

316 871

PATENTE DE INVENCION

=====

35084/HPS-626.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*



"Procedimiento para la preparación de copolímeros  
por injerto de poliolefina-haluro de vinilo."

---

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

=====

Este invento se refiere en general a polímeros de  
haluro de vinilo; más especialmente, se relaciona con mezclas de  
injerto de haluro de polivinilo-poliolefina.

Los polímeros de cloruro de vinilo no plastificados, son uti  
les para la fabricación de artículos rígidos que precisen buena resistencia



- a la degradación química y a la distorsión térmica. Estos artículos rígidos, sin embargo, acusan a menudo deficiencias en determinadas propiedades físicas tal como la flexibilidad a bajas temperaturas y la resistencia al choque. Este problema no se ha resuelto del todo por la adición de plastificantes, dado que la rigidez y otras muchas propiedades de los polímeros de cloruro de vinilo, se reducen y destruyen ocasionalmente. Determinadas poliolefinas, tales como las preparadas polimerizando elementos de la serie etilénica (hidrocarburos insaturados de la fórmula general  $C_nH_{2n}$  que contienen un doble enlace) son tenaces, flexibles y tienen una buena inercia química y son resistentes a muchos disolventes. El polietileno es uno de los elementos mejor conocidos de ésta serie.
5. Aunque podría parecer que la combinación de cloruro de polivinilo con éstas poliolefinas habría de ser muy ventajosa, los problemas asociados con la mezcla de éstos componentes han restringido en alto grado todos los avances en éste sentido. Por ejemplo, aunque la mezcla mecánica de cloruro de polivinilo y polietileno se ha intentado, la mezcla resultante se ha comprobado que es incompatible, por tender a producirse mezclas carentes de homogeneidad. Además, los copolímeros de injerto de polietileno y cloruro de polivinilo, se han preparado disolviendo el polietileno en distintos disolventes antes de la reacción (ver por ejemplo Patente Norteamericana 2.947,719). El empleo de disolventes, en general indeseable, dado que éstos tienden a reducir la eficacia del injerto y a menoscabar las propiedades físicas del producto. Los intentos para evitar el uso de disolventes mediante el empleo de temperaturas elevadas, han tenido
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

316871



éxito parcial, pero éstos intentos han tendido también a fomentar la descomposición del cloruro de vinilo, durante la polimerización, así como a proporcionar polímeros de peso molecular muy bajo que tienen en general propiedades físicas inferiores a las obtenidas a 60°C ó a temperaturas inferiores.

5.

De acuerdo con éste invento, se ha comprobado que las mezclas mejoradas de copolímeros de injerto, de haluros de polivinilo y poliolefinas de la serie etilénica, pueden prepararse a temperaturas de reacción razonablemente bajas, y sin empleo de disolventes.

10.

Consiguientemente, constituye un objeto principal de éste invento el proporcionar composiciones copolímeras de injerto de haluro de vinilo-poliolefina, dotadas de mejores propiedades físicas.

15.

Constituye otro objeto de éste invento, el proporcionar composiciones polímeras de injerto de haluro de vinilo-poliolefina dotadas de propiedades físicas perfeccionadas, que se ha preparado a bajas temperaturas de reacción y sin empleo de disolventes.

20.

Otro objeto de éste invento es proporcionar métodos y medios para, con ellos, conseguir los objetivos anteriores.

25.

Otros objetos de éste invento resultarán en parte evidentes y en parte aparecerán a continuación.

Cada uno de los objetos anteriores se ha realizado mediante el desarrollo de un nuevo procedimiento en el que las poliolefinas de la serie etilénica, se dividen primero firmemente en partículas diminutas mezclando las poliolefinas con un monómero de haluro de vinilo, y a continua -

30.

27 AGO 1952

- 4 -  
316871



ción copolimerizando la mezcla monómera finamente dividida de poliolefina-haluro de vinilo, para formar un copolímero de injerto de poliolevina-haluro de polivinilo.

