

317012

27A



P - 30.072

A-85452 -
U.S. 394.071 ICB (AMS)

317012

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 1 de Septiembre de 1.965, con el núm. 317.012
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UN MODIFICADOR DE POLIVINILO"

=====

Este invento se refiere a productos polímeros termoplásticos y sólidos que resultan de la polimerización de esteres de alcohol inferior de los ácidos acrílico y metacrílico. Este se refiere también a materiales de alta resistencia al impacto o resiliencia que resultan de mezclas de tales productos con otros materiales polímeros, particularmente polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo. Los copolímeros que se utilizan en tales mezclas comprenden característicamente al menos 80% en peso de un polihaluro de vinilo con hasta 20% en peso de otro compuesto de monovinilideno copoli-

5

10

317012



merizable con él, tal como acetato de vinilo, metacrilato de metilo, estireno o similar.

5 Se han conocido polímeros de metacrilato-acrilato que hacen posibles considerables mejoras sobre el material termoplástico de polivinilo modificado o no modificado de la técnica anterior. Uno de los progresos más importantes han sido las propiedades de fluidez ampliamente mejoradas de las mezclas que se utilizan para formar productos por moldeo bajo presión y temperaturas elevadas, tal como por moldeo por inyección. Anteriormente se han encontrado considerables dificultades por la incapacidad de hacer que algunas composiciones termoplásticas fluyan apropiadamente de manera que llenen todo el moldeo en el que se preparan determinados productos finales.

10 Para superar estas dificultades, el recurso normal ha sido aumentar la presión y/o aumentar la temperatura bajo las que tiene lugar el moldeo por inyección. Sin embargo, existen diversos problemas cuando se recurre a alguno de estos medios; uno de ellos es que hay un límite para la cantidad de presión que se puede aplicar y, así, es un factor de las máquinas empleadas; otro de ellos es que cuando las temperaturas resultan demasiado altas esto está unido con una descomposición u otros efectos adversos sobre el producto plástico.

25 Las composiciones de policloruro de vinilo no modificado tienen dos limitaciones inherentes. Una de ellas está en sus propiedades de fluidez relativamente pobres a temperaturas que contribuyen a una fluidez adecuada en plásticos basados en el poliestireno, polimetacrilato de metilo, polietileno, etc. Otra de ellas es la inestabilidad térmica del

317012



5 polícloruro de vinilo a la alta temperatura de la que se
podría esperar que produjera una buena fluidez libre, de ma-
nera que se debe recurrir a presiones cada vez más altas.
Puede ser necesario construir máquinas relativamente enormes
para que sean capaces de desarrollar suficiente presión para
moldear el plástico en una configuración final deseada. Esto
evidentemente es indeseable. Igual que para los aumentos de
temperatura, aparte de la ineficacia que resulta de la nece-
sidad de desarrollar las más altas exigencias de energía y
10 la maquinaria para contenerla, el hecho de recurrir a tales
condiciones conduce invariablemente a un producto final cuyo
acabado superficial es bastante pobre. Incluso más fácil es
la posibilidad de que el mayor calor origine un aspecto que-
mado o chamuscado en el producto final.

15 Los polímeros de metacrilato-acrilato no reticula-
dos de la técnica anterior, cuando se mezclaban con políclo-
ruro de vinilo, habían hecho posible el moldeo por inyección
de modelos muy difíciles con mayor facilidad que la que era
previamente posible con mezclas de polícloruro de vinilo. Es-
20 to ha hecho posible evitar tener que recurrir a las excesivas
presiones y temperaturas que afectan tan perjudicialmente al
producto final de plástico, y con ello se ha hecho posible
el moldeo de formar de plástico que hasta ahora han desafiado
a las técnicas de moldeo por inyección.

25 Las mezclas de materiales copolímeros con los mate-
riales polímeros a modificar pueden ser preparadas por mez-
clado, por ejemplo por medio de un molino de rodillos, de un
mezclador Banbury o una prensa de extrusión. Si se desea,
las diversas mezclas pueden ser granuladas antes de su utili-
30 zación en ulteriores operaciones de configuración. Hasta aho-



ra, en la mezcla de productos polímeros con policloruro de vinilo y similares para preparar materiales resistentes al impacto, la técnica ha recurrido a polímeros que contienen caucho o materiales cauchoides tales como polímeros o copolímeros de butadieno. Una de las desventajas de la utilización de tales materiales ha sido el hecho de que éstos tendían hacia una degradación oxidante y a una inestabilidad a la luz, resultando decolorados al ser expuestos a la luz. Tales desventajas eran debidas al hecho de que los materiales eran compuestos grandemente insaturados.

La idea amplia de utilizar monómeros reticuladores en la preparación de modificadores de policloruro del tipo de acrilato de alcohol ha sido conocida por la técnica anterior, por ejemplo por la patente USA 3.041.309. El presente invento, sin embargo, en virtud de determinados iniciadores, emulsificadores y otros factores de síntesis específicos, ha proporcionado una estabilidad térmica hasta ahora inalcanzable en las mezclas con policloruro de vinilo.

De acuerdo con el presente invento se crea una resina de polivinilo modificada con un modificador polímero compuesto de copolímeros de acrilato/metacrilato, caracterizado por el hecho de que el modificador comprende de 40 a 95 partes en peso de un polímero cauchoide previamente formado de ester de acrilato de C_2 a C_8 , con 0,1 a 5% de un monómero reticulador y que tiene una temperatura vítrea por debajo de $0^{\circ}C$, con 60 a 25 partes en peso de un copolímero duro de un metacrilato de alcohol C_1 a C_4 con una temperatura vítrea de al menos $20^{\circ}C$, y formado por polimerización en emulsión en presencia del polímero cauchoide.

