno-1 con el etileno y los terpolímeros obtenidos por copolimerización, por ejemplo, del propileno con el etileno en presencia de pequeñas cantidades de un dieno, como por ejemplo dicitolopentadieno, butadieno, ciclooctadieno, etc., y otros dienos, de preferencia no conjugados, con cadena lineal o cíclica.

- Un objeto de este invento son por consiguiente las composiciones poliméricas dotadas de grandes propiedades mecánicas y, más particularmente, de gran resistencia al impacto, que comprenden un polímero de cloruro de vinilo injertado en una substancia tomada del grupo que comprende
- 25.

300674

26



los polímeros amorfos y lineales, de cabeza a cola, con un peso molecular medio entre 1000 y 500.000, de olefinas que tienen la fórmula $CH=CHR$, donde R es un grupo alquílico, los copolímeros amorfos y lineales de las mismas

5. alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, y los terpolímeros amorfos y lineales de las mismas alfa-olefinas con etileno y un hidrocarburo diénico.

Un segundo objeto de este invento es un procedimiento para preparar composiciones poliméricas de la

10. citada índole, con grandes propiedades mecánicas y, más particularmente, altos valores de resiliencia, caracterizadas por injertarse mediante polimerización cloruro de vinilo en una substancia tomada del grupo que comprende los polímeros de alfa-olefinas, los copolímeros de alfa-
15. -olefinas entre sí y/o con etileno, y los terpolímeros de una alfa-olefina con etileno y un hidrocarburo diénico, teniendo dichos polímeros y copolímeros una estructura lineal o ligada transversalmente, actuándose a temperatura entre 0° y 90°C en presencia de un iniciador radicalico.

20. Para la obtención de las composiciones poliméricas de gran resistencia al impacto que constituyen un objeto de este invento, los polímeros, copolímeros o terpolímeros olefínicos pueden usarse en estado no modificado o en parte en ligazón transversal. Más particular-

25.

300674

5 JUN



mente, la polimerización de injerto del cloruro de vinilo en presencia de polímeros o copolímeros olefínicos ligados en parte transversalmente se desarrolla con formación de productos que tienen muy buenas propiedades mecánicas y

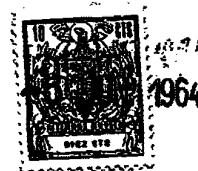
5. se caracterizan por altos valores de resiliencia sin disminución notable del índice de dureza.

El uso de los copolímeros de etileno/propileno o de etileno/buteno-1 o de los terpolímeros de alfa-olefinas con etileno y un hidrocarburo diénico es particularmente interesante porque, a causa del bajísimo punto de fragilidad de estos copolímeros, es posible obtener polímeros injertados de cloruro de vinilo capaces de conservar, incluso a temperaturas bajas, las altas propiedades mecánicas que manifiestan a temperaturas superiores a 0°C.

15. Los mejores resultados se obtienen con productos que contengan cantidades de polímero, copolímero o terpolímero olefínicos entre 2 y 20%.

Como iniciadores cabe usar compuestos peroxídicos solubles en el monómero, como por ejemplo el peróxido de benzoilo, el peróxido de laurilo o el peróxido de butilo terciario, o solubles en agua, como el peróxido de hidrógeno y el persulfato o percarbonato sódico o potásico; pero también es posible emplear compuestos azoicos, como por ejemplo el azodisobutironitrilo, el éster dimetílico de ácido alfa, alfa'-azoisobutírico o el alfa, alfa'-azodinitrilo de ácido alfa, gamma-

25. azoisobutírico o el alfa, alfa'-azodinitrilo de ácido alfa, gamma-



-dimetilvaleriánico.