- Los polímeros finamente divididos que son útiles en la aplicación práctica de éste invento, son los preparados por polimerización de una olefina de la serie etilénica. La denominación "serie etilénica" tal como se utiliza en éste caso, se destina a incluir hidrocarburos insaturados de la fórmula general  $C_nH_{2n}$  que contienen un doble enlace. Se obtienen resultados óptimos cuando  $n$  está comprendida entre 2 y 8. Mas específicamente, la denominación "serie etilénica" se destina a incluir etileno, propileno, butileno, amileno, hexileno, heptileno, cotileno y sus isómeros.
5. Se ha comprobado que el polietileno es la poliolefina mas útil en la aplicación practica de éste invento. De los distintos grados de polietileno disponibles, se ha comprobado que proporcionan los mejores resultados los que tienen índices de fusión del órden de alrededor de 0,1 a 40, con preferencia del órden de 0,4 a 25, y densidades del órden de 0,91 a 0,93 g/cc.
10. La denominación "haluro de vinilo" se utiloza en ésta Memoria para incluir cloruro de vinilo, bromuro de vinilo ó fluoruro de vinilo, aunque el cloruro de vinilo se ha observado que es el más útil de los monómeros de haluro de vinilo en la aplicación práctica de éste invento. Si se desea, pueden hallarse presentes pequeñas cantidades de otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo acetato de vinilo, butirato de vinilo, estireno, acrilato de metilo, acrilato de butilo, cloruro de alilo, acetato de me
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



talilo, metil vinil cetona, éteres vinílicos de alquilo en los que el radical alquilo contiene de 2 a 12 átomos de carbono, y similares.

- Los ejemplos siguientes se ofrecen para aclarar las nuevas características de éste invento y no han de considerarse limitadoras de éste invento en modo alguno.
- 5.

EJEMPLO 1.

- En un recipiente cerrado susceptible de contener una mezcla a presiones de alrededor de 21 kg/cm<sup>2</sup>, se coloca una mezcla de 100 partes de polietileno granulado, de un índice de 3, medido por el ensayo n<sup>o</sup> D1238-57T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, y una densidad de 0,92 g/cc, con 500 partes de monómero de cloruro de vinilo. La mezcla se calienta durante 1 hora a 95°C, con agitación continua. La mezcla se enfría a unos 60°C y a continuación se añade a un recipiente calentado de reacción, preparado con agitador, junto con 1200 partes en peso de agua, 1,8 partes en peso de hidroxipropil metil celulosa con un punto de gelificación de 65°C ó superior, y una parte en peso de peróxido de laurodilo. La mezcla resultante se agira a unos 55°C durante aproximadamente 10 a 12 horas. Después de éste período, el monómero no reaccionado se deja escapar a la atmósfera, y la resina se filtra y seca.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2.

- Se repite el Ejemplo 1, excepto que se usan 100 partes de polipropileno granulado en lugar del polietileno del Ejemplo 1.
- 25.

EJEMPLO 3.

- Se repitió el ejemplo 1, excepto que se añadieron otras 300 partes de monómero de cloruro de vinilo al reci -
- 30.



piente de reacción calentado, antes de la copólimerización de la mezcla.

EJEMPLO 4.

- Se mezclan íntimamente 100 partes de la resina
5. obtenida en el Ejemplo 1, con 100 partes de cloruro de polivinilo (viscosidad específica 0,4 % en ciclohexanona a 25°C igual a 0,380) 2,5 partes de maleato de estaño dibutilo y 0,5 partes de dilauril mercaptan de estaño dibutilo, estabilizadores, en un molino de rodillo a 165°C. Una comparación
10. de ésta lámina molida con una preparada moliente polietileno con cloruro de polivinilo en la misma relación total, demuestra claramente que la muestra de injerto es más compatible y tenaz.

EJEMPLO 5.

