


29 DIC 1966



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 33662/S-561/563

307653

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de una mezcla de
polímeros de injerto".

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residen-
tes en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66,
Missouri, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con polí-
meros de haluros de vinilo y más particularmente con
composiciones polímeras de injerto de haluros de vi-
nilo dotadas de perfeccionadas propiedades físicas.

5. Los copolímeros de haluro de vinilo y

307253

- 2 307253



particularmente los polímeros de cloruro de vinilo y copolímeros se emplean profusamente en láminas y películas, revestimientos y objetos moldeados. Sin embargo, los artículos producidos con cloruro de polivinilo y copolímeros del mismo se consideran generalmente como deficientes en cuanto a determinadas propiedades físicas, tales como resistencia a los golpes y flexibilidad a bajas temperaturas.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

En general, el problema de perfeccionar la flexibilidad a bajas temperaturas y las resistencias a los golpes de los polímeros de haluros de vinilo se ha resuelto en grado aceptable mediante la adición de plastificadores líquidos o mediante la mezcla física de los mismos con productos macromoleculares tales como cloropreno, butadieno-acrilonitrilo, butadieno-estireno, y poliolefinas cloradas y sulfocloradas. Desgraciadamente, estos métodos han sido generalmente satisfactorios solo a expensas de sacrificar una o más de otras deseables propiedades, tales como rigidez, claridad, resistencia tensil, resistencia a los disolventes, elevado punto de distorsión por calor, resistencia a los agentes químicos, etc. En aplicaciones de uso final, tales como la formación de frascos, la necesidad de mantener unas propiedades óptimas es muy aguda. Como resultado, el uso de polímeros de haluros de vinilo en aplicaciones tales como frascos, materiales tenaces análogos al cuero y similares, se ha visto gravemente limitado.

En los últimos años, se han desarrollado productos de polímeros de injerto y procedimientos



- de producción de los mismos. Estos polímeros de injerto se forman a partir de un polímero de tronco o de cadena principal, en el que se injertan cadenas laterales o ramales de una diferente estructura química.
5. Aunque se han publicado varios métodos de injerto, solo se ha preparado sobre una base práctica un pequeño número de polímeros de injerto teóricamente previstos. Esto se debe parcialmente a que las características del polímero de injerto son generalmente impredecibles
10. y difieren sustancialmente de las del copolímero, y en parte a que la polimerización por injerto es a veces difícil o imposible bajo determinadas condiciones, aun cuando pueda efectuarse fácilmente la copolimerización.
15. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora la posibilidad de preparar mezclas polímeras de haluro de polivinilo y un haluro de vinilo injertado en un copolímero de olefina:acrilato o un copolímero de etileno y otro miembro de la
20. serie etilénica, dotadas de desusadas y perfeccionadas propiedades físicas. En particular, estas mezclas polímeras poseen una solidez, capacidad de resistencia a los agentes atmosféricos y flexibilidad a bajas temperaturas perfeccionadas y desusadas.
25. En consecuencia, es un objeto principal de esta invención proporcionar composiciones polímeras de injerto de haluros de vinilo dotadas de desusadas y perfeccionadas propiedades físicas.
30. Otro objeto es la provisión de un método mediante el cual pueden alcanzarse los anteriores objetos.



307353

La polimerización se lleva a cabo con

agitación a 57°C durante 16 horas. Después de ventilar pequeñas cantidades de monómero sin convertir, se obtienen aproximadamente 92 partes de resina granular homogénea. La resina seca tiene una viscosidad específica de 0,45 aproximadamente (0,4 gramos en 100 ml de ciclohexanona a 25°C).

5.

EJEMPLO II

Se repite el procedimiento del ejemplo

10.

I tres veces separadas empleando el mismo procedimiento e ingredientes de dicho ejemplo, con la excepción de que la relación entre copolímero y monómero de cloruro de vinilo cargados se varía como sigue para cada operación separada:

15.

<u>Operación nº</u>	<u>Partes de copolímero</u>	<u>Partes de monómero cloruro de vinilo.</u>
1	20	80
2	40	60
3	5	95

En cada caso, la conversión de monómero a polímero es superior al 90% produciéndose una resina seca.