Se crea también un procedimiento para preparar un

317012

18



modificador de polivinilo para polímeros, por copolimeriza-
ción de metacrilatos en emulsión en presencia de monomeros
reticuladores caracterizado por el hecho de que un metacri-
lato de alcoholato C_1 a C_4 es polimerizado en emulsión en pre-
5 presencia de entre 0,5 y 1% de un emulsificador, basado sobre
el peso total de los monomeros, estando la cantidad de emul-
sificadores por debajo de la concentración crítica de mije-
la para el emulsificador y el polimero especificos y en pre-
10 sencia de un latex previamente formado que ha sido formado
por copolimerización con un sistema iniciador redox que tie-
ne un agente oxidante insoluble en agua, un acrilato de álco-
hilo de C_2 a C_8 , y entre 0,1 y 5% en peso de latex polimero
de un monomero reticulador.

Los modificadores polimeros formados por el pre-
15 sente invento no tienen una concentración sustancial de pun-
tos de insaturación. Por ello poseen una resistencia mucho
mayor a la oxidación y son considerablemente más estables a
la luz, al mismo tiempo que hacen posible propiedades de re-
sistencia al impacto significativamente mejoradas cuando son
20 mezclados con policloruro de vinilo. Más aún, la resistencia
al impacto es retenida a lo largo del periodo de vida esen-
cial del producto final.

Decisivo para el éxito del presente invento es el
hecho de que los polímeros de acrilato de alcoholato, metacri-
25 lato de alcoholato y el monómero reticulador se forman a base
de determinados porcentajes prescritos de cada uno de ellos.
Solamente cuando están formulados de esta manera apropiada-
mente, son capaces estos polimeros de crear una resistencia
al impacto tremendamente aumentada cuando son mezclados con
30 policloruro de vinilo, tal como se demostrará más adelante.



La principal ventaja inesperada del presente invento sobre dicha técnica anterior es que la reticulación en el nuevo producto permite una mezcla mucho más fácil de los componentes antes de que se fabrique la mezcla final. Esto será ilustrado más adelante en los ejemplos. El mezclado más fácil está demostrado por una fluidez mucho más fácil en los molinos de rodillos y también por un margen más extenso de tiempos y condiciones de mezclado para alcanzar la intimidad de mezcla deseada, precisa para unas propiedades óptimas. Los polimeros reticulados alcanzan más fácilmente el nivel de mezcla deseado y las propiedades no son perjudicadas por un mezclado excesivo inadvertido.

Otra ventaja inesperada del presente invento sobre la técnica anterior tiene relación con la utilización de lubricantes. En sistemas no reticulados, para alcanzar un buen rendimiento contra el impacto a base de productos preparados con tiempos de elaboración variables, es necesaria la utilización de lubricantes incompatibles especiales. Ejemplos de tales lubricantes son los estearatos metálicos (de sodio, calcio, aluminio, bario y cadmio) y otras sales de ácidos grasos. En el caso de sistemas reticulados, no es en absoluto necesario utilizar dichos lubricantes especiales para obtener buenas condiciones de elaboración, aunque generalmente puede ser preferible obrar de esta menra. Cualquiera de los lubricantes convencionales utilizados para elaborar policloruro de vinilo será útil con los sistemas reticulados del presente invento.

La primera operación, al preparar los nuevos productos polimeros de este invento consiste en formar un polimero cauchoide copolimerizando en emulsión un ester de alcohol

317012

18



inferior de ácido acrílico y una pequeña cantidad de un monomero reticulador tal como uno escogido entre los ésteres de diacrilato o dimetacrilato de un alcohol polifuncional. Esta copolimerización tiene lugar con la ayuda de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0% de un emulsificador apropiado para formar un latex de ester acrílico. Entonces, en la presencia de este latex previamente formado, se polimeriza un ester de alcohol inferior del ácido metacrílico para producir un polimero segundo o duro, bajo condiciones tales que no se forman esencialmente nuevas partículas.

El grupo alcohol en el ester de alcohol inferior del ácido acrílico tiene generalmente un valor de C_2 a C_8 . El grupo alcohol puede ser una cadena recta o ramificada, con la exigencia secundaria de que la temperatura de transición vítrea del polimero primero o cauchoido, el latex del ester acrílico, debe ser de $0^{\circ}C$ o menor. El ester debe estar formado por ácido acrílico para comunicar las propiedades mejoradas del presente invento. Cuando se forma a partir del ácido metacrílico, por ejemplo, el invento no dará un resultado satisfactorio ya que los productos polimeros finales tienen una resistencia al impacto muy pequeña.

El grupo alcohol en el ester de alcohol inferior del ácido metacrílico tiene generalmente un valor de C_1 a C_4 . Este ester debe estar formado a partir del ácido metacrílico; si está formado a partir del ácido acrílico los productos polimeros finales serán insatisfactorios. El grupo en este polimero segundo o duro puede ser una cadena recta o ramificada, pero una exigencia secundaria es que el polimero debe tener una temperatura vítrea de $20^{\circ}C$ o superior.

Al polimerizar el polimero duro en la presencia del

317012 18



5 latex previamente formado, es esencial que se eviten nuevas partículas tal como ocurriría si el ester se polimerizarse por si mismo. Esto se puede impedir manteniendo un suministro insuficiente del emulsificador presente en la fase de polimero segundo o duro. Si se añade algun emulsificador, la cantidad no debe de exceder de la requerida para alcanzar la concentración crítica de micela. A dichos bajos niveles de emulsificador, cuyos niveles se deben determinar para cada emulsificador utilizado, la cantidad total de emulsificador es concentrada sobre las partículas previamente formadas y nada está disponible para formar nuevas partículas. Así, el poli (metacrilato de metilo) polimerizado formará polímeros en la presencia íntima del poliacrilato previamente formado.

