

366229

19 ABR. 1952



PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI 68/3 - Case P 21 008.

Memoria Descriptiva

sobre:

SECRETARIA DE ECONOMIA
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
INSTITUTO MEXICANO DE PATENTES
CI. C-08
CLASE F

Procedimiento para la producción de composicio
nes que contienen polímeros de cloruro de vinilo.

=====

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-
dres, S.W.1., Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con la pro-
ducción de composiciones que contienen polímeros de
cloruro de vinilo.

Los polímeros de cloruro de vinilo más amplia-
5. mente usados son aquellos conocidos como polímeros de



19 11 1969

- cloruro de vinilo granulares. Estos polímeros tienen propiedades que los hace eminentemente adecuados para una amplia variedad de aplicaciones pero, sin embargo, para algunos usos es deseable modificar las propiedades de los polímeros de cloruro de vinilo granulares mediante mezcla de los mismos con otros diversos materiales polímeros, particularmente polímeros resinosos, tales como copolímeros de estireno/acrilonitrilo o polímeros y copolímeros de metacrilato de metilo, que mejoran la facilidad de procesamiento de los polímeros de cloruro de vinilo, y materiales polímeros de características análogas al caucho, tales como copolímeros de butadieno, copolímeros de etileno, poliacrilatos y polietileno clorado, que mejoran la resistencia al impacto de los polímeros de cloruro de vinilo granulares.

5. Los métodos convencionales de mezcla del polímero modificante con el polímero de cloruro de vinilo, que son generalmente practicados, incluyen el mezclado conjunto de los materiales polímeros a una elevada temperatura en un aparato mezclador, tal como un mezclador Banbury o un mezclador de dos cilindros. También, los materiales polímeros han sido mezclados, en forma pulverulenta y luego sometidos a elevadas temperaturas, por ejemplo, en un mezclador de dos cilindros, para obtener una mezcla homogénea.

10. Tales procedimientos de mezcla son indeseables puesto que es necesario un prolongado tiempo de mezclado con el fin de obtener una buena dispersión del modificador en el polímero de cloruro de vinilo.

15. En adición, es necesario, en dichos procesos, emplear un modificador polímero en forma de un sólido seco.

20. Muchos de los modificadores polímeros se preparan me-



- diante un proceso de polimerización en emulsión acuosa para obtener un látex acuoso que contiene las partículas del modificador polímero y de esta manera, antes de que ellas puedan incorporarse en un polímero de cloruro de vinilo por los métodos anteriormente expuestos, las partículas de modificador polímero han de ser separadas del latex acuoso y secarse. Esto constituye un inconveniente puesto que las etapas de separación y secado aumentan el coste del modificador polímero.
- 5.
10. Así, es deseable proyectar un procedimiento mediante el cual se pueda obtener una buena dispersión de un modificador en forma de látex en un polímero de cloruro de vinilo.
- Los polímeros de cloruro de vinilo granulares se producen mediante un proceso de polimerización en suspensión, en el que se polimeriza cloruro de vinilo junto con cualesquiera comonómeros, con ayuda de un iniciador productor de radicales libres, y suspendiéndose en un medio acuoso en forma de glóbulos o gotitas. El producto de este proceso de polimerización es una lechada de las partículas de polímero en el medio acuoso. El polímero se separa generalmente del medio acuoso, cuando se opera en una gran escala, mediante filtración o centrifugación y a continuación se secan las partículas de polímero.
- 15.
- 20.
- Por consiguiente, sería deseable incorporar el modificador polímero, en forma de un látex, con anterioridad a este proceso de separación, de manera que el medio acuoso de tanto el procedimiento de polimerización de cloruro de vinilo como del látex del modificador polímero pueda extraerse al mismo tiempo.
- 25.
30. Sin embargo, si el látex del modificador polímero es



- tan solo añadido a la lechada del polímero de cloruro de vinilo y la mezcla se filtra y se seca, la mayor proporción de las partículas del modificador polímero no son retenidas con las partículas de polímero de cloruro de vinilo. Esto
5. se debe a que el tamaño medio de partícula de un látex preparado por un proceso de polimerización es emulsión acuosa es generalmente muy pequeño y de este modo las partículas del modificador polímero son lavadas continuamente de la mezcla durante el proceso de filtración o centrifugación.
10. Aunque los problemas de pérdidas de modificador polímero podrían evitarse por omisión de la etapa de filtración y se oando la lechada directamente mediante, por ejemplo, secado por aspersión de la lechada, tales procesos son menos económicos y además existe una tendencia hacia la contaminación
15. indeseable del producto con materiales tales como residuos emulsionadores del latex, que podrían afectar adversamente a las propiedades de la mezcla. Por consiguiente, se prefiere un proceso de filtración o centrifugación por medio del cual se extraiga de un modo relativamente rápido y barato
20. la mayor parte del medio acuoso. Con tal proceso, el peligro de contaminación es atenuado puesto que los materiales solubles en agua tales como los residuos emulsionadores pueden parcialmente extraerse con la fase acuosa y pueden adicionalmente eliminarse de la mezcla polímera mediante lavado.
25. El problema de pérdidas de modificador polímero puede parcialmente vencerse por coagulación del látex del modificador polímero, por ejemplo, mediante la adición de un electrolito, en presencia de la lechada del polímero de cloruro de vinilo. Se ha descubierto que, incluso si se hace esto,
30. con algunos modificadores polímeros, una proporción sustan-



cial del modificador polímero no es retenida con las partículas de cloruro de vinilo, especialmente cuando la lechada es sometida a esfuerzo cortante, por ejemplo, mediante agitación o bombeo de un recipiente a otro, o en la centrifuga cuando el último se emplea para efectuar la separación a partir de la fase acuosa. Por razones de economía, es deseable que no más del 25 % en peso del modificador polímero deba perderse.