300674

- La reacción polimerizadora se realiza en ausencia de oxígeno, a temperaturas entre 50 y 100°C; pero también es posible actuar a temperaturas entre 0° y 50°C si se
5. emplean mezclas Redox como sistema iniciador de la polimerización. Las mezclas Redox que pueden utilizarse constan de: a) un agente oxidante, tal como un peróxido orgánico o inorgánico, y b) un agente reductor, tal como iones de metal oxidable (ion ferroso o los correspondientes compuestos de
 10. cromo, níquel o cobre, en forma de sales simples, por ejemplo sulfato ferroso, o de sales complejas como los ferrocianuros, complejos fenantrolínicos, acetilacetatos, etc.) sulfitos alcalinos, polietilenamina, mercaptanos o hidrazina.
 15. La reacción de injerto puede efectuarse de diversas maneras. En el caso más sencillo, se disuelve en cloro de vinilo el polímero no modificado y, después de añadir el iniciador, se dispersa la mezcla en agua que contenga un agente suspensor apropiado(por ejemplo, coloides orgá-
 20. nicos solubles en agua, como materiales proteínicos — verbigracia, gelatina o glutina —, materiales celulósicos — verbigracia, hidroximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, etc. —, hidratos de carbono — verbigracia almidón, alginatos — y materiales sintéticos — por ejemplo,
 25. polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, acetato de poli-



300674

vinilo hidrolizado en parte, ésteres alifáticos de polietilenglicoles, etc. —) y se la calienta a la temperatura a que se desarrolla la polimerización.

- Al final de la reacción, el productos obtenido
5. en forma granular es separado del líquido suspensor y secado.

- La polimerización de injerto de cloruro de vinilo en presencia del polímero, copolímero o terpolímero olefínico ligado transversalmente, que por consiguiente
10. es insoluble en el monómero, puede realizarse, por ejemplo, de la manera siguiente:

- El polímero, copolímero o terpolímero que ha de usarse para la reacción de injerto se disuelve o imbebe en un disolvente (heptano, tolueno o benceno) que contenga
15. una substancia apropiada para suscitar la ligazón transversal, como por ejemplo cloruro de benzoilo o peróxido de dicumilo. La mezcla obtenida se emulsiona en agua, en presencia de un agente tensioactivo apropiado. Del látex así preparado, después de destilar el disolvente, se obtiene
 20. una emulsión acuosa estable del polímero, que luego se liga transversalmente mediante calentamiento a una temperatura en la que es notable la rapidez de descomposición del peróxido empleado como agente de ligazón transversal.

La ligación transversal de los terpolímeros que

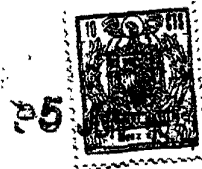


contienen cantidades suficientes de un hidrócarburo diénico puede efectuarse también empleando los agentes vulcanizadores utilizados normalmente para la vulcanización de los cauchos insaturados.

5. En una autoclave provista de agitador de hélice, se introducen el latex que contiene el polímero ligado transversalmente, el cloruro de vinilo y el iniciador. Se calienta el conjunto a la temperatura de polimerización deseada y, al final de la reacción, se descarga una suspensión de la que se separa en forma granular, por simple filtración, el material polimérico.

- Las composiciones poliméricas obtenidas de acuerdo con el procedimiento objeto de este invento tienen propiedades mecánicas que prácticamente no varían con el tiempo; esto se deriva de la naturaleza prevalentemente saturada de los polímeros y copolímeros olefínicos y del hecho de que están enlazados químicamente a una porción de las moléculas de cloruro de polivinilo.

- Las masas plásticas así obtenidas, después de añadir los estabilizantes corrientes utilizados para los polímeros de cloruro de vinilo (por ejemplo, carbonato básico de plomo, ortosilicato de plomo, ftalato bibásico de plomo, estearatos, naftenatos o ricinoleatos de cadmio o bario, compuestos alquílicos o arílicos de estaño, fosfatos alcalinos), pueden elaborarse con facilidad en las mezcladoras de rodillos y pueden usarse, p.ej. para la obtención de películas utilizables,



300674

aún en los climas tropicales, en el campo del embalaje de alimentos, pues el tipo particular de pastificante empleado impide que rezume el plastificante, o para la fabricación, por ejemplo, de tubos, recipientes o láminas 5. translúcidas, onduladas o no, con buena rigidez y resistencia mejorada al impacto.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo.