15 Al formar los productos del presente invento, la primera etapa del polimero heterogeneo deberá estar compuesta de un polimero de un acrilato de alcohol inferior, es decir de un alcohol que contenga entre 2 y 8 átomos de carbono. Se puede utilizar hasta un 20% de un segundo monomero de monovinilideno copolimerizable con él, teniendo el segundo monomero un unico grupo vinilideno ($\text{CH}_2=\text{C} \lt;$) como el único grupo reactivo polimerizable, tal como los esteres de alcohol del ácido metacrilico, los ácidos y los nitrilos acrilicos y metacrilicos, haluros de vinilo, esteres de vinilo, estireno, vinil-tolueno, y similares. Son solamente apropiados los monomeros que cuando son polimerizados, producen un polimero con una temperatura vítrea por debajo de 0°C y los preferidos son el acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Particularmente preferido, a causa de que el heteropolimero resultante comunica buena resistencia



al impacto en las mezclas con policloruro de vinilo a temperaturas de 0°C e inferiores, es el acrilato de butilo.

5 El nivel del monomero reticulador, que está incluido en el polimero de acrilato de alcohol, es decisivo para el resultado afortunado del presente invento; se requiere un mínimo de 0,1% del polimero de acrilato, pero excesos por encima de 5,0% aproximadamente producirán productos insatisfactorios. Reticuladores apropiados incluyen divinil benceno, esterés de divinilo de ácidos di- o tri-básicos (tales como adipato de divinilo), esterés de dialilo de ácidos polifuncionales (ftalato de dialilo), éteres de divinilo de alcoholes polivalentes (divinil eter de etilenglicol), y esterés di- y tri-metacrílicos y acrílicos de alcoholes polivalentes. Particularmente preferidos son los esterés di- y tri-metacrílicos y acrílicos de alcoholes polivalentes, comercialmente disponibles, ya que se copolimerizan bien con los esterés acrílicos y comunican mejor estabilidad térmica a la mezcla final. Ejemplos de esto son el dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, y los correspondientes esterés acrílicos.

10

15

20

Utilizando técnicas convencionales de polimerización en emulsión, el monomero de acrilato y el reticulador son polimerizados en presencia de un bajo nivel de emulsificador, siendo esto un factor para comunicar mejor estabilidad térmica al material final. Se pueden utilizar una variedad de emulsificadores comunes, útiles en la polimerización de esterés acrílicos, tales como alcoholbencenosulfonatos, alcoholfenoxipolietileno sulfonatos, laurilsulfato de sodio, etc. En general, los emulsificadores deberán ser compuestos que con-

25

30

317012

18



tengan grupos hidrocarbonados de 8 a 22 átomos de carbono
unidos con grupos solubilizadores altamente polares tales
como grupos de carboxilato de metal alcalino y de amonio,
grupos semiester de sulfato, grupos sulfonatos, grupos de es-
ter parcial de fosfato y similares. Es esencial para la
práctica afortunada del invento que el nivel de emulsifica-
dor se mantenga en 1% o menos, basado sobre el peso final de
ambos monómeros cargados.

El medio de polimerización contendrá un iniciador
de polimerización generador de radicales libres, insoluble
en agua y soluble en aceite apropiado, que es activado bien
térmicamente bien por una reacción de oxidación-reducción
(o redox). Los iniciadores preferidos son aquellos que son
el resultado de reacciones redox, ya que permiten una rápida
polimerización a bajas temperaturas de reacción. Son esen-
ciales los iniciadores insolubles en agua, ya que los mate-
riales solubles en agua originan problemas en la estabilidad
térmica del producto final. Ejemplos de iniciadores apropia-
dos son combinaciones tales como hidroperóxido de cumeno-
metabisulfito de sodio, hidroperóxido de diisopropilbenceno-
formaldehído sulfoxilato de sodio, peracetato de butilo ter-
ciario-hidrosulfito de sodio, hidroperóxido de cumeno-formal-
dehído sulfoxilato de sodio, etc.

El tamaño de partículas (radio) del latex inicial
puede guardar gran relación con la naturaleza del producto
obtenido. Para sistemas basados sobre el poli (acrilato de
etilo), el tamaño de partículas del latex no deberá ser me-
nor que aproximadamente 600 angstroms (A) y no más de apro-
ximadamente 1200 A. Sin embargo, para sistemas de poli(acri-
lato de butilo), el latex inicial puede oscilar entre 400 y

317012

18



2000 A. El control del tamaño de partículas se efectúa por control exacto sobre la cantidad del iniciador y emulsificador empleados y sobre el método de añadir el iniciador.

5 El ester de metacrilato empleado en la polimerización de segunda etapa deberá ser también un ester de alcohol inferior (C_1 a C_4), éste del ácido metacrílico. Opcionalmente, se puede utilizar una mezcla de monómeros que contenga al menos 80% de dicho metacrilato de alcohol C_1 a C_4 con otros monómeros copolimerizables con él y que tengan un único grupo vinilideno como único grupo reactivo polimerizable, 10 siendo ejemplos de éstos los acrilatos de alcohol, los ácidos y nitrilos acrílicos y metacrilisoc, haluros de vinilo, esteres de vinilo, estireno, viniltolueno y similares. Son preferidos aquellos esteres de alcohol inferior que producen 15 polímeros del más alto punto de reblandecimiento, de manera que no disminuyan el punto de reblandecimiento de la mezcla total. Estos incluyen metacrilatos de metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario. Particularmente preferido es el metacrilato de metilo.

20 Es imprescindible que la polimerización del segundo monómero en un sistema en emulsión se lleve a cabo de manera que no se formen nuevas partículas. Las mezclas de un latex de poliacrilato reticulado con un latex de poli(metacrilato de metilo) no funcionan como lo hacen las enseñanzas del presente invento. Para evitar la formación de nuevas partículas, 25 es necesario que no se añada nueva cantidad de emulsificador, o si se necesita para impedir la formación de goma, que la cantidad añadida no sobrepase la cantidad necesitada para alcanzar la concentración crítica de micela. A estos bajos niveles de emulsificador, que se deben determinar para cada 30

emulsificador utilizado, todo el emulsificador está sobre las partículas previamente formadas y nada está disponible para formar nuevas partículas. Así, el metacrilato en polimerización formará polímeros en la presencia íntima del polímero de acrilato previamente formado.