10. Se ha descubierto ahora un procedimiento que implica la adición del látex de ciertos modificadores polímeros a la lechada de polímero de cloruro de vinilo, la coagulación del látex y la agitación del coagulo así producido en presencia de un líquido orgánico, que con preferencia es cloruro de vinilo monómero, con anterioridad a la separación del polímero del medio acuoso.

15. De esta manera, en una incorporación de la invención, se añade un látex de un modificador polímero al recipiente de polimerización y se coagula en él después de que se ha alcanzado la conversión deseada de cloruro de vinilo monómero a polímero y mientras esté todavía presente cloruro de vinilo monómero sin reaccionar en el recipiente de polimerización.

20. Se han hecho varias propuestas con anterioridad, respecto a la introducción de los materiales polímeros en el recipiente de polimerización antes o durante la polimerización. Sin embargo, cuando el material polímero se ha introducido en forma de un látex se ha encontrado que, en general, el látex interfiere con el curso de la polimerización, por ejemplo, causando grandes depósitos de polímero denominados "incrustaciones" sobre las paredes del recipiente o modi



- ficando indeseablemente el tamaño de partícula del polímero de cloruro de vinilo. A este último respecto, se ha descubierto que se produce un polímero basto indeseable, es decir, un polímero que tiene una distribución de tamaños de partícula tal que más del 1% en peso del polímero será retenido en un tamiz de malla 52 (Serie de Tamices Finos Standard Británicos), posiblemente debido al gran área superficial de las partículas de látex que absorben la mayor parte del agente dispersante o de granulación normalmente añadido para estabilizar la suspensión de las gotitas de cloruro de vinilo en el medio acuoso y para controlar el tamaño de partícula del polímero de cloruro de vinilo. Un inconveniente adicional con este tipo de proceso es que frecuentemente se forman lechadas espesas, las cuales resultan difíciles de agitar.
5. También, algunos modificadores polímeros, particularmente aquellos que contienen insaturación residual, tales como cauchos de butadieno, retardan severamente la reacción de polimerización causando tiempos de reacción excesivos.
10. En la memoria de la patente británica No. 1.069.848 puede encontrarse una propuesta relacionada con los problemas de "incrustación" cuando los materiales polímeros se añaden en forma de látex, en cuya patente se añade un electrolito al medio acuoso, permitiendo este que la cantidad de "incrustación" se mantenga a un nivel aceptable. Sin embargo, incluso mediante el empleo de este procedimiento, pueden producirse todavía lechadas espesas. En adición, si se añade el látex del modificador al comienzo de la polimerización, se ocupa un espacio útil en el recipiente de polimerización. Durante la reacción de polimerización se verifica una contracción.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en volúmen del contenido del recipiente y de este modo, al final de la reacción existe un espacio adecuado, para la adición del látex sin tener que reducir el tamaño de la carga inicial al recipiente de polimerización. Por consiguiente, la utilización más eficiente de la capacidad de polimerización puede conseguirse si el látex se añade al final de la polimerización.

En este procedimiento, a causa de que las partículas de polímero de cloruro de vinilo se forman fácilmente, como en un proceso de polimerización en suspensión convencional, con anterioridad a la introducción del látex del modificador polímero, la adición de látex y su coagulación subsecuente no afectan sustancialmente al tamaño de partícula de las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Por consiguiente, de acuerdo con este invento se proporciona un procedimiento para la producción de mezclas de un polímero de cloruro de vinilo y un modificador polímero que contiene menos del 40 % en peso de unidades derivadas de butadieno, en el que un material monómero que comprende cloruro de vinilo o una mezcla de cloruro de vinilo y una menor cantidad de uno o más monómeros copolimerizables, se polimeriza en suspensión acuosa en un recipiente de reacción y, después de conseguir la conversión deseada de material monómero a polímero, un látex acuoso que contiene de 0,5 a 40 partes en peso de dicho modificador polímero por cada 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo, es adicionado a la lechada del polímero de cloruro de vinilo y coagulado en ella, agitándose la lechada del polímero de cloruro de vinilo que contiene el látex coagulado en presencia de 0,1 a 10 % en peso, basado en el peso del polímero de cloruro



- ro de vinilo, de un líquido orgánico que haga pegajosas o viscosas a las superficies de las partículas del modificador polímero y sometándose a continuación a la lechada que contiene el látex coagulado a un proceso de filtración y se
5. cado para separar el polímero de cloruro de vinilo y dicho modificador polímero del medio acuoso y proporcionar un polímero en polvo en el que por lo menos un 75 % en peso de dicho modificador polímero se encuentra retenido y en el
10. que por lo menos un 99 % en peso del mencionado polvo puede pasar a través de un tamiz de maya 52 (Serie de Tamices Finos Standard Británicos).

- Como anteriormente se ha mencionado, un método para realizar esta invención involucra la adición del látex al recipiente de polimerización cuando se ha conseguido la con
15. versión deseada.

- Durante la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo a temperatura constante, la presión en el recipiente de reacción permanece esencialmente constante hasta que la reacción se aproxima a su completamiento, en cuyo es
20. tadio la presión comienza a caer. En un procedimiento de polimerización en suspensión convencional, el exceso de cloruro de vinilo sin reaccionar en el recipiente de polimerización se extrae por ventilación a presión atmosférica un poco después de que la presión comienza a descender. Por ejemplo,
25. el exceso de monómero puede extraerse mediante ventilación cuando la presión ha caído a un nivel predeterminado. Si se emplea cloruro de vinilo monómero como líquido orgánico, un método conveniente para llevar a cabo la invención consiste en ventilar parcialmente el recipiente de polimerización
30. después de que la presión ha comenzado a descender o dejar



19 MAR 1969

que la presión descienda hasta un nivel predeterminado deseado para añadir el látex y coagulante y entonces introducir el látex de polímero y el coagulante y luego, después de agitar, extraer el exceso remanente de cloruro de vinilo mediante ventilación a presión atmosférica.

5.