15. Una mezcla de 25 g de polietileno granulado, junto con 400 g de monómero de cloruro de vinilo, se coloca en un recipiente cerrado susceptible de contener la mezcla a presiones de 21 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. La mezcla se calienta a 100°C durante 45 minutos, período en el que la mezcla se
20. agita continuamente. Después de enfriar durante 10 minutos a unos 60°C, la mezcla se coloca en un recipiente de reacción calentado y agitado, que contiene 0,9 g de peróxido de laurilo y 800 g de agua con 1,8 g de metil hidroxipropilcelulosa disueltos en ella. La mezcla resultante se agita a unos 70°C
25. durante 7-8 horas aproximadamente. Después de éste período, el monómero no reaccionado se elimina a la atmósfera, y la resina se filtra y se seca.

30. 200 partes de ésta resina se mezclan con 2,5 partes de maleato de estaño dibutilo y 0,5 partes de dilauril mercaptan dibutílico, estabilizadores, en un molino de rodillos



a 175°C. Partes de la lámina molida tomadas a distintos intervalos de tiempo, se moldean en pedazos de 3,18 mm de espesor y se cortan en muestras para el ensayo. Para fines de comparación se preparan en condiciones análogas

5. muestras de una mezcla de homopolímero de cloruro de polivinilo y poletileno en partes equivalentes. Los resultados del ensayo de acuerdo con la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, son los siguientes:

TABLA I

10.

<u>Propiedad extensible</u>	<u>Mezcla de injerto.</u>	<u>Mezcla movida</u>
Resistencia a la deformación permanente, kg/cm <sup>2</sup> .....	510,4	354,7
% de elongación a la deformación permanente.....	3,91	4,0
15. Módulo de tensión, kg/cm <sup>2</sup> .....	28,120	25,38
Resistencia al fallo, kg/cm <sup>2</sup> ..	450,7	343,8
% de elongación al fallo.....	35	15

EJEMPLO 6 - Una mezcla de injerto se preparó utilizando

20.

el mismo procedimiento indicado en el Ejemplo 1. Con 60 partes de la mezcla de injerto se mezclan 40 partes de resina de cloruro de polivinilo, físicamente, a 165°C. La composición resultante después de molerse durante 15 minutos, acusa buenas propiedades físicas.

25.

EJEMPLO 7 - Se repite el Ejemplo 1, excepto que se cargan 50 partes de acetato de vinilo en el recipiente de reacción, antes de polimerizar la mezcla.

EJEMPLO 8 - Se prepara una mezcla de injerto, utilizando el mismo procedimiento e ingredientes

30.

que se indican en el Ejemplo 7. A esta mezcla se le aco-



5. plan físicamente a 165°C, 70 partes de resina de cloruro de polivinilo (viscosidad específica 0,4 % en ciclohexanona a 25°C, iguala a 0,380) por 30 partes de la mezcla de injerto. La composición resultante, después de molerla durante 15 minutos, es un material tenaz, resistente y rígido.

10. EJEMPLO 9 - La mezcla de injerto se prepara utilizando el mismo procedimiento e ingredientes indicados en el Ejemplo 1. A esta mezcla se mezclan físicamente, a 170°C 60 partes de resina de cloruro de polivinilideno (viscosidad específica 0,4 % en ciclohexanona a 25°C, iguala 0,40) por 40 partes de la mezcla de injerto. La composición resultante, después de molerse durante 15 minutos es un material tenaz, resistente y rígido.

15. EJEMPLO 10.- Se prepara una mezcla de injerto utilizando el mismo procedimiento e ingredientes indicados en el Ejemplo 5. A 40 partes de esta mezcla se le acoplan físicamente, a 160°C 60 partes de una resina de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, 80:15 (viscosidad específica igual a 0,30). Las composiciones resultantes, al cabo de 15 minutos de molienda constituyen un material tenaz, resistente y rígido.

20. EJEMPLO 11 - Una mezcla de 100 partes de polietileno granulado, con un límite de fusión de 3 y una densidad de 0,920 g/cc, junto con 500 partes de monómero de cloruro de vinilo, se coloca en recipiente cerrado susceptible de contener la mezcla a presiones de unos 21 kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla se calienta a continuación a 95°C durante una hora, se enfría a unos 60°C y se introduce en un recipiente de reacción, provisto de agitador, junto con

25.