La relación entre la fase dura (polimetacrilato) y la fase blanda (poliacrilato) está dentro del margen de 25/60 partes en peso del primero a 75/40 partes en peso del último.

Las mezclas con policloruro de vinilo, y similares, se pueden llevar a cabo sobre una amasadora de rodillos. Las condiciones de trabajo convenientes y acostumbradas son aproximadamente de 176,5°C y entre 5 y 15 minutos de tiempo. Se pueden emplear técnicas de mezclado en seco, por ejemplo con un dispositivo mecánico mezclador-amasador. Las mezclas en polvo, si se desea, pueden ser elaboradas en equipos comerciales de extrusión o de moldeo por inyección. Las mezclas amasadoras pueden ser moldeadas por compresión, siendo una temperatura conveniente de 176,5°C a 126 kg/cm². El moldeo por inyección puede tener lugar bajo una variedad de condiciones, dependiendo primordialmente del peso molecular del policloruro de vinilo y del equipo empleado para este fin.

Se incorporan frecuentemente en las mezclas determinados coadyuvantes de tratamiento, estabilizadores, etc. Los estabilizadores que sirven para evitar la descomposición del policloruro de vinilo, son de diversos tipos diferentes. Algunos ayudan a estabilizar contra las deformaciones causadas por el calor, algunos contra la luz ultravioleta, etc. Característicamente, tales estabilizadores están basados en compuestos de estaño, bario o cadmio, tal como se verá en los

317012



ejemplos siguientes:

El copolímero de acrilato-metacrilato es mezclado en cantidades que oscilan entre 5 y 40 partes en peso, con 95 a 60 partes en peso del polihaluro de vinilo o material equivalente. Las cantidades de tales nuevos productos polímeros que son mezclados con los materiales de polihaluro de vinilo dependerán de la naturaleza de la estructura o esqueleto pre-polímero de tales compuestos así como de la naturaleza de las propiedades a alcanzar en la mezcla final. Por ejemplo, cuando el producto es un acrilato con dos átomos de carbono en el grupo alcohol, una óptima resistencia al impacto del producto puede requerir la utilización en la mezcla de una cantidad del orden de 15 a 45% en peso, mientras que cuando el acrilato es uno cuyo grupo alcohol contiene 8 átomos de carbono, el desarrollo de una óptima resistencia al impacto puede requerir cantidades del orden de 5 a 25% en peso.

Las composiciones mezcladas son tenaces, rígidas, termoplásticas, materiales químicamente resistentes con alta resistencia al impacto y altas temperaturas de deformación por calor. Son particularmente útiles para formar tubería plástica y productos extruídos de naturaleza similar, así como para formar otros productos plásticos por ejemplo por moldeo, calandrado, y similares.

El invento antes descrito, y una comparación de algunas de sus características con las de la técnica anterior, está ilustrado por los siguientes ejemplos.

317012



EJEMPLO 1:

Preparación de modificadores polimeros de poli-
cloruro de vinilo con diversos esteres de ácido acrílico
5 metacrilico y cantidades y clases variables de reticulado-
res.

En un recipiente de reacción apropiado se cargan
400 partes de agua desbionizada, 10 partes de una solución
10 al 10% en peso de lauril sulfato de sodio, y 0,1 partes de
ácido acetico glacial. La mezcla es agitada y a ella se añaden
100 partes de acrilato de etilo. La mezcla es purgada
con nitrógeno durante 30 minutos, se añaden 0,17 partes de
hidroperoxido de diisopropilbenceno, y la mezcla es calenta-
15 da a 40°C. A la mezcla se añade una solución acuosa diluída
de formaldehido sulfoxilato de sodio; se añade un total de
0,002 partes del sulfoxilato a intervalos de 3 minutos hasta
que se observa la polimerización por la exotermicidad. Se-
guidamente se deja proseguir la reacción durante al menos
20 una hora después que se ha observado la exotermicidad ini-
cial. Seguidamente se eleva la temperatura de la reacción a
80-85°C, y se añade una mezcla de metacrilato de metilo
(100 partes) y mercaptano dodecilico terciario (0,25 partes)
en un período de una hora, durante cuyo tiempo se mantiene
25 la temperatura de la reacción en 80-85°C. La mezcla es ca-
lentada durante una media hora más, es enfriada a la tempera-
tura ambiente, y el polímero es aislado por secado por pul-
verización. El producto de esta reacción es identificado
como mezcla I-A. Se repite el mismo ejemplo, excepto que se
30 añade, al acrilato de etilo, dimetacrilato de 1,3-butilengli

317012



col en las cantidades variables que siguen: 0,125, 1,0 , y 5,0% del total de monomeros utilizados. Por razones de conveniencia de referencia en lo que sigue, los productos de estas reacciones son identificados correspondientemente como muestras I-B, I-C, I-D e I-E.

De manera similar, se repiten las polimerizaciones reemplazando el acrilato de etilo. Un peso equivalente de acrilato de 2-etilhexilo sustituye al acrilato de etilo, y se utiliza 0,5% de dimetacrilato de butileno, prosiguiendo la polimerización igual que cuando se emplea acrilato de etilo para producir un interpolimero que es aislable por secado por pulverización. En otro experimento se sustituye el acrilato de metilo; en un diferente experimento se utiliza acrilato de propilo; en otro experimento más se emplea acrilato de sec-butilo; en un experimento más es el acrilato de n-octilo el sustitutivo del acrilato de etilo. En otros experimentos más se utilizan copolimeros de acrilato de etilo o de los diversos sustitutos sugeridos de éste, en lugar de los monomeros propiamente dichos.