Un método alternativo para llevar a cabo el proceso consiste en ventilar el recipiente de polimerización a presión atmosférica una vez que se ha alcanzado la conversión deseada y luego, con la lechada en el mismo o diferente recipiente, introducir el látex del modificador polímero y coagulante para efectuar la coagulación y entonces adicionar algo de cloruro de vinilo fresco y otro líquido orgánico y, después de agitación, filtrar o centrifugar el polímero de cloruro de vinilo y modificador polímero del medio acuoso.

10.

15.

Después de la adición del látex y coagulante, se agita la mezcla en presencia de un líquido orgánico. El período de esta agitación puede variar ampliamente, corrientemente de 2 minutos a 3 horas o más antes de extraer cualquier exceso del líquido orgánico, junto con la fase acuosa.

20.

El coagulante, que con preferencia es un electrolito, puede adicionarse antes o después del látex del modificador. El líquido orgánico puede estar presente durante las etapas de adición y coagulación del látex. Alternativamente, aquel puede añadirse después de la coagulación o después de la adición del látex y con anterioridad a la adición del coagulante. Cuando el coagulante es añadido con anterioridad al látex, el líquido orgánico puede añadirse después de la adición del coagulante y antes de la adición del látex.

25.

30.

Los líquidos orgánicos que pueden utilizarse son aque



13 FEB 1969

- llos que hagan pegajosas o viscosas a las superficies de las partículas del modificador polímero. Dichos líquidos son aquellos que exhiben algún efecto disolvente o de hinchamiento sobre el modificador polímero o que son líquidos adhesivos que proporcionen simplemente un revestimiento adhesivo sobre las partículas del modificador polímero. Los líquidos orgánicos generalmente también exhibirán alguna acción disolvente o de hinchamiento sobre las partículas de polímero de cloruro de vinilo por lo que aquellas se ra
5. blandecerán en algún grado. Los líquidos orgánicos son con preferencia relativamente volátiles de manera que se facilite su extracción de la mezcla polímera. Los líquidos orgánicos particularmente adecuados son hidrocarburos clorados, tales como dicloruro de etileno o cloroformo, tetrahi
10. drofurano, benceno, metacrilato de metilo, acetato de vini
15. lo y especialmente cloruro de vinilo. Sin embargo, también pueden utilizarse, si se desea, líquidos orgánicos no volátiles en la mezcla polímera final. Por ejemplo, en algunos casos pueden utilizarse como líquido orgánico un plastifi-
20. cante, estabilizante o lubricante líquido para polímeros de cloruro de vinilo.

La cantidad de cloruro de vinilo u otro líquido orgánico a adicionar deberá ser de 0,1 a 10, preferentemente de 0,5 a 7 partes por 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo.

25.

Sin embargo, cuando el procedimiento utilizado consiste en ventilar parcialmente el recipiente de polimerización y en utilizar el cloruro de vinilo residual en el recipiente como líquido orgánico, la cantidad precisa de cloruro de vinilo presente es difícil de determinar puesto que

30.



19 ABR. 1969

se presenta en tres formas: en estado gaseoso, disuelto en el agua y absorbido por el polímero del cloruro de vinilo.

Aunque la presión residual en el recipiente de polimerización puede utilizarse como una guía conveniente

5. para asegurar resultados reproducibles, la presión actual utilizada dependerá de una diversidad de factores que incluyen las dimensiones del recipiente, la cantidad de agua y cloruro de vinilo inicialmente cargada, la temperatura de polimerización y la porosidad del polímero producido.
10. Sin embargo, la gama adecuada de presiones a las cuales debe ventilarse el recipiente de polimerización puede establecerse llevando a cabo algunos experimentos de ensayo, ventilando a presiones residuales diferentes. Como norma, en los sistemas utilizados en los ejemplos más adelante descritos,
15. son adecuadas las presiones comprendidas entre 2,1 y 5,6 kg/cm² manométricos.

Se cree, que el empleo de demasiado líquido orgánico causa un exceso de hinchamiento y la aglomeración consecuente de las partículas del modificador polímero, que conduce a un polímero final basto, mientras que muy poco líquido orgánico no promueve la adhesión adecuada entre el modificador polímero y el polímero de cloruro de vinilo y de este modo frecuentemente se pierde modificador polímero durante un proceso de secado.

- 20.
25. El modificador polímero puede ser un material resinoso o un material análogo al caucho pero que no contenga más del 40 % en peso de unidades derivadas de butadieno puesto que los polímeros que contienen más de esta cantidad de unidades de butadieno se aglomeran muy fácilmente en presencia del líquido orgánico utilizado para promover la adhe
- 30.



- sión y dan origen a polímeros bastos. Como anteriormente se ha mencionado, los látices adecuados pueden prepararse mediante un proceso de polimerización en emulsión acuosa en el que uno o más monómeros se emulsionan con agua con la ayuda de un agente emulsionador tal como una sal metálica soluble en agua de un hidrocarburo de cadena larga sulfatado o sulfonado, por ejemplo, laurilsulfato sódico o dodecylbencenosulfonato sódico, polimerizándose con la asistencia de un sistema iniciador productor de radicales libres, tal como persulfato potásico o el sistema redox de persulfato amónico y metabisulfito sódico.
- 5.
- 10.

- Ejemplos de modificadores polímeros resinosos que pueden prepararse mediante dicho proceso y utilizarse en el procedimiento de la presente invención, incluyen poliestireno, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, metacrilato de polimetilo y copolímeros de metacrilato de metilo con menores cantidades, por ejemplo, hasta 25 % en peso, de monómeros tales como acrilatos de alquilo, por ejemplo, acrilato de etilo, o N-aril maleimidas, por ejemplo, N-orto clorofenil maleimida, Los copolímeros de metacrilato de metilo/N-aril maleimida se describen en la memoria de la patente británica número 1.026.912, la cual se incorpora aquí a modo de referencia.
- 15.
- 20.