10. EJEMPLO 1.

En una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros, provista de agitador de hélice, se introducen 30 g de un copolímero de etileno y propileno que contiene 45% en moles de etileno (obtenido según la patente italia-

15. na N° 554.803, depositada el 23 de diciembre de 1955) y que posee una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C) de 2.12 dl/g, 200 cc de agua hervida y 4 g de alcohol polivinílico.

Se elimina el aire mediante barrido con nitrógeno 20. puro, se introducen 350 cc de cloruro de vinilo líquido y se deja todo ello en reposo durante 18 horas, para que el polímero se empape y se disuelva parcialmente en el monómero.

Manteniendo la masa en agitación enérgica, se 25. calienta gradualmente la mezcla reaccional hasta 70°C y



300674

luego se la mantiene a esta temperatura durante 2 horas.

Por medio de una bomba de inyección, se introducen luego 600 cc de agua hervida y destilada y 1,2 g de peróxido de benzoilo y se mantiene la mezcla a 70°C

5. durante 14 horas más, siempre con agitación enérgica.

Después del enfriamiento, se elimina el cloruro de vinilo que no ha reaccionado y se descarga el polímero en forma de perlas blancas. Después de filtrar y de lavar con agua, se obtienen 250 g de un material seco que

10. contiene 12% de copolímero.

El copolímero que no ha participado en la reacción de injerto asciende, según determinación a base de la cantidad de material extraíble con n-heptano en un extractor Kimagawa, al 37,5% del copolímero de partida.

15. El copolímero bruto, estabilizado con 1% de laurato dibutílico de estaño y 3% de estearato de plomo bibásico, se calandra a 150-160°C.

Se obtiene una hoja translúcida, que se moldea a 160°C; el material presente las características siguientes:

20. tes:

Resiliencia Izod (ASTM D256-56		Dureza Rockwell (ASTM D 785-54)		
Kg cm/cm de la entalla				
23°C	0°C	R	L	M
no se rompe	12,4	100	49	-



300674

Para comparación, se prepara un cloruro de polivinilo del tipo normal mediante introducción en la misma autoclave de acero inoxidable de 750 cc de agua hervida y destilada, 1 g de alcohol polivinílico, 0,4 g

- 5. de peróxido de laurilo y, después de eliminar el aire mediante barrido con nitrógeno, 300 cc de cloruro de vinilo líquido. Se pone en marcha el agitador y se calienta la suspensión a 60°C durante 11 horas.

Después del enfriamiento, se elimina el cloruro

- 10. de vinilo que no ha reaccionado y se descarga el polímero en forma de un polvo blanco y fino, que se separa del agua por filtración.

Después de lavar con agua y de secar a 50°C, se obtienen 210 g de material.

- 15. El cloruro de polivinilo así obtenido tiene una viscosidad intrínseca (determinada en ciclohexanona a 30°C) de 0,96, lo que corresponde a una constante de Fikentscher de 66.

El producto estabilizado, calandrado y moldeado

- 20. como antes, presenta las propiedades siguientes:

	Resiliencia Izod		Dureza Rockwell		
	kg cm/cm de la entalla		R	L	M
	23°C	0°C			
25.	4,8	3,5	100	84	45



309674

EJEMPLO 2.

En la autoclave del ejemplo 1, se introducen 35 g de un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno (obtenidos según la solicitud de patente italiana n° 18.834/61,

5. depositada el 18 de octubre de 1961) que contiene 55% en moles de propileno y 3% en moles de ciclooctadieno y presenta una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C) de 1,22, y 290 cc de agua destilada y hervida que contienen 6 g de alcohol polivinílico.
10. Después de eliminar el aire, se introducen 300 cc de cloruro de vinilo líquido y se deja todo ello en reposo durante 18 horas a temperatura ambiente. Luego se pone en marcha el agitador, se aumenta la temperatura hasta 70°C y, al cabo de 5 horas, se inyectan 650 cc de agua hervida
15. y 1,4 g de peróxido de benzoilo.

Se mantiene la mezcla en agitación a 70°C durante 17 horas más. Después del enfriamiento, se descarga el polímero en forma de un polvo blanco y fino.