EJEMPLO III

20.

Se repite el procedimiento del ejemplo

I tres veces separadas empleando el mismo procedimiento y proporción entre copolímero y monómero de cloruro de vinilos cargados, con la excepción de que la relación entre etileno y propileno en el copolímero es

25.

como sigue para cada una de las tres operaciones:



Operación N°	<u>Copolímero</u>	
	<u>Proporción de etileno</u>	<u>Proporción de propileno</u>
1	40	60
2	50	50
3	70	30

5. En cada caso, la conversión de monómero a polímero es superior al 90% produciéndose una resina seca.

EJEMPLO IV

10. Se repite el procedimiento del ejemplo I empleando igual procedimiento e ingredientes, con la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero de 60 partes de etileno y 40 partes de isobutileno (índice de fusión del copolímero igual a 3,0 según procedimiento ASTM-D1238-57T) en lugar del copolímero del ejemplo I. La conversión de monómero a polímero es superior al 90%, con una buena eficiencia de injerto.
- 15.

EJEMPLO V

20. Se repite el procedimiento del ejemplo I empleando igual procedimiento e ingredientes, con la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero de 60 partes de etileno y 40 partes de penteno (índice de fusión del copolímero = 2,9 según procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copolímero del ejemplo I. La conversión de monómero a polímero es superior al 90%, con una buena eficiencia de injerto.
- 25.

307853

- 7 -

EJEMPLO VI

- Se repite el procedimiento del ejemplo I, empleando igual procedimiento e ingredientes, con la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero de 60 partes de etileno, 10 partes de penteno y 30 partes de propileno (índice de fusión del copolímero = 2,9 según procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copolímero del ejemplo I. La conservación de monómero a polímero es superior al 90%, con una buena eficiencia de injerto.
- 5.
- 10.

EJEMPLO VII

- Se mezclan 100 partes de la resina obtenida en el ejemplo I con 2,5 partes de un estabilizador jabonoso comercial de bario-cadmio en un rodillo de laminación a una temperatura del material de 182,2°C. Porciones de la lámina obtenida, tomadas con diferentes intervalos de tiempo, se moldean en planchas de 3,175 mm. de grosor y se cortan en muestras de ensayo. Para los ensayos de resistencia tensil y distorsión por calor, las muestras miden 12,70 x 3,175 x 127 mm. de longitud, trabajándose ulteriormente las muestras destinadas al ensayo de resistencia tensil en una forma de hueso de perro de (6,35 mm por 50,80 mm), como se muestra en ASTM D638-58T. Las muestras destinadas al ensayo de resistencia a los golpes miden 12,70 x 3,175 x 50,80 x 12,70 mm) y se toman directamente de los rodillos de la laminadora sin moldear. Una mezcla física e mecánica de homopolímero de cloruro de polivinilo y el mismo copolímero empleado para preparar la mezcla de injerto del ejemplo I en proporciones equivalentes, se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



laminan a efectos de comparación. Los resultados del ensayo ASTM mostrados en la tabla I son como sigue:

TABLA I

	<u>Mezcla de injerto</u>	<u>Mezcla mecánica.</u>
5.	Resistencia a los golpes Izod (pies-libra/pulgada)	
	Laminado de 5 minutos a 73°F	2.8
	Laminado en 15 minutos	10.1
	Laminado de 25 minutos	9.2
	Temperatura de distorsión por calor°C	67
	Resistencia tensil, lpc, capacidad	6.000
	% alargamiento, capacidad	4.2
10.	Fallo	80
	Módulo tensil, lpc	2.8x10 ⁵
		0.6
		0.8
		0.5
		68.5
		4.700
		2.1
		27
		2.4x10 ⁵

Como es evidente por la anterior tabla I se obtienen superiores resultados en las propiedades de la mezcla de injerto frente a la mezcla mecánica, aún cuando las proporciones de los diversos ingredientes sean las mismas.