Similarmente, en los mismos u otros experimentos, el metacrilato de metilo es reemplazado por metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo o metacrilato de i-butilo. Similarmente, en los mismos u otros experimentos, se sustituye el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol por diversos monomeros reticuladores tales como dimetacrilato de etilenglico, diacrilato de etilenglicol, divinilbenceno, o ftalato de dialilo.

EJEMPLO 2:Comparación de los modificadores con y sin reticulador.

5 Cada uno de los modificadores para policloruro de vinilo, preparados en el ejemplo 1 anterior, es mezclado como sigue. 30 partes del modificador a base de acrilato de etilo, 70 partes de un policloruro de vinilo de bajo peso molecular, 3 partes de estearato de aluminio y 2 partes de un estabilizador de estaño, son mezcladas y amasadas juntamente a 176,5°C, con una separación de rodillo de 1 mm durante diversos tiempos de amasado que oscilan entre 3 y 20 minutos. Seguidamente el material amasado es moldeado por compresión en muestras de ensayo apropiadas, y se miden las resistencias al impacto Izod con entalla a la temperatura ambiente. Se observan mejoras en la resistencia al impacto incluso cuando se utiliza solo 0,125% de monomero reticulador. Cuando se aumenta el nivel de reticulador a 0,5 o 1,0%, dependiendo del sistema, la mejora en la resistencia al impacto oscila entre buena hasta un grado verdaderamente asombrosamente alto de excelencia. Al mismo tiempo, se han de observar valores más concordantes como función del tiempo de amasado.

25 En otro experimento, un modificador basado sobre un interpolimero que contiene acrilato de 2-etilhexilo es mezclado con la misma formulación (es decir 30 partes de modificador, 70 partes de policloruro de vinilo, 3 partes de estearato de aluminio y 2 partes de estabilizador de estaño) y se amasa durante 10 minutos. Las resistencias al impacto resultantes son 0,054 kilogrametros/milimetro de entalla.

317012

18 D



5 En otro experimento mas, el material amasado es moldeado por inyección en probetas de ensayo apropiadas, y se miden las resistencias al impacto Izod con entalla a la temperatura ambiente. Se observan mejoras en las resistencias al impacto que son comparables con las de las probetas obtenidas por técnicas de moldeo por compresión.

EJEMPLO 3:

10 Efecto de los reticuladores sobre el margen de la concentración de modificador.

15 Se preparan mezclas, como en el ejemplo 2, amasando durante 7 minutos mezclas que contienen X partes de los modificadores identificados como muestras I-A e I-D, respectivamente, en el ejemplo 1, 100 veces X partes de un policloruro de vinilo de bajo peso molecular y 3 partes de estearato de aluminio. Las muestras son moldeadas por inyección en barras de ensayo en las que se tallan entalladuras de ensayo y son sometidas entonces a los ensayos de resistencia al impacto Izod con entalla. Los resultados representados en la tabla I muestran que las mezclas que contienen el modificador con reticulador son menos críticas en la relación de modificador a policloruro de vinilo que se ha de utilizar, siendo al mismo tiempo de mayor rendimiento.

25

317012

18



TABLA I

Modi- fica- dor	5% de dime- tacrilato de butileno	Resistencia al impacto Izod con entalla- en función de la concentración de modifi- cador. X = % de concentración de modificador				
		10	15	20	25	30
I-A	0	0,0105	0,02	0,074	0,102	0,036
I-D	1	0,0195	0,02	0,113	0,125	0,108

EJEMPLO 4:

Preparación de modificadores polímeros de policlo-
ruro de vinilo con diversos esteres de los ácidos y metacri-
lico, cantidades variables de agente reticulador, y clases y
cantidades variables de modificadores.

En un recipiente de reacción apropiado se cargan
2920 partes de agua desionizada, 720 partes de acrilato de
n-butilo, 72 partes de una solución acuosa al 10% de lauril
sulfato de sodio, 7,2 partes de dimetacrilato de 1,3-butile-
no, 0,7 partes de ácido acético glacial y 1,21 partes de hi-
droperoxido de diisopropilbenceno. La temperatura es aumen-
tada a 40°C y la mezcla es purgada con nitrógeno debajo de la
superficie de reacción durante 45 minutos. Se comienza a agi-
tar y se lleva a cabo la adición a incrementos de una solución

31701218 D



de 0,33 partes de formaldehido sulfoxilato de sodio en 25 partes de agua, hasta que comienza la polimerización, tal como se observa por una exotermicidad. Después de al menos 90 minutos, la solución es ajustada a 40°C al tiempo que se añaden 720 partes de metacrilato de metilo y 0,36 partes de hidropoxido de diisopropilbenceno. Después de nueva purga con nitrógeno durante 15 minutos, se añade una solución de 0,072 partes de formaldehido sulfoxilato de sodio en 5 partes de agua, y la mezcla es polimerizada durante al menos una hora antes del aislamiento, que se efectúa de forma conveniente por secado por pulverización. Esta muestra es la IV-D en la tabla II siguiente.

De manera similar, se repiten las polimerizaciones con cantidades variables del dimetacrilato de butileno. Los resultados se representan en la tabla II.

TABLA II

<u>Muestra</u>	<u>IV-A</u>	<u>IV-B</u>	<u>IV-C</u>	<u>IV-D</u>	<u>IV-E</u>	<u>IV-F</u>
% de dimetacrilato de butileno	0.00	0.1	0.25	0.50	1.5	5.0

317012



Similarmente, el lauril sulfato de sodio puede ser sustituido por un sulfonato de un producto de adición de oxido de etileno (3 unidades)-alcoholbenceno o una sal de sodio de alcohol benceno sulfonato.