20. Después de filtrar y de lavar con agua, se obtienen 250 g de material seco. La cantidad de terpolímero que no ha participado en la reacción de injertos (determinada a base de la cantidad de material extraíble con n-heptano en un extractor Kumagawa) corresponde al 27% del terpolímero de partida.

25.



320674

El polímero bruto obtenido se mezcla con la misma cantidad de polvo "KO Vipla" (marca registrada de un cloruro de polivinilo producido por la peticionaria) y, después de estabilizar con 1% de laurato dibutílico de estaño y 3% de estearato de plomo bibásico, se calandra la mezcla a 150-160°C.

Se obtiene una hoja que se moldea a 260°C. El material obtenido, que contiene 7% de terpolímero, presenta las propiedades mecánicas siguientes:

10.

Resiliencia Izod kg cm/cm de la entalla	Dureza Rockwell				
	23°C	0°C			
			R	L	M
15.	12,2	10,4	100	65	34

EJEMPLO 3.

En la autoclave de los ejemplos precedentes se introducen 15 g de copolímero de etileno/buteno-1 que contiene 33% en moles de buteno-1 (obtenido según la patente italiana n° 554.803, depositada el 23 de diciembre de 1955) y presenta una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C) de 2,9, y 200 cc de agua destilada y hervida que contienen 2 g de alcohol polivinílico.



300074

Se elimina el aire y se inyectan 200 cc de cloruro de vinilo líquido; luego se deja la mezcla en reposo durante 15 horas. Se pone en marcha el agitador y se calienta la mezcla a 70°C durante 2 horas. Después de añadir 400 cc de agua hervida y 1 g de peróxido de benzoilo, se dája que la reacción de polimerización se desarrolle durante 12 horas a 70°C.

Después del enfriamiento, se elimina el cloruro de vinilo que no ha reaccionado y se descarga el polímero en forma de un polvo blanco fino,

Después de filtrar y lavar, se obtienen 115 g de material seco. La cantidad de copolímero que no ha experimentado la polimerización de injerto (cantidad determinada a base de la cantidad de material extraíble con n-heptano en un extractor Kumagawa) corresponde al 35% del copolímero de partida.

El polímero bruto, que contiene 13% del copolímero de etileno y propileno, se diluye con "KO Vipla" para tener un contenido de copolímero del 12%, y la mezcla obtenida estabilizada, calandrada y moldeada como en los ejemplos 1 y 2, da un material de las características siguientes:

Resiliencia Izod		Dureza Rockwell		
kg cm/cm de la entalla		R	L	M
25. 23°C	0°C			
no se rompe	23°	93	37	-



300674

EJEMPLO 4.

- Se ponen en contacto a temperatura ambiente 10 g del copolímero de etileno y propileno utilizado en el ejemplo 1 y 90 g de tolueno, y, al cabo de 24 horas,
5. se agita la mezcla hasta obtener una pasta muy viscosa exenta de grumos, a la que se añaden 6 g del emulgente Fenopon Co 436 (marca registrada) de la sal amónica de éster sulfúrico de alquifenoxipolietilenoxietanol), 180 g de agua y 0,4 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
10. La mezcla obtenida se homogeneiza en un emulsificador del tipo Ultra Turrax, durante 5 minutos, y de la emulsión obtenida se elimina el tolueno por destilación del azeotropo tolueno/agua bajo presión reducida.
- La emulsión así preparada, después de adición
15. de 1 g de peróxido de benzoilo, se diluye con 300 cc de agua destilada y hervida y se deposita en una autoclave provista de agitador de hélice.
- Después de eliminar el aire, se introducen
20. 160 cc de cloruro de vinilo líquido, se aumenta la temperatura hasta 70°C, mientras se agita enérgicamente, y al cabo de 6 horas se interrumpe la reacción de polimerización.
- Después del enfriamiento, se elimina el cloruro
25. de vinilo que no ha reaccionado y se descarga la mezcla reaccional. Durante la polimerización del cloruro de vini-



300674

lo, la emulsión inicial se deshace por completo y el producto de la reacción aparece en forma de perlas blandas, muy finas y voluminosas, que absorben el agua casi por completo.