30.



- 400 partes en peso de agua, 390 partes de monómero de cloro de vinilo y luego se destila, dejando una mezcla de polietileno-cloruro de vinilo presente, en relaciones de alrededor de 100 partes de polietileno para 100 partes de monómero de haluro de vinilo. Se añaden a continuación 0,6 partes en peso de hidroxipropil-metil celulosa de un punto de gelificación de 65°C ó superior, y 0,22 partes en peso de peróxido de lauroilo. La mezcla resultante se agita a unos 55°C, durante alrededor de 10 a 12 horas. Después de este período, el monómero sin reaccionar se deja escapar, y la resina se filtra y se seca.

- La finura y cualidades finales de la poliolefina pulverizada presente en la mezcla de poliolefina-monómero de haluro de vinilo, antes de la copolimerización dependerá de la relación inicial de poliolefina a monómero de haluro de vinilo, de la temperatura a que se calienta la mezcla, del grado de agitación y, hasta cierto punto, del grado especial de la poliolefina empleada. En general se ha comprobado que las relaciones de poliolefina-monómero de haluro de vinilo comprendidas entre 1:2 y 1:20, con relaciones óptimas variando de 1:5 a 1:7 son las más adecuadas para la aplicación práctica de este invento. Sin embargo, empleando un líquido secundario inmiscible, tal como agua, para favorecer la suspensión de los minerales sólidos, pueden usarse relaciones de 1:1 y quizás incluso superiores de poliolefina a monómero de haluro de vinilo. Las temperaturas de pulverización varían en general entre 75°C y 125°C. Para el polietileno, las temperaturas de pulverización comprendidas entre 80°C y 115°C son las más aceptables. Las poliolefinas de bajo peso molecular y den

- 10 316871



5. sidad reducida , requieren generalmente temperaturas del orden de 80 a 90°C, mientras que las poliolefinas de densidad elevada y/o peso molecular alto, precisan en general temperaturas de 100°C ó superiores. Para los mejores resultados, la mezcla ha de mantenerse a estas temperaturas durante alrededor de 30 a 60 minutos. Se ha comprobado también que es muy ventajoso el agitar la mezcla durante el caldeo, aunque el grado de agitación necesario para obtenerlos, resultados óptimos, dependerá de las condiciones especiales y de las proporciones presentes, dentro de los límites antes indicados. El grado de enfriamiento de la mezcla se ha comprobado también que es un factor importante dado que en general, el enfriamiento más rapido tiende a producir menos aglomeración de las partículas finas. Se prefieren, a este respecto, períodos de refrigeración de 10 minutos o inferiores.

20. La cantidad de poliolefina finamente dividida, presente en la mezcla poliolefina-haluro de vinilo, antes de la polimerización, puede variar entre 15 y 75 %, siendo de 5 a 55 % los límites mas preferidos. La relación determinada de poliolefina a monómero de haluro de vinilo puede ajustarse antes de la polimerización, por la adición de monómero de haluro de vinilo, para proporcionar relaciones inferiores poliolefina-haluro de vinilo, o por eliminación de haluro de vinilo para dar lugar a relaciones más elevadas de poliolefina-haluro de vinilo.

25. El tamaño uniforme de las partículas de las poliolefinas finamente divididas, es una ventaja evidente de las técnicas de polimerización de injerto. Las partículas, generalmente en forma de esferas, tendrán tamaños finales
- 30.



del orden de 10 a 200 micrones y, en las condiciones óptimas del tratamiento, tendrán tamaños medios del orden de 10 a 15 micrones.