- Ejemplos de materiales polímeros análogos al caucho que pueden prepararse en forma de látex y utilizarse en el proceso de esta invención, incluyen copolímeros de etileno con acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo; copolímeros de butadieno con uno o más monómeros seleccionados entre estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo; acrilatos de po-
- 25.
- 30.



19 APR 1959

- lialquilo, tales como acrilato de polietilo y acrilato de polibutilo; y copolímeros de injerto de monómeros tales como (a) metacrilato de metilo solo o en mezcla con acrilato de etilo o (b) una mezcla de estireno y acrilonitrilo,
5. injertada en una espina dorsal de un copolímero de butadieno, tal como un copolímero de butadieno/estireno o de butadieno/metacrilato de metilo. Como anteriormente se ha mencionado, los polímeros de butadieno y copolímeros de injerto basados en ellos, no deben contener más de 40 % en peso de unidades de butadieno.
- 10.

- La cantidad de modificador polímero usada puede ser de 0,5 a 40 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo. La cantidad precisa dependerá, como es lógico, de las propiedades deseadas de la composición final y de la naturaleza del modificador polímero.
15. Cuando se emplean modificadores resinosos para comunicar una procesabilidad mejorada a la composición, por ejemplo poliestireno, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, metacrilato de polimetilo y copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de alquilo, la cantidad requerida es en general relativamente pequeña, del orden de 0,5 a 15 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.
- 20.

- La cantidad precisa dependerá naturalmente de la naturaleza particular del modificador polímero, por ejemplo, de su naturaleza química y de su peso molecular. Por ejemplo, la cantidad de un copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo requerida para comunicar una buena mejora en procesabilidad disminuye a medida que el peso molecular del copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo aumenta, como se describe en la memoria de la patente britá
- 25.
- 30.



nica nº 981.116.

5. Cuando se emplean modificadores resinosos de elevado punto de reblandecimiento, tales como los copolímeros de metacrilato de metilo/N-aril maleimida, con el fin de incrementar el punto de reblandecimiento de la composición de polímero de cloruro de vinilo, la cantidad de modificador polímero empleada puede ser de 1 a 35 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

10. Los modificadores polímeros análogos al caucho se emplean generalmente para los fines de mejorar la resistencia al impacto de la composición. Para este fin, puede utilizarse cantidades del orden de 2 a 25 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo.

15. Se ha encontrado que el uso de un modificador polímero resinoso y/o análogo al caucho que contenga unidades derivadas de un monómero acrílico tal como acrilonitrilo, un acrilato de alquilo o, especialmente, un metacrilato de alquilo, incluyendo los copolímeros de injerto de monómeros tales como mezclas de estireno/acrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de metacrilato de metilo/acrilato de etilo sobre copolímeros de butadieno, son particularmente adecuados para su incorporación de acuerdo con el proceso de esta invención. Los modificadores polímeros resinosos preferidos son copolímeros de metacrilato de metilo con 5 a 25% en peso de acrilato de etilo, mientras que los modificadores polímeros análogos al caucho preferidos son copolímeros de injerto de una mezcla de metacrilato de metilo y acrilato de etilo conteniendo 5 a 15 % en peso de acrilato de etilo sobre un espinazo de un copolímero de butadieno obtenido por

20.

25.

30. polimerización de una mezcla de butadieno y (1) metacrilato



de metilo y/o (ii) estireno conteniendo 50 a 85 % en peso de butadieno, conteniendo dicho copolímero de injerto de 30 a 70 % en peso de dicho copolímero de butadieno y menos de 40 % en peso de unidades de butadieno.

5. Como podrá apreciarse, se puede utilizar más de un látex en el proceso de esta invención. Así, un látex de un polímero análogo al caucho y un látex de un polímero resinoso o látices de dos polímeros análogos al caucho y/o uno o más polímeros resinosos, o viceversa, pueden coagularse sobre una lechada de polímero de cloruro de vinilo. Los látices pueden coagularse sucesivamente o mezclarse conjuntamente y coagularse al mismo tiempo.

10. Realmente, en algunos casos puede ser deseable coagular una pequeña cantidad de un látex de polímero resinoso después de que se ha coagulado un látex de polímero análogo al caucho, con el fin de obtener un producto en forma de un polvo de suave fluencia. Un proceso de coagulación subsiguiente de este tipo se describe en la solicitud de patente alemana nº 67.00053 (correspondiente a la solicitud de patente británica 57.366/67). En tal caso, el polímero resinoso puede ser un látex de polímero de cloruro de vinilo.

15. El contenido en sólidos de los látices usados en el proceso de esta invención no es crítico y puede tener cualquier valor conveniente.

20. La etapa de coagulación se realiza con preferencia a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C.

25. Los electrolitos que pueden utilizarse para efectuar la coagulación, incluyen cualquiera de las sales metálicas solubles en agua, con preferencia polivalentes, y en particular sales de calcio o aluminio. Con preferencia el electro
- 30.



lito es uno cuyos residuos, que deben ser retenidos en la mezcla polímera, no afecten adversamente las propiedades de la mezcla. El formato cálcico constituye un electrolito particularmente preferido.

5. El proceso de la invención puede aplicarse a cualesquiera polímeros de cloruro de vinilo preparados mediante un procedimiento de polimerización en suspensión. De este modo, el cloruro de vinilo puede homopolimerizarse o copolimerizarse con una cantidad menor de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tales como acetato de vinilo, éteres vinílicos, cloruro de vinilideno, acrilatos de alquilo y olefinas tales como etileno o propileno. Con preferencia la mezcla monómera contiene por lo menos 80 % en peso de cloruro de vinilo.
- 10.
15. La polimerización puede llevarse a cabo empleando cualquiera de los iniciadores productores de radicales libres solubles en el monómero, tales como los peróxidos de diacilo, por ejemplo, peróxidos de isobutirilo, lauroilo o benzoylo, azo compuestos, por ejemplos, α, α' -azodisobutironitrilo, o peroxidicarbonatos de dialquilo, por ejemplo, peroxidicarbonato de dietilo o de diisopropilo.
- 20.
- Ejemplos de agentes de dispersión o granulación que pueden utilizarse incluyen coloides solubles en agua, tales como acetato de polivinilo hidrolizado, óxido de etileno e hidroximetilcelulosa.
- 25.
- La polimerización puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre 30 y 80°C, dependiendo la temperatura precisa empleada de las propiedades deseadas, particularmente del peso molecular, por ejemplo, como se indica por el valor K de Fikentscher.
- 30.