5. Después de filtrar y de lavar con agua, se obtienen 87 g de polímero seco que contiene 11,5% de copolímero.

El polímero bruto, estabilizado, calandrado y moldeado como en los ejemplos precedentes, da un material

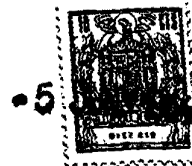
10. con las siguientes propiedades mecánicas:

	Resiliencia Izod		Dureza Rockwell		
	23°C	0°C	R	L	M
15.	9,2	6,1	97	52	23

EJEMPLO 5.

- Se ponen en contacto a temperatura ambiente 25 g del copolímero de etileno y propileno utilizado en el ejemplo 1 y 330 g de tolueno y, al cabo de 24 horas, se agita la mezcla hasta obtener una pasta homogénea, a la que se añaden 0,75 g de peróxido de dicumilo y luego 12,5 g de "Fenopon Co 435", 250 cc de agua y 1,5 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

25.



300674

La mezcla obtenida se homogeneiza durante unos 5 minutos en un emulsionador del tipo Ultra Turrax, y de la emulsión así preparada se elimina el tolueno mediante destilación del azeotropo tolueno/agua bajo

5. presión reducida.

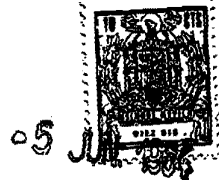
Luego se calienta en una autoclave la emulsión polimérica, mientras se agita a 140-150°C bajo atmósfera de nitrógeno.

Al cabo de 2 horas se interrumpe el calentamiento, se deja enfriar la masa, agitando, y se descarga la emulsión que contiene el copolímero ligado transversalmente.

Una porción del latex así tratado se vierte en metanol y el polímero separado se somete a extracción con heptano en un extractor Kumagawa durante 8 horas; el extracto heptánico contiene 40% del polímero de partida, porción que representa la fracción no ligada transversalmente.

Una parte de la emulsión, que contiene 8 g de copolímero de etileno/propileno, se diluye hasta 400 cc con agua destilada y hervida y se introduce en una autoclave con 0,5 g de peróxido de benzoilo; después de eliminar el agua mediante barrido con nitrógeno, se añaden 120 g de cloruro de vinilo líquido.

25.



300674

Mientras se mantiene la masa en agitación, se calienta la autoclave hasta 70°C y, al cabo de 17 horas, se detiene la reacción, se elimina en frío el cloruro de vinilo no reaccionado, se descarga el polímero en forma de perlas blandas y se le separa del agua y del emulgente mediante centrifugación.

Después de secar a 50°C, se obtienen 70 g de material seco que contiene 11,5% de copolímero.

El producto estabilizado, calandrado y moldeado como en los ejemplos precedentes, presenta las propiedades siguientes:

	Resiliencia Izod		Dureza Rockwell		
	kg cm/cm de la entalla		R	L	M
15.	23°C	0°C			
	no se rompe	10	98	55	25

EJEMPLO 6.

Se ponen en contacto 60 g del terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno que contiene 3% en moles de ciclooctadieno y 55% en moles de propileno y que presenta una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C) de 1,08 y 400 g de tolueno, y al cabo de 24 horas se agita la mezcla hasta obtener una pasta homogénea, a la cual se añaden 2,4 g de peróxido de benzoilo y, después de



300674

30 minutos de agitación, 24 g de "fenopon Co 436" y luego 250 cc de agua y 1,5 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La mezcla obtenida se homogeneiza durante unos 5 minutos en un emulsionador del tipo Ultra Turrax, y la emulsión así obtenida se exime del tolueno por destilación del azeótropo agua/tolueno bajo presión reducida.

La emulsión polimérica se calienta luego en una autoclave a 100°C , mientras se agita bajo nitrógeno.

Al cabo de 2 horas se interrumpe el calentamiento, se deja enfriar la mezcla, mientras se agita, y se procede a descargar la emulsión que contiene el terpolímero ligado transversalmente.