- En cambio, los polvos de polilefina preparados por los métodos de la técnica anterior, y que en la actualidad se emplean en la polimerización de injerto, acusan grandes diferencias en los tamaños y formas de las partículas. Por ejemplo, las poliolefinas mecánicamente molidas, están en general constituidas por partículas sólidas grandes, irregularmente formadas, con pequeñas superficies relativas.
5. Además, las poliolefinas mecánicamente molidas proporcionan una eficiencia de injerto menor y, por tanto, una compatibilidad más reducida. Algunos métodos de la técnica anterior producen aglomerados voluminosos de partículas muy pequeñas, o partículas grandes que tienen pequeñas extensiones superficiales y a menudo son de coste elevado. Otros métodos de pulverización de la técnica anterior dan lugar a impurezas indeseables. Por ejemplo, la fabricación de polietileno finamente dividido, por polimerización en emulsión, introduce impurezas, en forma de emulsionadores, agentes de superficie activa, etc., que dan resultados de un producto de menor resistencia al agua e inferior resistencia física. Puede observarse fácilmente por tanto que este invento ofrece numerosas ventajas en la fabricación de copolímero de injerto de poliolefinas con haluros de polivinilo.
10. Como se indica en el Ejemplo 7, el acetato de vinilo u otros monómeros etilénicamente insaturados tales como por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato
15. 20. 25.

20. Como se indica en el Ejemplo 7, el acetato de vinilo u otros monómeros etilénicamente insaturados tales como por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato



- ta de butilo, metaacrilato de metilo, etacrilato de etilo, acetato de alilo, cloruro de alilo, formiato de alilo, cloroacetato de vinilo, tricloroacetato de alilo, acetato de metalilo, cloroestireno, dicloroestireno, acroleina,
5. acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacroleina, ácido meta crílico, metil vinil cetona, metil isopropenil cetona, éteres vinil alquílicos, éter metil-alílico, y similares pueden cargarse en proporciones reducidas, por ejemplo hasta el 30 % en peso de la mezcla, en el recipiente de
10. reacción, con la mezcla.

- El cloruro de vinilo, el acetato de vinilo ó cualquiera de los otros monómeros etilénicamente insaturados antes indicados, que han de copolimerizarse con la mezcla poliolefina-haluro de vinilo, puede añadirse inicialmente a la mezcla, añadirse después durante la polimerización, o alimentarse lentamente en el sistema durante la polimerización. Adicionalmente, parte de los monómeros puede retenerse primitivamente y cargarse a medida que la
15. polimerización progresa. Pueden conseguirse resultados satisfactorios tanto en las operaciones en masa como en las
20. continuas. Los productos de reacción se aislan por medios convencionales cuyos detalles dependen de la técnica especial de polimerización empleada.

- Las mezclas de injerto formadas en la aplicación práctica de este invento, pueden mezclarse físicamente con otras composiciones polímeras normalmente incompatibles con las poliolefinas del tipo descrito. Una composición preferida para la formación de materiales rígidos de resistencia elevada o media al impacto susceptibles de extuirse o calandrarse a velocidades relativamente elevadas
- 25.
- 30.



- son aquellos en los que la mezcla de injerto formada en la aplicación práctica de este invento, se mezcla físicamente con homopolímeros de cloruro de polivinilo con adiciones posibles de hasta 20 % en peso de otros polímeros compatibles, para dar lugar a composiciones finales que contengan un total de poliolefina de 3 a 12 %, injertado ó sin injertar. La relación óptima del material de injerto a mezclar con el homopolímero de cloruro de polivinilo, dependerá en alto grado de la cantidad de poliolefina presente en la mezcla del injerto. Cuanto mayor sea el contenido de poliolefina, tanto más suave resultará la composición final. Normalmente, estas composiciones en las que el contenido total de poliolefina, injertada y sin injertar es del orden de 3 a 12 % serán materiales tenaces, resistentes y rígidos adecuados para aplicaciones tales como tubos, perfiles rígidos extruidos, objetos rígidos moldeados por inyección, láminas rígidas calandradas, etc.,. Por otra parte, las mezclas que contienen porcentajes elevados de poliolefinas, injertadas y sin injertar, especialmente del orden de 30 - 50 % de contenido de poliolefina, son ventajosas para aplicaciones tales como las películas no-migratorias, semi-rígidas o flexibles, y artículos de fabricación extruidos o moldeados, semi-rígidos o flexibles. La Tabla 2 indica los resultados composiciones susceptibles de obtenerse en la mezcla de injerto, variando la relación de poliolefina, por ejemplo polietileno, a homopolímero de cloruro de polivinilo. Estos resultados se obtuvieron por extracción en Soxhlet de la mezcla de injerto, con azeotropo de tetrahidrofurano-agua (4,3 % de agua) que disolverá selectivamente homopolímero de cloruro de polivi
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