EJEMPLO VIII

Se mezclan 100 partes de la resina obtenida en el ejemplo I con 2 partes de un estabilizador jabonoso comercial de bario-cadmio en un rodillo de laminación a una temperatura del material de 185°C. Porciones de la lámina obtenida, tomadas con diferentes intervalos de tiempo, se moldean en planchas de 3,175 mm. de grosor y se cortan en muestras de ensayo. Para los ensayos de resistencia tensil y distorsión por calor, las muestras miden (12,70 x 3,175 x 127 mm) de longitud, trabajándose ulteriormente las muestras destinadas a los ensayos de resistencia tensil en una forma de hueso de perro de (6,35 mm x 50,80 mm), como se muestra en ASTM D638-58T. Las muestras destinadas al ensa



yo de resistencia a los golpes miden (12,70 x 50,80 x 12,70 mm) y se toman directamente de los rodillos de la laminadora sin moldear. Se lamina a efectos de comparación una mezcla de injerto preparada mediante polimerización de monómero de cloruro de vinilo en presencia de polietileno de acuerdo con el procedimiento expuesto en la patente norteamericana nº 2.947.719, y en equivalentes proporciones monómero:polímero a las empleadas para preparar la mezcla del ejemplo I. Los resultados de los ensayos ASTM mostrados en la tabla II son los siguientes:

	Mezcla de injerto copolímero etileno propileno	Mezcla injerto polietileno.
15.	Resistencia a los golpes Izod (pie-libras/pulgada)	
	5 minutos laminado a 73°F	0.8
	15 minutos laminado a 73°F	1.1
	25 minutos laminado a 73°F	1.3
	15 minutos laminado a 0° F	0.8
	Temperatura distorsión por calor°C	67
	Resistencia tensil lpc capacidad	6.000
20.	% alargamiento, capacidad Fallo	80
	Módulo tensil, 1 pc	2.8×10^5
		2.6×10^5

En la tabla II se indica la superior solidez a bajas temperaturas del injerto de copolímero etileno:propileno sobre el injerto de polietileno. La superior solidez a inferiores temperaturas se debe al hecho de que el copolímero etileno:propileno tiene un Tg inferior al injerto de polietileno. Un caucho debe tener el Tg más bajo posible a fin de que se comporte como agente endurecedor a bajas temperaturas.

307853



EJEMPLO IX

- Se dispersan 10 partes de un copolímero de 75 partes de etileno y 25 partes de acrilato etílico (con un índice de fusión de 2,1 según ASTM D1238-57T) en 90 partes de monómero de cloruro de vinilo a una temperatura de 70° C. La resultante dispersión se carga luego en un recipiente a presión evacuado de aire que contiene 150 partes de agua, 0,3 partes de alcohol polivinilo (Gelvatol 20-60) y 0,4 partes de peróxido de lauroilo.

- La polimerización se lleva a cabo con agitación a 55°C durante 16 horas. Después de ventilar pequeñas cantidades de monómero sin convertir, se obtienen 99 partes de una resina granular homogénea.
- La resina seca tiene una viscosidad específica de 0,45 (0,4 gramo en 100 ml de ciclohexanona a 25°C).

EJEMPLO X

- Se repite el procedimiento del ejemplo IX tres veces separadas empleando igual procedimiento e ingredientes del ejemplo 9, con la excepción de que la relación entre copolímero y monómero de cloruro de vinilo cargado se varía como sigue para cada operación separada:

<u>Operación Nº</u>	<u>Partes de copolímero</u>	<u>Partes de monómero de cloruro vinilo</u>
1	20	80
2	40	60
3	2	98

- En cada caso, la conversión de monómero a polímero es superior al 90% produciéndose una resina seca.

EJEMPLO XI

- Se repite el procedimiento del ejemplo IX tres veces separadas empleando igual procedimiento y proporción entre copolímero y monómero de cloruro de vinilo cargados, con la excepción de que la relación entre etileno y acrilato etílico en el copolímero es como sigue para cada una de las tres operaciones:

10.	Operación Nº	<u>COPOLIMERO</u>	
		<u>Proporción de etileno.</u>	<u>Proporción de acrilato etílico.</u>
	1	40	60
	2	70	30
	3	87	13

En cada caso, la conversión de monómero a polímero es superior al 90% produciéndose una resina seca.