5 La misma formulación arriba mostrada se utiliza para preparar las muestras IVG, IVH y IVJ, excepto que el emulsificador se cambia como sigue:

IV -A = 72 partes de una solución al 10% de lauril sulfato de sodio

10 IV -G = 36 partes de una solución acuosa al 10% de lauril sulfato de sodio

IV -H = 7,2 partes de un alcohol benceno sulfonato solido

IV -J = 3,6 partes de un alcohol benceno sulfonato solido.

15 El comportamiento de polimerización en los cuatro casos es similar. Cuando se evalúan en mezclas con policloruro de vinilo, utilizando 85 partes de policloruro de vinilo y 15 partes de modificador, se obtienen resultados sustancialmente equivalentes en los 4 casos con respecto a su comportamiento al impacto en función de la sensibilidad a la temperatura y de la estabilidad al calentamiento en horno.

20

EJEMPLO 5:

Efecto del modificador reticulado sobre la resistencia al impacto.

25 Se determina el efecto de los reticuladores sobre la resistencia al impacto comparando los valores de resistencia al impacto Izod con entalla de modificadores reticulados frente a modificadores no reticulados en mezclas con policloruro de vinilo que son amasadas y moldeadas como en

30 el ejemplo 2 anterior. Se efectúan las comparaciones con



diversos tiempos de amasado. La formulación utilizada para estas comparaciones es de 80 partes del policloruro de vinilo, 20 partes del modificador, 1 parte de estearato de aluminio y 2 partes de estabilizador de estaño. Los modificadores ensayados son los identificados como IV-A hasta IV-F en la tabla II anterior.

TABLA III

Modificador.	% de dimetacrilato de butileno	Valores de resistencia al impacto Izod con entalla.				
		Tiempo en amasado (minutos)				
		3	7	10	15	20
IV-A	0	--No fluye en la amasadora				--
IV-B	0.1	0,113	0,114	0,112	0,128	0,100
IV-C	0,25	0,053	0,104	-	0,146	-
IV-D	0,50	0,049	0,054	0,056	0,057	0,060
IV-E	1,5	-	-	0,149	-	-
IV-F	5,0	0,022	0,0265	0,057	0,057	0,087

EJEMPLO 6:

Efecto del reticulador en la ampliación del margen de concentración dentro del cual el modificador comunica re-

317012



sistencia al impacto.

5 Todas las muestras son amasadas durante 7 minutos
y moldeadas por compresión como en el ejemplo 2 anterior.
Las resistencias al impacto Izod a diversas concentraciones
de modificador se muestran ensayadas a la temperatura ambien
te y a 0°C. Los modificadores ensayados son los identifica
dos como IV-A a IV-F en la tabla II anterior. Los resultados
muestran la inesperada mejora en la resistencia al impacto
10 cuando se utiliza el modificador reticulado así como el márg
en más extenso de concentraciones útiles y el efecto sobre
los valores de impacto a baja temperatura. Se obtienen re
sultados similares cuando las muestras amasadas son moldea
das por inyección o son utilizadas para preparar láminas ex
15 truídas.

317012

=====

CUADRA IV

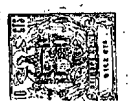
=====

REGISTRO AL TIEMPO IZOD CON ANEMIA EN POSICION DEL % DE
 MODIFICADOR EN LA MEZCLA

Modificador	Temperatura ambiente					EQ.				
	10	15	20	25	30	10	15	20	25	30
IV-A	0,0415	---	no fluye	---	---	0,0035	---	no fluye	---	---
IV-B	0,0135	0,0525	0,113	0,1175	0,074	0,0040	0,0040	0,0040	0,0145	0,0145
IV-C	0,002	0,159	0,104	0,128	0,077	0,0040	0,007	0,012	0,006	0,015
IV-D	0,014	0,124	0,1305	0,0685	0,0600	0,0040	0,06	0,011	0,008	0,011
IV-E	0,0155	0,1635	0,1495	---	---	---	---	---	---	---
IV-F	0,0075	0,015	0,105	0,0155	0,014	---	---	---	---	---

25

30





317012 18

EJEMPLO 7:

UTILIZACION DE OTROS METACRILATOS EN LA POLIMERIZACION EN FASE DURA.

5 Se prepara un latex de poli(acrilato de butilo) como en el ejemplo IV y la muestra IV-D en la tabla II anterior. Sin embargo, en lugar de metacrilato de metilo, se utiliza en sustitución partes iguales en peso de uno de los siguientes monomeros: metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobornilo. Después de aislamiento por secado por pulverización, los modificadores son mezclados a diversas concentraciones, utilizando la formulación del ejemplo 5 anterior, son amasados durante 7 minutos y son moldeados por inyección. Los valores Izod con entalla a la temperatura ambiente se muestran en la

10 tabla VI siguiente para diferentes concentraciones de cada uno de los modificadores. Se ha de hacer notar que el metacrilato de isobornilo, que está fuera del alcance del presente invento, da valores inaceptablemente bajos incluso aunque el interpolímero esté basado sobre acrilato de butilo reticulado y el polímero de metacrilato sea uno que posea una alta

15 temperatura vítrea.

20

25

TABLA V
Resistencia al impacto Izod en función del % de modificador

<u>Metacrilato de Fase dura</u>	<u>10</u>	<u>Resistencia al impacto Izod en función del % de modificador</u>			
		<u>15</u>	<u>20</u>	<u>25</u>	<u>30</u>
Metilo	0,014	0,128	0,1305	0,068	0,0605
Etilo	0,325	0,156	0,144	0,106	0,1105
Propilo	0,007	0,011	0,0125	0,0175	0,0125
Butilo	0,010	0,0145	0,0125	0,113	0,116
Isobornilo	0,0035	0,003	0,0025	0,001	0,0025



Se obtienen resultados similares cuando el emulsificador de lauril sulfato de sodio es reemplazado por el alcohol benceno sulfonato de sodio.