Una porción del latex así tratado se vierte en metanol, y el polímero así separado se somete a extracción con heptano en un extractor Kumagawa durante 8 horas; el extracto heptánico contiene 40% del polímero de partida, correspondiente a la porción no ligada transversalmente.

Una parte de la emulsión, que contiene 10 g de terpolímero, se diluye hasta 400 cc con agua destilada y hervida y se introduce en una autoclave con 0,5 g de peróxido de benzóilo; después de eliminar el agua mediante barrido con nitrógeno, se añaden 120 cc de cloruro de vinilo líquido.

Manteniendo la masa en agitación, se calienta la autoclave hasta 70°C y al cabo de 17 horas se interrumpe la reacción.



30674

Se elimina en frio el cloruro de vinilo que no ha reaccionado, se descarga el polimero en forma de perlas blandas y luego se le separa del agua y del emulgente por medio de centrifugación.

- 5. Después de secar a 50°C, se obtienen 60 g de material. El copolímero bruto se mezcla con 25 g de "KO Vipla". La mezcla, que contiene 11,8% de terpolimero, una vez estabilizada, calandrada y moldeada como en los ejemplos anteriores, presenta las propiedades mecánicas siguientes:

10.

Resiliencia Izod		Dureza Rockwell		
23°C	0°C	R	L	M
19,5	111	100	63	34

15.

EJEMPLO 7.

En la autoclave del ejemplo 1 se introducen 500 cc de agua destilada y hervida, 5 g de sulfato sódico de laurilo, 2 g de persulfato amónico y 0,8 g de metabisulfito sódico,

20.

Después de eliminar el aire mediante barrido con nitrógeno puro, se inyectan 250 cc de cloruro de vinilo líquido.

25.

La polimerización de emulsión se desarrolla en estas condiciones a temperatura ambiente. Al cabo de 8 horas se detiene la agitación, se elimina el cloruro de



300574

vinilo que no ha reaccionado y se descarga la emulsión, que contiene 23% de cloruro de polivinilo (con una viscosidad intrínseca, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,97, lo que corresponde a una constante de Fikentscher

5. de 67,5).

Se prepara por separado una emulsión del copolímero de etileno y propileno procediendo como en el ejemplo 5, y las dos emulsiones se mezclan en cantidad tal que se obtengan 12 partes de copolímero y 88 partes de cloruro de polivinilo en el volumen final.

10.

La mezcla de las dos emulsiones se deshace con metanol, y el polímero precipitado en forma de un polvo muy fino se separa por centrifugación, se lava con agua y se seca.

15.

El producto, estabilizado y moldeado como en los ejemplos anteriores, presente las propiedades siguientes:

	Resiliencia Izod	Dureza Rockwell
20.	$\frac{23^{\circ}\text{C}}{1,2}$ $\frac{0^{\circ}\text{C}}{1,1}$	$\frac{\text{R}}{59}$

Si comparamos estos datos con los de los ejemplos 4 y 5, podemos ver claramente que el polímero injertado que se obtiene conforme al invento tiene característi-

25.



305374

cas evidentemente mejores que las de la mezcla mecánica de copolímero de etileno/propileno y cloruro de polivinilo descrita en este ejemplo.

5. EJEMPLO 8.

Se ponen en contacto 13 g del copolímero de etileno/buteno-1 utilizado en el ejemplo 3 y 0,52 g de peróxido de benzoilo con 138 g de tolueno, y la solución viscosa así obtenida se agita hasta que desaparecen los grumos.

A la solución, mantenida en agitación, se añaden 6 g de "Fenopon Co 436", 150 cc de agua destilada y 0,5 g de NaH_2PO_4 .

La mezcla obtenida se homogeneiza durante unos 5 minutos en un emulgente del tipo Ultra Turrax y se elimina de la emulsión el tolueno por destilación del azeótropo de tolueno/agua bajo presión reducida.

Luego se calienta la emulsión polimérica a 100°C, agitando y bajo nitrógeno, durante 2 horas.

Una parte de la emulsión así tratada se vierte en metanol, y el polímero así separado se somete a extracción con n-heptano en un extractor Kumagawa durante 8 horas.

El extracto heptánico contiene 37% del polímero inicial, lo que representa la fracción no ligada transversalmente.