Si se desea, puede incorporarse en la composición, en cualquier etapa apropiada, otros ingredientes, tales como pigmentos, estabilizantes, lubricantes y plastificantes. Por ejemplo, estos pueden añadirse al medio acuoso antes o durante la reacción de polimerización o añadirse al medio acuoso después de la polimerización pero antes de la separación del medio acuoso del polímero, o combinados con la mezcla polímera en la forma usual.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Las composiciones producidas por el proceso de la presente invención son particularmente útiles en aplicaciones de implasticidad o de rigidez, es decir, en aplicaciones en donde la composición contiene poco o ningún plastificante, por ejemplo, hasta 5 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo, puesto que los beneficios de la adición de modificadores polímeros son más señalados en tales composiciones. Las composiciones pueden utilizarse para la producción de artículos tales como, por ejemplo, botellas, tubo, varilla, canalones, perfiles para calendarios, láminas y varios artículos moldeados por inyección tales como accesorios de tuberías.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso. (Los ejemplos 1, 3, 4, 11, 13 y 18 son a modo de comparación).

25. EJEMPLO I

30.

En un autoclave de acero inoxidable de una capacidad de 161 l equipado con un agitador, se cargan 66 l de agua destilada, 57,5 g de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y 16,4 g de peroxidicarbonato de diisopropilo. A continuación se cargaron en el autoclave 4100 g de un látex

19 ABR. 1964

5. acuoso conteniendo 30 % en peso de un copolímero de 90 partes de metacrilato de metilo y 10 partes de acrilato de etilo. El autoclave se avacuó, se purgó con nitrógeno y se re-evacuó y entonces se añadieron 31 Kg de cloruro de vinilo monómero. El contenido del autoclave, mientras se agitaba continuamente, se calentó a 65°C para efectuar la polimerización.

10. El polímero resultante fué inaceptablemente basto, reteniéndose el 65 % de las partículas de polímero en un tamiz de malla 52 (Serie de Tamices Finos Standard Británicos). Para un material aceptable, la cantidad de partículas de polímero retenidas en un tamiz SB de malla 52 no debe ser superior al 1%.

15. Cuando se utilizaron 615,1250 y 2500 g del látex en lugar de los 4.100 g, los polímeros resultantes eran también inaceptablemente bastos, con retenciones de 42, 62 y 63 % respectivamente sobre un tamiz SB de malla 52.

20. Similarmente, cuando se añadieron 4.100 g del látex y cuando la presión del autoclave había descendido a 6,3 Kg/cm² monométricos en lugar de al comienzo de la polimerización, se obtuvo un material basto que poseía una retención del 30 % sobre un tamiz SB de malla 52.

EJEMPLO II

25. Se repitió el procedimiento de polimerización descrito en el ejemplo I, pero con la emisión del látex del copolímero de metacrilato de metilo de la carga al autoclave. Cuando la presión del autoclave descendió a 6,3 Kg/cm² manométricos, aquél fué ventilado parcialmente a una presión de 3,5 Kg/cm² manométricos. Se añadió entonces al autoclave una solución acuosa que contenía 146 g de formato cálcico,

30.



19 ABR. 1953

5. como coagulante, seguidos por 11 Kg del látex usado en el ejemplo I. La mezcla se agitó durante 30 minutos a la temperatura de 65°C y luego se ventiló el cloruro de vinilo residual. La lechada resultante sedimentó rápidamente y por filtración se obtuvo un filtrado claro. Se secó el polímero para dar un polvo homogéneo de suave fluencia en el que se retuvo el 98 % del polímero de metacrilato de metilo. Se midió la distribución del tamaño de partícula del polímero en polvo y dió los siguientes resultados:

Tamiz SB No.	% de polvo retenido en el tamiz
52	0
72	0,5
100	16,5
150	46,4
200	26,8

10. el 9,8 % del polvo pasó a través del tamiz de malla 200.

EJEMPLO III

15. Se repitió el procedimiento de polimerización del ejemplo II y cuando la presión del autoclave descendió a 6,3 Kg/cm² manométricos, aquél se ventiló a presión atmosférica. Se añadió entonces 11 Kg del látex usado en los ejemplos I y II y se agitó la mezcla durante unos minutos. Aunque la lechada contenía aproximadamente un 8 % de copolímero de metacrilato de metilo, basado en el contenido en polímero de cloruro de vinilo, por filtración, se obtuvo un
20. filtrado oscuro que contenía la mayor parte del copolímero de metacrilato de metilo. El polímero de cloruro de vinilo filtrado contenía solamente un 2 % de copolímero de metacri



lato de metilo aproximadamente.

EJEMPLO IV

Se repitió el ejemplo II pero ventilando el autoclave a presión atmosférica antes de añadir la solución coagulante y el látex. La lechada resultante sedimentó rápidamente y dió un líquido sobrenadante claro. Sin embargo, por secado del residuo sólido húmedo en un secador de transporte neumático en el que el polímero húmedo se insufló a través de un tubo mediante una corriente a velocidad relativamente alta de aire caliente, gran parte del copolímero de metacrilato de metilo se perdió por propio arrastre en el secador vacío de corriente de aire, para dar un polímero en polvo con un contenido en copolímero de metacrilato de metilo de solo un 2 % aproximadamente.

Los ejemplos anteriores ilustran que a menos que el modificador polímero se agite en presencia de un disolvente tal como cloruro de vinilo después de la coagulación, el modificador polímero no se encontrará suficientemente bien unido al polímero de cloruro de vinilo, pero si se añade el modificador polímero antes de que la reacción de polimerización se haya completado sustancialmente, el tamaño de partícula del polímero es afectado adversamente.