5 EJEMPLO 8:

Efecto de otros reticuladores sobre la estabilidad térmica.

10 En las siguientes formulaciones, todos los polímeros son mezclados como sigue: 85 partes de un policloruro de vinilo de peso molecular medio, 15 partes de un modificador preparado tal como se explica más abajo, 2 partes de estearato de aluminio, 1 parte de un estabilizador de estaño, 3 partes de dióxido de titanio, 4 partes de un estabilizador a base de bario, y 0,5 partes de un estabilizador a base de cadmio, son mezcladas a 171°C durante 7 minutos. Se cortan muestras a partir de la lámina resultante y se moldean por compresión a 174°C. Los ensayos de resistencia al impacto Izod con entalla se llevan a cabo a diversas temperaturas. Los ensayos de estabilidad en el horno se llevan a cabo a 15 176,5°C durante diversos períodos de tiempo.

20 Los modificadores se preparan como en el ejemplo 4 anterior. El primero (muestra VIII-A) no contiene mercaptano en la segunda etapa, mientras que el segundo (muestra VIII-B) contiene 0,1% de 6-dodecilmercaptano. El tercero (muestra VIII-C) se prepara con persulfato de potasio como el único iniciador de la polimerización del acrilato de butilo. Las tres muestras son reticuladas con dimetacrilato de butileno. El cuarto (muestra VIII-D) y el quinto (muestra VIII-()) se preparan también según las enseñanzas del ejemplo 4, excepto en que una parte en peso de divinil 25 30

317012 18



benceno y de maleato de dialilo, respectivamente reemplazar al dimetacrilato de butilen glicol. Las 5 muestras se preparan con 50 partes de acrilato de butilo, 1 parte de monomero reticulador, 50 partes de metacrilato de metilo y lauri sulfato de sodio como emulsificador. La tabla VI, como sigue, muestra los cambios de color al calentar a 176,5°C durante diversos periodos de tiempo. Las calificaciones son: 1 = blanco; 2 = amarillo claro; 3 = roza; 4 = naranja; 5 = canela; 6 = marron; 7 = marron oscuro. La estabilidad relativa frente al calor se muestra en terminos de los numeros mas bajos que reflejan la mayor estabilidad.

TABLA VI

Cambio de color a 176,5°C

	<u>Inicial</u>	<u>1 hora</u>	<u>2 horas</u>	<u>3 horas</u>	<u>4 horas</u>	<u>5 horas</u>
20 VIII-A	1	2	2+	3-	3	3+
VIII-B	1	2	2+	3-	3+	5
VIII-C	1	2	2+	3-	3+	4
VIII-D	1	3	3+	4	6	7
25 VIII-E	1	2	3	3+	4	6

1317012

18



EJEMPLO 9:

Efecto de diferentes cantidades de modificadores y temperaturas varias.

5 Se preparan tres series mezclas de policloruro de vinilo y modificador tal como en el ejemplo 8, una serie al mismo nivel de 15% de modificador que en este ejemplo, otra serie con el nivel de 10% de modificador, y la tercera serie con 20% de modificador. Las resistencias al impacto de cada serie son medidas entonces a 24,5°C 10°C y 0°C, siendo registrado el valor en la tabla VII. La resistencia al impacto se muestra a temperaturas en orden descendente y que esto simplifica la comprensión de los datos, siendo un aspecto deseable para determinados materiales (tales como los utilizados en aplicaciones a la intemperie) tener una resistencia

10

15 mejorada al impacto a temperaturas más bajas.

317012

317012



Resultados al Impuesto Izod. con chivella

RAMA VII

5

10

Ingresos	10% de modificador		15% de modificador	
	24,540	1040	24,540	1040
VIII-A	0,130	0,0155	0,120	0,100
VIII-B	0,1205	0,0245*	0,125	0,095
VIII-C	0,129	0,0115	0,137	0,0955

Ingresos	20% de modificador	
	24,540	1040
VIII-A	0,130	0,114
VIII-B	0,125	0,0995
VIII-C	0,136	0,110

* = resultados dispersos

20

317012

18



EJEMPLO 10:

Comportamiento del policloruro de vinilo plastificado al exponerlo a un envejecimiento acelerado por acción atmosférica.

.....

5 Unas muestras preparadas como en el ejemplo 8 y
que contienen 20% de modificador fueron expuestas a un termómetro (aparato de envejecimiento acelerado a la intemperie) de lámpara de xenón durante períodos de 240, 500, 750 y 1000 horas, y seguidamente fueron ensayadas en cuanto a la
10 resistencia al impacto Izod con entalla a 3 temperaturas de ensayo. Todas las muestras aparecieron invariables después de esta exposición. Los datos se representan en la tabla VIII siguiente:



18 D

TABLA VIII

317012

5



10

15

20

25

30

Temperatura de Ensayo °C	Tiempo de Exposición horas	Resistencia al impacto Izod con entalla		
		MUESTRAS		
		VIII-A	VIII-B	VIII-C
24,5	Testigo	0,134	0,1240	0,1210
	250	0,105	0,115	0,1225
	500	0,1290	0,118	0,1175
	750	0,1250	0,115	0,123
	1000	0,122	0,115	0,124
10	Testigo	0,112	0,096	0,093*
	250	0,104	0,068*	0,094
	500	0,082*	0,0565*	0,092
	750	0,098	0,050*	0,081
	1000	0,101	0,0875	0,090
0	Testigo	0,050*	0,0195*	0,036*
	250	0,0455*	0,042*	0,017
	500	0,038*	0,019	0,0375*
	750	0,0275*	0,011	0,022
	1000	0,013*	0,024*	0,013

* = resultados dispersos de Ensayo.

3170128



EJEMPLO 11:

Policloruro de vinilo modificado con reticulador acrilato de butilo/metacrilato de metilo.