300574

La emulsión restante, que contiene 12 g del copolímero, se deposita en una autoclave con 1 g de peróxido de benzoilo y 400 cc de agua destilada y hervida.

Después de eliminar el aire, se introducen 150 cc de cloruro de vinilo líquido. Se calienta la autoclave a 70°C y agitando durante 7 horas; luego se elimina en frío el cloruro de vinilo no reaccionado, se descarga el polímero en forma de perlas muy finas y voluminosas y se se separa del agua y del emulgente mediante centrifugación.

10. Después de secar a 50°C, se obtienen 80 g de material, que se mezclan con 20 g de "KO Vipla".

El material, que contiene 12% del copolímero, después de estabilizado y moldeado como en los ejemplos precedentes manifiesta estas características:

15.

Resiliencia Izod		Dureza Rockwell		
kg/cm/cm de la entalla				
23°C	0°C	R	L	M
no se rompe	11,5	97	49	-

20.



300674

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° 12.620/63 del 17 de junio de 1963.

5.

1. Un procedimiento para preparar las composiciones poliméricas de altas propiedades mecánicas, y más particularmente, índices elevados de resiliencia, caracterizado por injertarse mediante polimerización cloruro de vinilo en
10. una sustancia tomada del grupo que abarca los polímeros de alfa-olefinas, los copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno y los terpolímeros de una alfa-olefina con etileno y un hidrocarburo diénico, teniendo dichos polímeros y copolímeros estructura lineal o ligada trans-
15. versalmente, actuándose a temperaturas entre 0° y 90°C en presencia de un iniciador radicálico.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización
20. de injerto del cloruro de vinilo se efectúa en emulsión del polímero o copolímero ligado transversalmente por tratamiento en emulsión acuosa a temperatura entre 50° y 150°C,



300574

con un agente de ligazón transversal elegido entre los compuestos peroxídicos, y de preferencia, entre el peróxido de benzoilo y el peróxido de dicumilo.

5. 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización de injerto de cloruro de vinilo que contiene en disolución el polímero, copolímero o terpolímero olefínico, se realiza en suspensión, empleando como medio suspensor coloides orgánicos solubles en agua.

10. 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que en concepto de iniciadores radicálicos pueden usarse compuestos tomados del grupo que abarca los peróxidos orgánicos solubles en aceite, como por ejemplo el peróxido de benzoilo, el peróxido de dibutilo terciario y el peróxido de dicumilo, los peróxidos inorgánicos solubles en agua, como por ejemplo el persulfato potásico, y los derivados azoicos orgánicos, como por ejemplo el azobutirodiisonitrilo.

15. 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el polímero usado es un copolímero lineal y no cristalizabile de etileno/propi-
20. leno.
25.



300674

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el polímero usado es un copolímero lineal y no cristalizable de etileno/buteno-1.
5.
 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el polímero usado es un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno.
10.
 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el polímero usado tiene un peso molecular entre 1000 y 50.000.
15.
 9. Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones poliméricas obtenidas con altas propiedades mecánicas y, más particularmente, índices elevados de resistencia al impacto, comprenden un polímero de cloruro de vinilo injertado en una substancia tomada del grupo que abarca los polímeros
20.
 - amorfos con un peso molecular medio entre 1000 y 500.000 de olefinas que tienen la fórmula $CH=CHR$, donde R es un grupo alquílico, los copolímeros amorfos y lineales de dichas olefinas entre si y/o con etileno y los terpolímeros amorfos y lineales de dichas olefinas con etileno y con un hidro-
25. carburo diénico.

300674

- 25 -



10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el porcentaje de polímero, copolímeros o terpolímeros de alfa-olefinas es de 5 a 25%.

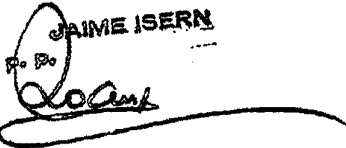
5.
10.

11. Un procedimiento para preparar las composiciones poliméricas de altas propiedades mecánicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de junio de 1964.

P. a.


JAIME ISERN