EJEMPLO XII

15. Se repite el procedimiento del ejemplo IX empleando igual procedimiento e ingredientes, con la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero de 80 partes de etileno y 20 partes de acrilato 2-etilénico (índice de fusión del copolímero = 3,3 según procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copolímero del ejemplo IX. La conversión de monómero a polímero es superior al 90%, con buena eficiencia de injerto.

EJEMPLO XIII

25. Se repite el procedimiento del ejemplo IX empleando igual procedimiento e ingredientes con

- la excepción de utilizarse 10 partes de un copolí-
mero de 75 partes de etileno y 25 partes de metacri-
lato 2-etilexílico (índice de fusión del copolímero.
3,2 según procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del
5. copolímero del ejemplo IX. La conversión de monóme-
ro a polímero es superior al 90%, con buena eficacia
de injerto.

EJEMPLO XIV

- Se repite el procedimiento del ejemplo
10. IX empleando igual procedimiento e ingredientes, con
la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero
de 75 partes de propileno y 25 partes de acrilato etí-
lico (índice de fusión del copolímero = 2,7 según pro-
cedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copolímero del
15. ejemplo IX. La conversión de monómero a polímero es
superior al 90%, con buena suficiencia de injerto.

EJEMPLO XV

- Se repite el procedimiento del ejemplo
IX empleando igual procedimiento e ingredientes, con
20. la excepción de utilizarse 10 partes de un copolíme-
ro de 75 partes de isobutileno y 25 partes de acrila-
to etílico (índice de fusión del copolímero igual 3,0
según procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copo-
límero del ejemplo IX. La conversión de monómero a
25. polímero es superior al 90%, con buena suficiencia de
injerto.

EJEMPLO XVI

- Se repite el procedimiento del ejemplo
IX empleando igual procedimiento e ingredientes, con
30. la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero

307353

- 13 -



5. de 75 partes de buteno y 25 partes de metacrilato -
etílico (índice de fusión del copolímero = 2,9 según
procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copolíme-
ro del ejemplo IX. La conversión de monómero a polí-
mero es superior al 90%, con buena eficiencia de in-
jerto.

EJEMPLO XVII

10. Se repite el procedimiento del ejemplo
IX utilizando igual procedimiento e ingredientes, con
la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero
de 75 partes de isobutileno y 25 partes de acrilato
n-butílico (índice de fusión del copolímero = 3,4
según procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copo-
límico del ejemplo IX. La conversión de monómero a
15. polímero es superior al 90%, con buena eficiencia de
injerto.

EJEMPLO XVIII

20. Se repite el procedimiento del ejemplo
IX empleando igual procedimiento e ingredientes, con
la excepción de utilizarse 10 partes de un copolímero
de 75 partes de buteno y 25 partes de metacrilato bu-
tílico (índice de fusión del copolímero = 3,3 según
procedimiento ASTM D1238-57T) en lugar del copolímero
del ejemplo IX. La conversión de monómero a polímero
25. es superior al 90%, con buena suficiencia de injerto.

EJEMPLO XIX

30. Se repite el procedimiento del ejemplo
XVII tres veces separadas empleando igual procedimien-
to e ingredientes de dicho ejemplo, con la excepción
de que la relación entre copolímero y monómero de clo-

307053



ruro de vinilo cargados se varía como sigue para cada operación separada:

Operación nº	Partes de copolímero	Partes de monómero de cloruro de vinilo.
1	20	80
2	40	60
3	2	98

En cada caso, la conversión de monómero

- 5. a polímero es superior al 90 %, produciéndose una resina seca.