EJEMPLO V

Se secó una porción del látex del copolímero de metacrilato de metilo usado en los ejemplos anteriores y 10 partes del copolímero de metacrilato de metilo sólido resultante se mezclaron mecánicamente con 100 partes de un homopolímero de cloruro de vinilo sólido y granular preparado usando las mismas condiciones de polimerización que en los ejemplos anteriores en un mezclador Henschel. Se añadieron



estabilizantes y lubricantes para obtener una mezcla en polvo (A) adecuada para la producción de artículos transparentes.

5. Se preparó una mezcla en polvo similar (B) mediante mezcla de los mismos estabilizantes y lubricantes con las mezclas polímeras preparadas en el ejemplo II. Las dos mezclas en polvo se sometieron a moldeo por inyección para formar discos transparentes. Los discos preparados a partir de la mezcla (A) contenían manchas o motas de copolímero de metacrilato de metilo sin dispersar, mientras que los fabricados a partir de la mezcla (B) resultaron muy claros.
- 10.

EJEMPLO VI

15. Se repitió el ejemplo IV pero, después de la adición del coagulante y del látex del copolímero de metacrilato de metilo, se inyectaron 410 g de cloruro de vinilo y la mezcla se agitó a 65°C durante 30 minutos. La lechada resultante sedimentó rápidamente y dió un filtrado claro. Por secado se obtuvo un polvo homogéneo de suave fluencia en el que se retuvo aproximadamente un 95 % del copolímero de metacrilato de metilo.
- 20.

- Resultados similares se obtuvieron cuando la carga original de 41 Kg de cloruro de vinilo se reemplazó por 39 Kg de cloruro de vinilo y 2 Kg de propileno a fin de fabricar un copolímero de cloruro de vinilo/propileno.
- 25.

EJEMPLO VII

30. Se repitió el ejemplo II pero usando 2,75, 4,1, 6,6, 13,5 y 20,5 Kg del látex del copolímero de metacrilato de metilo, y, correspondientemente, soluciones coagulantes que contenían 136, 138, 141, 150 y 160 g de formato cálcico. En



todos los casos después de filtración y secado, se obtuvo un polvo homogéneo de suave fluencia en el que la retención de copolímero de metacrilato de metilo era del orden de 95-98 %.

5. EJEMPLO VIII

Se repitió el ejemplo II pero realizándose las etapas de polimerización y coagulación a 50, 57, 62 y 71 °C. En todos los casos, después de filtración y secado, se obtuvo un polvo homogéneo de suave fluencia en el que la retención de copolímero de metacrilato de metilo era del orden de 95-98 %.

EJEMPLO IX

Se repitió el ejemplo II pero ventilando el autoclave a presiones diferentes antes de adicionar el coagulante y el látex. Las presiones usadas fueron de 1,05, 2,1, 2,8, 4,2, 4,9, 5,6 y 6,3 Kg/cm² manométricos. Los productos obtenidos empleando presiones de 2,8, 4,2, 4,9 y 5,6 Kg/cm² manométricos fueron todos similares a aquellos obtenidos en el ejemplo II. Sin embargo, a una presión de 6,3 Kg/cm² manométricos el producto fué inaceptablemente basto. A una presión de 2,1 Kg/cm² manométricos la lechada sedimentó rápidamente pero dando un líquido sobrenadante y un filtrado ligeramente oscuro. Por secado se obtuvo una composición de polímero de cloruro de vinilo que retuvo aproximadamente un 80 % del copolímero de metacrilato de metilo. Por otro lado, a una presión de 1,05 Kg/cm² manométricos se perdió por secado la mayor parte del copolímero de metacrilato de metilo, dando una composición polímera que tenía solamente una retención del 20 % del copolímero de metacrilato de metilo.



EJEMPLO X

5. Se repitió el ejemplo VI pero inyectando 205, 820, 3.280 y 4.100 g de cloruro de vinilo en lugar de 410 g. Cuando se utilizaron 4,100 g de cloruro de vinilo, el producto era inaceptablemente basto pero el uso de 205, 820 y 3.280 g de cloruro de vinilo dió resultados similares a los obtenidos por el empleo de 410 g de cloruro de vinilo.

EJEMPLO XI

10. Se repitió el procedimiento de polimerización del ejemplo I pero a una temperatura de 57°C. En lugar del látex del copolímero de metacrilato de metilo, se utilizaron 8,2 Kg de un látex que contenía 40 % de un copolímero de injerto análogo al caucho obtenido por polimerización de injerto, mediante un proceso de polimerización en emulsión acuosa, de 50 partes de una mezcla que contenía 90 % de metacrilato de metilo y 10 % de acrilato de etilo sobre un látex que contenía 50 partes de un copolímero análogo al caucho de butadieno y estireno que contenía 66 % de butadieno y 34 % de estireno. Después de mantener a la temperatura de 57°C, no se verificó ninguna caída de presión en el autoclave incluso después de 24 horas, indicando que la reacción de polimerización fué severamente retardada por el látex de copolímero de injerto.

EJEMPLO XII

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo II pero empleando una temperatura de polimerización de 57°C. Cuando la presión del autoclave descendió a 6,3 Kg/cm² manométricos, aquél se ventiló parcialmente a una presión de 3,15 Kg/cm² manométricos. Se añadió entonces al autoclave una solución acuosa que contenía 142 g de formato cálcico como coa-
- 30.

19 ABR 1969

5. gulante, seguido por 8,2 Kg del látex del copolímero de injerto análogo al caucho usado en el ejemplo XI. La mezcla se agitó a 57°C durante 30 minutos. La lechada así obtenida sedimentó en forma clara y rápida aunque menos rápidamente que una lechada de homopolímero de cloruro de vinilo normal o la lechada del ejemplo II, y dió un filtrado casi claro.