nilo, como antes se describió, seguido por extracción con ciclohexano, un buen disolvente para el polietileno, pero no para la parte de injerto:



5.

TABLA 2

	MATERIALES DE PARTIDA	COMPOSICION DE LA MUESTRA DE INJERTO	
		Relación de polietileno-cloruro de vinilo.	% de polietileno.
10.	30:75	14.1	85.9
	50:55	23.5	76.5

La Tabla siguiente indica el efecto del peso molecular del polietileno sobre la eficiencia de injerto.

15.

Como puede verse fácilmente por la inspección de la Tabla 3 a los índices inferiores, o sea entre 0,4 y 3, se obtienen eficiencias más elevadas de injerto:

TABLA 3

	MATERIAL DE PARTIDA	% DE POLIETILENO	
		% polímero injertado y sin injertar.	% de polietileno sin injertar.
20.	Polietileno (Densidad = 0,92 g/cc, MI = 0,4)....	30	12,9
25.	Polietileno (Densidad = 0,92 g/cc, MI = 3,0)....	30	14,1
	Polietileno (Densidad = 0,92 g/cc, MI = 7,0)....	30	15,6
	Polietileno (Densidad = 0,92 g/cc, MI = 22,0)....	30	16,2

30.

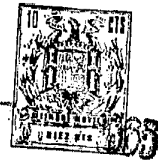
Las propiedades de estos copolímeros de injerto difieren



de las propiedades de una mezcla física de cloruro de poli-  
vinilo con polietileno, especialmente con respecto a la fi-  
gidez, claridad, resistencia tensil, resistencia ~~am~~ a los  
disolventes, punto de distorsión térmica y resistencia quí-  
mica. Una de las principales diferencias entre los copolí-  
meros de injerto de este invento y otros copolímeros de in-  
jerto que tienden a compatibilizar los componentes útiles,  
en mezclas de muchos componentes.

Las condiciones presentes durante la copolimeri-  
zación de injerto, son convencionales. Las temperaturas  
pueden variar de 35 a 75°C hasta que la polimerización sea  
prácticamente completa. La cantidad de agua, agentes de  
suspensión y catalizadores puede variar entre los límites  
generalmente asociados con sistemas de polimerización en  
suspensión.

La polimerización puede acelerarse mediante ca-  
lor, irradiación y catalizadores de polimerización. Los  
catalizadores que han demostrado ser útiles son los peróxi-  
dos orgánicos solubles en el monómero, por ejemplo peróxi-  
do de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-di-  
clorobenzoilo, peróxido de acetyl benzoilo, peróxido-priv-  
to de t-butilo, peróxido de acetyl ciclohexil sulfonilo,  
ú otros peróxidos no-simétricos, percarbonatos alquílicos,  
tales como peróxi-carbonato de isopropilo, perborato, com-  
puestos azoicos tales como azo-di (isobutironitrilo, y mez-  
clas de los mismos. La cantidad de catalizador generalmen-  
te variará de acuerdo con la actividad del iniciador, y con  
la cantidad de monómero y disolvente, si existe. A este  
respecto, pueden también emplearse ventajosamente favorece-  
dores de la polimerización tales como modificadores del pe



so molecular, disolventes, agente de suspensión, modifica-  
dores de la porosidad de las partículas, estabilizadores  
términos no-inhibidores, emulsificantes, moderadores, acti-  
vadores del catalizador, tales como agentes de reducción,  
5. plastificantes carentes de interferencia, cargas, pigmentos,  
etc.