EJEMPLO XX

- 10. Se mezclan 100 partes de la resina obtenida en el Ejemplo IX con 2,5 partes de un estabilizador jabonoso comercial de bario-cadmio en un rodillo de laminación a una temperatura del material de 365°C. Se moldean porciones de la lámina producida, tomadas con diferentes intervalos de tiempo, en planchas de 3,175 mm de grosor y se cortan en muestras de ensayo.
- 15. Para los ensayos de resistencia tensil y distorsión por calor, las muestras miden (12,70 x 3,175 x 127 mm de longitud), trabajándose ulteriormente las muestras destinadas a los ensayos de resistencia tensil a una muestra de 6,35 mm x 50,80 mm) (véase ASTM D638-58T).
- 20. Las muestras destinadas a los ensayos de resistencia a los golpes miden (12,70 x 3,175 x 50,80 - 12,70 mm) y se toman directamente de los rodillos de laminación sin moldear. Se laminan a efecto de comparación una mezcla física o mecánica de homocopolímero de cloruro de polivinilo y el mismo copolímero empleado para preparar la mezcla
- 25.



de injerto del ejemplo IX en proporciones equivalentes. Los resultados de los ensayos ASTM mostrados en la tabla III son los siguientes:

	<u>Mezcla de in-</u> <u>jerto.</u>	<u>Mezcla me-</u> <u>cánica.</u>
5.	Resistencia a los golpes IZOD a 75°F (pie-libras/pulgada)	
	5 minutos de laminación	12.1
	15 minutos de laminación	16.6
	25 minutos de laminación	15.8
	Temperatura de distorsión por calor 20 70	69
10.	Resistencia tensil lpc capacidad	6.100
	Fallo	6.000
	% alargamiento, capacidad	4.2
	Fallo	140
	Módulo tensil, lpc	2.8 x 10 ⁵
		5.950
		5.700
		3.6
		50
		2.7 x 10 ⁵

15. Como resulta evidente por la tabla III, anterior, se obtiene superiores resultados en cuanto a propiedades en la mezcla de injerto frente a la mezcla mecánica, aún cuando las proporciones de los diversos ingredientes cargados sean las mismas.

20. Las mezclas de injerto formadas en la práctica del aspecto de la presente invención ilustrado por los ejemplos I a VIII, son aquellas en las que del 60 al 98 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en presencia del 40 al 2% en peso de un copolímero de etileno y un miembro de la serie etilénica que tenga por lo menos 3 átomos de carbono,

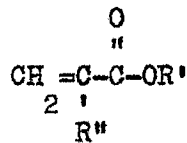
25. y más preferiblemente en las que del 80 al 96% en peso de un monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en presencia del 20 al 4% en peso de un copolímero de etileno y un miembro de la serie etilénica que tenga por

30. lo menos 3 átomos de carbono.



- La serie etilénica se considera ser el grupo de hidrocarburos insaturados de fórmula general C_nH_{2n} que contienen un doble enlace, tal como etileno, propileno, butileno, isobutileno, amileno, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. El copolímero empleado en un aspecto de la presente invención contiene etileno copolimerizado y se pretende que se halle presente un segundo miembro de la serie etilénica, aparte del etileno. Por consiguiente, el segundo miembro tiene la fórmula estructural general C_nH_{2n} , representando n un número de 3 ó más. Para unas optimas propiedades a bajas temperaturas, n debe oscilar entre 3 y 8, es decir este miembro de la serie etilénica tiene un contenido carbonoso comprendido entre 3 y 8 átomos de carbono.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las mezclas de injerto formadas en la práctica del aspecto de la presente invención ilustrado por los ejemplos IX a XX, son aquellas en las que del 60 al 98% en peso de un monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en presencia del 40 al 2% en peso de un copolímero de una olefina de la serie etilénica y un acrilato, y más preferiblemente en las que del 75 al 96% en peso de un monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en presencia del 25 al 4% en peso de un copolímero de una olefina de la serie etilénica y un acrilato. El copolímero de una olefina de la serie etilénica y un acrilato es uno en el que la olefina es un miembro de la serie etilénica que tiene un contenido carbonoso inferior a 8 átomos de carbono y en el que el acrilato tiene la estructura:
- 20.
- 25.
- 30.



representando R' un grupo alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y representando R'' un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