10. Por secado se obtuvo un polvo homogéneo de suave fluencia que tenía una retención del 93 % del copolímero de injerto análogo al caucho, Se midió la distribución del tamaño de partícula del polímero en polvo y dió los siguientes resultados.

Tamiz SB No.	% de polvo retenido en el tamiz
52	0
72	0,8
100	41,3
150	40,8
200	13,9

El porcentaje de polvo que pasó a través del tamiz de malla 200 fué del 3,4 %.

15. Esta composición se combinó con lubricantes y estabilizantes y se sometió a extrusión para formar tubo. Igualmente, 100 partes de un homopolímero de cloruro de vinilo preparado bajo las mismas condiciones de polimerización a 57°C, se combinó con la misma formulación de lubricantes/estabilizantes y con 8 partes del copolímero de injerto análogo

20.



- go al caucho sólido obtenido por secado del látex, y se extruyó para formar tubo. La composición producida de acuerdo con la presente invención dió un tubo de gran resistencia al impacto (resistencia al impacto Charpy a 24°C de 1,15 Kgm, resistencia al impacto por caída de peso Horsley a 0°C de 31 Kgm) superior a la de un tubo producido a partir de la mezcla mecánica del polímero de cloruro de vinilo y del copolímero de injerto análogo al caucho sólido (resistencia al impacto Charpy a 24°C de 0,75 Kgm, resistencia al impacto por caída de peso Horsley a 0°C de 21,6 Kgm).
- 5.
- 10.

EJEMPLO XIII

- Se repitió el procedimiento de polimerización del ejemplo XII pero empleando una temperatura de 65°C y ventilando el autoclave a presión atmosférica cuando la presión de aquel había descendido a 6,3 Kg/cm² monométricos. Después de la ventilación se añadió la solución coagulante que contenía 151 g de formato cálcico y 15,6 Kg del látex del copolímero de injerto análogo al caucho. Después de agitación durante 30 minutos se obtuvo una crema espesa que resultó difícil de agitar y que no podía manipularse ni filtrarse con facilidad. Por filtración se perdió más del 50 % de copolímero análogo al caucho.
- 15.
- 20.

- Resultados similares se obtuvieron empleando 8,2 Kg del látex del copolímero de injerto y correspondientemente una solución coagulante que contenía 142 g de formato cálcico.
- 25.

EJEMPLO XIV

- Se repitió el ejemplo XIII pero después de la polimerización a 57°C la temperatura se elevó a 65°C y entonces se añadieron 8,2 Kg del látex y una solución coagulante que
- 30.



contenía 142 g de formato cálcico. Después de la adición del látex se inyectaron 2.800 g de cloruro de vinilo y la mezcla se agitó durante 30 minutos.

- La lechada resultante sedimentó en forma clara y rápida y dió un filtrado casi claro. Por secado se obtuvo un polímero homogéneo de suave fluencia que retuvo sustancialmente todo el copolímero de injerto. Resultados similares se obtuvieron inyectando 410, 820 y 2.050 g de cloruro de vinilo. Cuando se utilizaron 4.100 g de cloruro de vinilo el producto era ligeramente basto, pero casi aceptable, reteniéndose el 0,5 % sobre el tamiz de malla 52.

EJEMPLO XV

- Se repitió el ejemplo XII pero ventilando el autoclave a presiones de 2,1, 2,8, 4,2 y 6,3 Kg/cm² manométricos antes de inyectar el coagulante y el látex. A una presión de 6,3 Kg/cm² manométricos se obtuvo un producto basto, mientras que a una presión de 2,1 Kg/cm² manométricos se produjo un filtrado oscuro pero el producto sólido retuvo la mayor parte del copolímero de injerto después de secado. A presiones de 2,8 y 4,2 Kg/cm² manométricos, se obtuvieron productos similares a los del ejemplo XII.

EJEMPLO XVI

- Se repitió el ejemplo XII pero empleando temperaturas de polimerización y coagulación de 50, 65 y 71°C. En cada caso el producto fué similar al del ejemplo XII.

EJEMPLO XVII

- Se repitió el ejemplo XII, obteniendo resultados similares, utilizándose 10,25 Kg y 15,6 Kg del látex y correspondientemente una solución coagulante que contenía 144 y 158 g de formato cálcico.



EJEMPLO XVIII

5. Se repitió el ejemplo XIII usando 15,6 Kg del látex, pero después de la ventilación la lechada se calentó a 85°C antes de añadir el coagulante el cual contenía 158 g de formato cálcico y el látex. La lechada homogénea resultante se sedimentó rápidamente y dió un líquido sobrenadante claro. Sin embargo, por enfriamiento de la lechada, se verificó la destrucción y emulsificación del coágulo de caucho y por secado se perdió el 50 % del caucho.

10. EJEMPLO XIX

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo II pero empleando una mezcla de 39,8 Kg de cloruro de vinilo y 1,2 Kg de acetato de vinilo con el fin de obtener un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo; se incorporaron por el método usado en el ejemplo II 1,68 Kg del látex del copolímero de metacrilato de metilo, utilizándose una solución coagulante que contenía 133 g de formato cálcico.

20. El producto era un polvo homogéneo de suave fluencia en el que se retuvo la totalidad del polímero de metacrilato de metilo.

Resultados similares se obtuvieron usando 33 Kg de cloruro de vinilo y 8 Kg de acetato de vinilo.

EJEMPLO XX

25. En un autoclave de acero inoxidable de una capacidad de 275 l y equipado con un agitador, se cargaron 108 l de agua destilada, a 77 g de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y 15,3 g de peroxidicarbonato de diisopropilo. El autoclave se evacuó, se purgó con nitrógeno y se re-evacuó y entonces se añadieron 55 Kg de cloruro de vinilo monómero. El contenido del autoclave, mientras se agi-
- 30.