Los productos de este invento son mezclas rí-  
gidas o semi-rígidas útiles para preparar planchas rígidas  
y semi-rígidas, tubos y objetos moldeados de las mismas  
10. condiciones y con una resistencia óptima a los choques y a  
la tracción. Se caracterizan también por poseer buenas pro-  
piedades de fluencia a temperaturas de tratamiento relati-  
vamente bajas elevado punto de distorsión térmica, y exce-  
lentes resistencias químicas y a los disolventes. Estas  
15. últimas propiedades así como su elevada resistencia a la  
radiación ultra-violeta hace que los productos de este in-  
vento sean excelentes para muchas aplicaciones a la intem-  
perie, tales como para materiales ondulados y planos para  
tejado, revestimiento de paredes, etc. El exámen de las  
20. muestras de las composiciones retiradas de un molino de ro-  
dillos después de períodos de molidura de 5, 10 y 25 mi-  
nutos indica que pueden soportar períodos de molienda rela-  
tivamente prolongados, sin experimentar la degradación tér-  
mica o sea, la decoloración. Pueden calandrarse, mol-  
25. dearse por inyección, extruirse o fabricarse de otro modo  
para formar láminas, tubos, elementos estructurales, reves-  
timientos de alambres, etc., rígidos. Cuando convenga,  
pueden reforzarse, por ejemplo con fibras de amianto.

Es evidente que en los productos y procedimien-  
30. tos indicados anteriormente pueden introducirse distintas

variaciones sin separarse del espíritu y alcance de este invento.

N O T A

27 AGO 1964



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
10. de Patente presentada en Norteamérica, num<sup>o</sup> Ser 392.641 del 27 de agosto de 1964, 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 Invención por
15. 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la preparación de copolímeros por injerto de poliolefina-haluro de vinilo"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Procedimiento para la preparación de copolímeros por injerto de poliolefina-haluro de vinilo, caracterizado porque comprende el poner en contacto una poliolefina de la serie etilénica, con un monómero de haluro de vinilo; el calentar la mezcla resultante; el enfriar esta mezcla, y luego el polimerizar el monómero de haluro de vinilo en presencia de la mencionada poliolefina, para formar un copolímero de injerto.
25. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha poliolefina es polietileno de una densidad comprendida entre 0,91 y 0,93 g/cc, y un peso molecular comprendido entre 25000 y 500.000.
30. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1,



en el que dicho haluro de vinilo es cloruro de vinilo.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la mezcla polietileno-haluro de vinilo se calienta a una temperatura de entre 80°C y 115°C, antes de la polimerización.

5.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el polietileno está presente en forma de partículas de un tamaño medio comprendido entre 10 y 50 micrones después de enfriar y antes de polimerizar.

10.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliolefina y el monómero de haluro de vinilo citados, se hallan presentes en relaciones de entre 1:2 y 1:20, respectivamente; realizándose la reacción en presencia de agua, un agente de suspensión y un iniciador.

15.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se incluye en la reacción monómero de haluro de vinilo adicional a la mezcla enfriada, antes de la polimerización.

20.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que se separa de la mezcla monómero de haluro de vinilo, antes de la polimerización, suficiente para dejar presente una mezcla poliolefina-haluro de vinilo en relaciones de alrededor de 100 partes de poliolefina por 110 partes de monómero de haluro de vinilo.

25.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que el monómero de haluro de vinilo contiene una pequeña cantidad de por lo menos otro material monómero que es copolimerizable con aquél.

30

10.- Procedimiento, según la reivindicación 7,

que incluye la etapa de añadir monómero de acetato de vinilo a la mezcla citada de haluro de vinilo-poliiolefina, antes de la polimerización.

5. 11.- "Procedimiento para la preparación de copolímeros por injerto de poliolefina-haluro de vinilo"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 AGO. 1965

Madrid,

MONSANTO COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO

27 A