5. La serie etilénica es como se describe anteriormente.

Respecto al acrilato del copolímero, ésteres típicos incluyen al acrilato metílico, acrilato etílico, acrilato propílico, acrilato n-butílico, acrilato isobutílico, acrilato 2-etilexílico, acrilato laurílico, acrilato exílico, acrilato deciloctílico, metacrilato metílico, metacrilato etílico, metacrilato propílico, metacrilato butílico, metacrilato isobutílico, metacrilato 2-etilexílico, metacrilato laurílico, metacrilato exílico, metacrilato decil-octílico, etc., incluyendo además mezclas de los mismos. Cuando R'' de la estructura del acrilato expuesta anteriormente representa un átomo de hidrógeno, es preferible que R' represente un grupo alquílico conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono, y cuando R'' representan un grupo metílico, es preferible que R' represente un grupo alquílico conteniendo de 4 a 10 átomos de carbono para unas óptimas propiedades a bajas temperaturas. Para ilustrar las variaciones entre los diversos acrilatos, los siguientes resultados sobre golpes mostrados en la tabla IV pueden considerarse típicos para mezclas preparadas empleando el procedimiento y proporciones del ejemplo IX, con la excepción de que el acrilato etílico del copolímero

10.

15.

20.

25.



de dicho ejemplo es sustituido como se indica en la siguiente tabla IV:

TABLA IV

		<u>GOLPES IZOD</u>	
	<u>Acrilato</u>	<u>20°C</u>	<u>0°C</u>
5.	Acrilato etílico	16.6	10.0
	Acrilato- 2-etilhexílico	16.0	14.0
	Metacrilato butílico	2.5	1.5
	Metacrilato octílico	14.0	2.5
10.	El monómero etilénicamente insaturado que se emplea para efectuar la polimerización por injerto comprende por lo menos un 80% en peso de haluro de vinilo y puede incluir hasta un 20% de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con aquel. Así, pueden emplearse como comonómeros haluro de vinilideno, ésteres vinilos de ácidos orgánicos, acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos y otros compuestos orgánicos insaturados.		
15.	Además, son también aplicables polímeros producidos a partir de haluro de vinilo y 2 ó más comonómeros. De los 4 haluros de vinilo, es preferible el cloruro de vinilo.		
20.	El polímero de injerto puede prepararse convenientemente dispersando el copolímero en el monómero de haluro de vinilo y polimerizando luego el monómero. 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 restringe al mismo. La		
25.	polimerización puede llevarse a cabo también por téc-		
30.			



nicas de masa, solución o emulsión.

- Describiendo brevemente el procedimiento de polimerización preferido por suspensión, se cargan agua, agentes suspensores y copolímero en un recipiente a presión agitado. Se sella el recipiente y se evacúa sustancialmente de aire para eliminar prácticamente el oxígeno, después de lo cual se añade monómero de vinilo frío y se agita la resultante mezcla a temperatura comprendidas entre 20 y 100°C, para dispersar el copolímero en el monómero de vinilo.
5. Después de haberse dispersado sustancialmente el copolímero, se enfría la carga a una temperatura de polimerización de 10 a 80°C y más preferiblemente de 45 a 65°C, se añade el iniciador y se deja avanzar la polimerización hasta que la presión desciende por debajo de 60 lpc.
10. El restante monómero es luego ventilado y se recupera la resina por centrifugación y secado. El porcentaje calculado de producción será generalmente superior al 90%
15. La cantidad de agua cargada en el procedimiento se ajusta generalmente de manera que ofrezca una máxima productividad del recipiente, compatible con una baja viscosidad de la suspensión para mantener una adecuada transferencia térmica y almacenamiento
20. Como resultado, la cantidad de agua cargada variará generalmente entre 100 y 250 partes en peso, por 100 partes de monómero total cargado. El iniciador se varía generalmente dentro de unos límites estrechos para obtener un ciclo de polimerización de 16 horas o menos.
25. Una operación de acuerdo con el citado procedimiento
- 30.