5. taba continuamente, se calentó a 65°C para efectuar la polimerización. Cuando la presión del autoclave descendió a $6,3 \text{ Kg/cm}^2$ manométricos se ventiló el cloruro de vinilo residual. A continuación se añadieron 240 g de formato cálcico y el contenido del autoclave se agitó durante otros 10 minutos cuando se añadieron 16,9 l del látex usado en el ejemplo I. El contenido del autoclave se agitó durante otros 30 minutos y entonces se añadieron 253 g (aproximadamente 0,5 partes por 100 partes de polímero de cloruro de vinilo)
10. de un mono-oleato de glicerilo de calidad comercialmente disponible de punto de fusión -4°C (el cual es un lubricante líquido viscoso o pegajoso frecuentemente utilizado en composiciones de polímero de cloruro de vinilo) y el contenido del autoclave se agitó durante 30 minutos más antes de enfriar.
- 15.

- La lechada resultante sedimentó para dar un líquido sobrenadante claro. La lechada se bombeó a un filtro en el cual se filtró, se lavó y se secó para dar un polvo homogéneo de suave fluencia en el que se retuvo aproximadamente un 85 % del copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo.
- 20.

- A modo de comparación se repitió este proceso pero omitiendo la adición del mono-oleato de glicerilo, dando una lechada que se destruyó por bombeo al filtro, que trajo como resultado la pérdida de aproximadamente un 75 % del copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo.
- 25.

EJEMPLO XXI

- Se repitió el ejemplo XII pero usando diferentes copolímeros de injerto análogos al caucho y ventilando el autoclave a diversas presiones. Los resultados se indican en
- 30.



la siguiente tabla:

Caucho	Contenido en butadieno en % de injerto	Presión del autoclave (Kg/cm ²) cuando se añaden el coagulante y el látex	Resultado
50 partes de MMA/EA injertadas a 50 partes de copolímero Bu/St de contenido en Bu del 62 %.	31	3,15	Polvo homogéneo de suave fluencia
		4,2	Polvo homogéneo de suave fluencia
		0	La lechada era una crema espesa. Por filtración se perdió más del 50% de polímero de injerto análogo al caucho.
30 partes de MMA/EA injertadas a 60 partes de copolímero Bu/St de contenido en Bu del 62 %.	37	3,15	Polvo homogéneo de suave fluencia.
		4,2	Polvo homogéneo de suave fluencia.
		0	Lechada difícil de manipular. Por filtración se perdió el 70% del polímero de injerto análogo al caucho.
30 partes de MMA/EA injertadas a 70 partes de copolímero Bu/St de contenido en Bu del 62%.	43	4,2	Producto inaceptablemente basto.
		0	Polvo homogéneo de suave fluencia.
20 partes de MMA/EA injertadas sobre 80 partes de copolímero Bu/St de contenido en Bu del 62 %.	50	4,2	Polvo inaceptablemente basto.
		0	Polvo homogéneo de suave fluencia.

MMA = metacrilato de metilo)
 EA = acrilato de etilo)
 Bu = butadieno
 St = estireno

En todos los casos la relación de metacrilato de metilo/acrilato de etilo era de 90:10



En todos los casos el látex de copolímero de injerto análogo al caucho tenía un contenido en sólidos del 40 % y se añadieron 8,2 kg del látex.

5. Sorprendentemente, se pudo observar que aunque el proceso de la presente invención es necesario para la incorporación conveniente del modificador polímero para los copolímeros de injerto análogos al caucho que contienen menos del 40 % de butadieno, el proceso de la invención es en efecto perjudicial para el producto cuando se emplean cauchos que tienen un contenido en butadieno superior al 40 %.
- 10.

- N O T A -

15. 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 Inglaterra, con fecha 19 de abril de 1968, bajo el número 18672/68, acogiéndose por lo 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 para la producción de composiciones que contienen polímeros de cloruro de vinilo; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

- 1^a.- Procedimiento para la producción de composiciones que contienen polímeros de cloruro de vinilo, más particularmente de mezclas de un polímero de cloruro de vinilo y otro modificador polímero que contiene menos del 40 % en peso de unidades derivadas de butadieno, en el que un mate-
- 30.



- rial monómero, que comprende cloruro de vinilo o una mezcla de cloruro de vinilo y una cantidad menor de uno o más monómeros copolimerizables, se polimeriza en suspensión acuosa en un recipiente de reacción y, después de conseguirse la
5. conversión deseada del material monómero a polímero, se añade a la lechada del polímero de cloruro de vinilo, y se coagula en la misma, un látex acuoso que contiene 0,5 a 40 partes en peso de dicho modificador polímero por cada 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, sometiéndose
10. a continuación la mezcla a un proceso de filtración y secado para separar el polímero de cloruro de vinilo y dicho modificador polímero del medio acuoso, caracterizado porque, después de la coagulación del látex y antes de la etapa de filtración, la lechada del polímero de cloruro de vinilo que
15. contiene el látex coagulado, se agita en presencia de 0,1 a 10 % en peso, basado en el peso del polímero de cloruro de vinilo, de un líquido orgánico que haga pegajosas a las superficies de las partículas de polímero de cloruro de vinilo de tal modo que por filtración y secado se obtenga un polí-
20. mero en polvo en el que por lo menos un 75 % en peso de dicho modificador polímero se encuentra retenido y por lo menos un 99 % en peso de dicho polvo pasa a través de un tamiz de malla 52.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico es cloruro de vinilo.

30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque, después de conseguirse la conversión deseada del material monómero a polímero, se ventila del recipiente de reacción el cloruro de vinilo residual, en tal cantidad que permanezca del 0,1 al 10 % en peso de cloruro de

19 ABR 1969



vinilo, basado en el peso del polímero de cloruro de vinilo, y a continuación se añade el látex al recipiente de reacción y se coagula en él.

5. 4ª.- Procedimiento para la producción de composiciones que contienen polímeros de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

19 ABR. 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LIMITED

GÓMEZ ACEBO Y MODEY
S.A. Firmado: F. Hernández Ruiz