5 Se preparó un latex de acrilato de butilo: dimeta-
crilato de butilen glicol como en el ejemplo 4. A la mues-
tra, mientras se ajusta a 4°C y se purga con nitrógeno, se
añaden 310 partes de metacrilato de metilo y 0,18 partes de
hidroperoxido de cumeno. La polimerización se lleva a cabo
entonces, como en el ejemplo 4, por adición de 0,3 partes de
10 formaldehido sulfoxilato de sodio en una solución acuosa di-
luída. El polímero es aislado por adición de 1000 partes de
metanol caliente, es filtrado y lavado con agua. Después de
secar, el interpolimero es mezclado como sigue: 15 partes de
15 modificador, 85 partes del policloruro de vinilo, 2 partes
de estearato de aluminio, 1 parte de un estabilizador de es-
taño, 3 partes de TiO_2 , 4 partes de un estabilizador a base
de bario y 0,5 partes de un estabilizador a base de cadmio.
La elaboración y el ensayo se llevan a cabo tal como se des-
cribe en el ejemplo 8. Los datos obtenidos se representan en
20 la tabla IX siguiente:

TABLA IX

3170128 DI 1963



Temperatura del ensayo de impacto

% de Modificador

5

Temperatura ambiente

7.2 10.7 ...

0,087 0,137 ...

10°C

0,009 0,069 ...

0°C

- 0,0095 ...

10

Los anteriores ejemplos ilustran la superioridad en resistencia al impacto a temperaturas reducidas, y en la retención de color a temperaturas elevadas, con relación a cualquiera composiciones análogas de técnica anterior. Otras ventajas inesperadas sobre la técnica anterior incluyen mayor facilidad en la elaboración, márgenes más amplios de composiciones de mezcla útiles y márgenes más amplios de periodos de mezcla.

15

La anterior descripción del invento y los ejemplos se indican solo a título de ilustración. Bastante evidentemente, resultarán comprensibles a los técnicos en la materia otras muchas variaciones y modificaciones, y éstas se pueden emplear fácilmente sin apartarse del espíritu y alcance del invento antes descrito y reivindicado seguidamente.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 2 de Septiembre de 1.964, bajo el número 394.071, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30



317012

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para preparar un modificador de polivinilo para polímeros por copolimerización de metacrilatos y acrilatos en emulsión en presencia de monómeros reticuladores, caracterizado por el hecho de que se polimeriza un metacrilato de alcohol C_1 a C_4 en emulsión en presencia de 0,5 a 1% de un emulsificador basado en el peso total de los monómeros, estando la cantidad de emulsificadores por debajo de la concentración micelar crítica para el emulsificador y polímero específicos y en presencia de un latex previamente formado que ha sido formado por copolimerización con un sistema iniciador redox que tiene un agente oxidante insoluble en agua, un acrilato de alcohol C_2 a C_8 y de 0,1 a 5% en peso de un polímero de latex de un monómero reticulador.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el monómero reticulador es divinil benzeno, un ester de divinilo de un ácido dibásico o un ácido tribásico, un ester de dialilo de un ácido polifuncional, un éter divinílico de un alcohol polivalente

3170127



crílico de un alcohol polivalente.

5 3.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el sistema iniciador está seleccionado entre la clase consistente en hidropéroxido de cumeno-metabisulfito de sodio, hidropéroxido de diisopropilbenzeno-formaldehído sulfoxilato de sodio, peracetato de butilo terciario-hidrosulfito sódico e hidropéroxido de cumeno formaldehído sulfoxilato de sodio.

10 4.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que cuando el látex está basado en poli(acrilato de etilo), el radio del tamaño de las partículas del látex está en el margen de 400-2000 Å.

15 5.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el metacrilato de alcoholilo C_1 a C_4 es empleado mezclado con otro monómero que tiene un solo grupo vinilideno, conteniendo dicha mezcla al menos 80% en peso del metacrilato.

20 6.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el acrilato de alcoholilo C_2 a C_8 está mezclado con otro monómero que tiene un solo grupo vinilideno y conteniendo dicha mezcla al menos 80% en peso de acrilato de alcoholilo.

25 7.- Un método de modificar una composición polímera que comprende mezclar el polímero con un modificador polímero, que es un copolímero reticulado de acrilato y metacrilato, caracterizado por el hecho de que el modificador comprende 40 a 95 partes en peso de un polímero cauchoide previamente formado de ester de acrilato de C_2 a C_8 con 0,1

30



5 a 5% de un monómero reticulador y que tiene una temperatura vítrea por debajo de 0°C con 60 a 25 partes en peso de un copolímero duro de un metacrilato de alcohol C₁ a C₄ que tiene una temperatura vítrea de al menos 20°C y formado por polimerización en emulsión en presencia de un polímero cauchoide.

10 8.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el copolímero duro o el copolímero cauchoide o ambos contienen otro monómero que tiene un solo grupo vinilideno, siendo al menos el 80% del polímero respectivo el acrilato o metacrilato, respectivamente.

15 9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado por el hecho de que el metacrilato es metacrilato de metilo o de etilo y el acrilato es acrilato de 2-étilhexilo, poli(acrilato de butilo) o poli(acrilato de etilo).

20 10.- Un método según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el metacrilato es una mezcla de al menos 80 partes en peso de metacrilato de metilo con metacrilato de etilo.

25 11.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por el hecho de que el monómero reticulador es divinil benceno, un ester divinílico de un ácido dibásico o un ácido tribásico, un ester dialílico de un ácido polifuncional, un ester divinílico de un alcohol polivalente o un ester dimetacrílico, trimetacrílico, diacrílico o triacrílico de un alcohol polivalente.

30 12.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por el hecho de que el látex previamente formado tiene un radio del tamaño de partículas que varía de 200 a 2.000 Å.

3170121



13.- Un método para preparar un modificador de polivinilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAY. 1936

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.