- proporcionará una polimerización por injerto en la que las cadenas de haluro de vinilo son químicamente ligadas al tronco del copolímero. Es preferible que el copolímero se disperse en el monómero de haluro de vinilo antes de iniciarse la polimerización. Aunque se halle presente una porción del tronco del copolímero como suspensión muy fina, puede efectuarse todavía el injerto. Generalmente, un periodo de dispersión de 75 minutos aproximadamente es suficiente a 60°C. Si
5. aparecen en el producto final grandes grumos del aspecto del caucho, deberá incrementarse el periodo o temperatura de dispersión.
10. Cuando se polimeriza haluro de vinilo en presencia del copolímero, el resultante producto es una mezcla de (1) cadenas del tronco del copolí-
15. mero con cadenas pendientes de haluro de polivinilo (el polímero de injerto), (2) homopolímero de haluro de polivinilo y (3) una pequeña cantidad de copolímero inalterado. La proporción de material injertado en
20. la mezcla dependerá en general en su mayor parte de la relación entre los materiales iniciales monómeros y copolímeros. Cuando se polimeriza del 60 al 98% en peso de un monómero etilénicamente insaturado en presencia del 40 al 2% en peso de un copolímero de ole-
25. fina:acrilato o un copolímero de etileno y un miembro de la serie etilénica que tenga por lo menos 3 átomos de carbono de acuerdo con la práctica de esta invención, el resultante producto de injerto comprenderá una mezcla de (1) 3 a 70% aproximadamente en peso del
30. polímero de haluro de vinilo químicamente combinado y



5. el copolímero de olefina:acrilato o copolímero de etileno y un miembro de la serie etilénica que tenga por lo menos 3 átomos de carbono (el polímero in jertado), (2) del 97 al 30% aproximadamente en peso de homopolímero de haluro de polivinilo y (3) menos del 15% en peso de copolímero inalterado.

10. El material polímero de injerto obtenido en la práctica de esta invención puede mezclarse también físicamente con otras composiciones polímeras termoplásticas. Una composición particularmente útil para la formación de material de elevada o media resistencia a los golpes, que puede cilindrase o someterse a extrusión a unos ritmos relativamente elevados para dar productos de elevada calidad, es uno en el que del
15. 20 al 100% en peso de la mezcla de injerto formada en la práctica de esta invención se mezcla físicamente con el 80 al 0% en peso de polímeros preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados, tales como homopolímero de haluro de polivinilo, copolímeros de ha-
20. luro de polivinilo, haluro de polivinilideno, metacrilato polimetílico, estireno-acrilonitrilo, metilestireno-acrilonitrilo, metilestireno-estireno-acrilonitrilo, interpómeros de butadieno-acrilonitrilo y similares, incluyéndose mezclas de los mismos. Particularmente
25. preferido es el homopolímero de haluro de polivinilo y más particularmente el homopolímero de cloruro de polivinilo.

30. La proporción de etileno en el copolímero empleado en el aspecto de la presente invención ilustrado en los ejemplos I a VIII oscilará general-



- mente entre el 40 y el 75%, basado en el peso total del copolímero. El copolímero tendrá generalmente un peso molecular medio superior a 20.000. El copolímero puede ser copolimerizado a partir de los monómeros de etileno y el miembro de la serie etilénica que tenga por lo menos 3 átomos de carbono mediante técnicas de polimerización convencionales, tales como los métodos de polimerización de masa solución o emulsión.
- 5.
10. La proporción de olefina en el copolímero empleado en el aspecto de la presente invención ilustrado por los ejemplos 9 a 22 oscilará generalmente entre un 40 y un 87%, basado en el peso total del copolímero. Este tendrá generalmente un índice de fusión inferior a 5,0. El copolímero puede copolimerizarse a partir de los monómeros de una olefina de la serie etilénica y un acrilato por técnicas de polimerización convencionales, tales como métodos de polimerización de masa, solución o emulsión.
- 15.
20. La polimerización puede acelerarse por calor, irradiación y catalizadores de polimerización. Los catalizadores que han resultado ser útiles para la polimerización de suspensión son el peróxido soluble en monómero, peróxido 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de acetil-benzoilo u otros peróxidos asimétricos, hidroperóxido t-butílico, percarbonatos alquilícos, perboratos, compuestos azos y mezclas de ellos. La cantidad y tipo de catalizador variará generalmente, dependiendo del particular procedimiento empleado, actividad del iniciador y cantidad de monómero y
- 25.
- 30.

307253

- 23 -



29 Dic 1944

diluyente. Las polimerizaciones pueden llevarse a cabo también ventajosamente en presencia de reguladores de cadenas, tales como hidrocarburos clorados, alcoholes, aldehidos, etc.

5. Pueden incorporarse en las polimezclas, si se desea, aditivos discretionales, tales como estabilizadores, rellenos, colorantes, auxiliares de elaboración, lubricantes, coplastificadores, etc.

10. Entre los auxiliares de elaboración y coplastificadores a incorporar en las polimezclas figuran, por ejemplo, los polímeros de metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, componentes epoxilos, parafinas cloradas, etc.

15. Los productos de esta invención son mezclas rígidas o semirrígidas útiles para la preparación de láminas rígidas y semirrígidas, tubos y objetos moldeados que posean un equilibrio óptimo entre elevadas resistencias tensil y resistencia a los golpes. En particular, estas mezclas son extremadamente útiles cuando se requieren buenas propiedades a bajas temperaturas. Se caracterizan también por unas buenas propiedades de fluidez a temperaturas de elaboración relativamente bajas, elevado punto de distorsión por calor y excelente resistencia a los productos químicos y disolventes. Estas propiedades hacen a los productos de esta invención excelentes para muchas aplicaciones en exteriores, tales como tejados ondulados y planos, tabiques, etc. El examen de muestras de las composiciones retiradas de una laminadora de rodillos después de unos tiempos de laminación de 5, 10 y 25 minutos, mues-
- 20.
- 25.
- 30.



tra que pueden resistir tiempos de laminación relativamente prolongados sin experimentar degradación térmica. Pueden cilindrarse, moldearse por inyección, someterse a extrusión o trabajarse de otros modos para formar láminas rígidas, tuberías, piezas estructurales, revestimientos de cables, etc. Cuando sea deseable, pueden reformarse, por ejemplo con fibras de amianto.

5.

10.

Es evidente la posibilidad de efectuar muchas variaciones en los productos y procedimientos anteriormente expuestos sin apartarse del espíritu y ámbito de esta invención.

N O T A

15.

20.

25.

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en América, con fecha 30 de diciembre de 1.963, bajo los números 334.617 y 334.653, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA MEZCLA DE POLIMEROS DE INJERTO"; caracterizándose por lo siguiente:

30.

1ª.- Procedimiento de preparación de una mezcla de polímeros de injerto, caracterizándose porque



5. comprende la polimerización de monómero de haluro de vinilo en presencia de un copolímero de olefina:acrilato o un copolímero de etileno y un miembro de la serie etilénica que posea un contenido carbonoso de 3 átomos de carbono por lo menos.
10. 2ª.- Procedimiento de preparación de una mezcla de polímeros de injerto, caracterizado porque comprende las operaciones de (1) dispersar un copolímero de olefina: acrilato, un copolímero de etileno y un miembro de la serie etilénica que posea un contenido carbonoso de 3 átomos de carbono por lo menos, en un haluro de vinilo (2) calentar una cantidad de agua calculada entre 100 y 250 partes en peso por cada 100 partes de monómero, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, en presencia de un agente suspensor y (3) añadir la resultante mezcla de la operación (1) al agua, mientras se mantiene una ausencia sustancial de oxígeno y (4) agitar la resultante mezcla, a una temperatura de 10 a 80° hasta que se complete sustancialmente la polimerización.
15. 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por comprender aproximadamente del 3 al 97% del polímero de haluro de vinilo químicamente combinado.
20. 4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1 o 2, caracterizado, porque el polímero de haluro de vinilo contiene por lo menos un 80% en peso de cloruro de polivinilo y hasta un 20% de otros polímeros, preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados.
25. 30.

