

400796

15 ABR



Int. Cl.	C08G
----------	------

P.- 50.423

PA-20

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad japonesa

con domicilio en 3, 3-Chome, Nakanoshima, Kita-ku,  
Osaka, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE  
RESINA DE CLORURO DE VINILO"

(Clase Internacional C08g)

400796

15 ABR



Esta invención se refiere a una composición de resina de cloruro de vinilo que tiene aptitud para ser trabajada y propiedades físicas favorables. Más particularmente, esta invención se refiere a (1) composiciones de resina de cloruro de vinilo de preparación especial que comprenden como ingredientes principales resina de cloruro de vinilo, poli(metacrilato de metilo) y un copolímero de una cantidad superior de un monómero seleccionado del grupo que consta de un éster del ácido acrílico y un éster del ácido metacrílico (excepto el éster metílico) con una cantidad inferior de metacrilato de metilo, y se refiere a (2) una composición de resina de cloruro de vinilo que comprende como ingredientes principales (A) una resina de cloruro de vinilo y (B) dos copolímeros de (a) metacrilato de metilo con (b) un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión del metacrilato de metilo), uno de los cuales está compuesto de una cantidad principal de (a) y una pequeña cantidad de (b) y el otro de los cuales está compuesto de una pequeña cantidad de (a) y de una cantidad principal de (b).

El cloruro de vinilo se ha utilizado ampliamente debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, pero el poli(cloruro de vinilo) tiene un defecto en su aptitud para ser trabajado, ya que su temperatura de trabajo se aproxima a la temperatura de descomposición

400796

15



térmica y se necesita un periodo de tiempo largo para obtener el estado fundido. Además, el poli(cloruro de vinilo) tiene algunos defectos sobre la aptitud del producto para ser trabajado en un tratamiento secundario, con respecto al estado superficial después del moldeo por extrusión y al estado de los materiales fundidos amasados en el trabajo de calandrado.

Se han ensayado muchas técnicas para superar tales defectos. Estas consisten, esencialmente, en la adición de plastificantes, en la copolimerización de cloruro de vinilo con otro monómero o en la adición de otras resinas al poli(cloruro de vinilo), pero estas técnicas tienen defectos, cada una de ellas. En resumen, la aptitud para ser trabajado no puede mejorarse suficientemente a la vez que se mantienen las excelentes propiedades físicas y químicas del poli(cloruro de vinilo). Por ejemplo, la adición de plastificantes y la copolimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros cambian en gran manera las propiedades físicas. Cuando se añaden al poli(cloruro de vinilo) otras sustancias resinosas, la viscosidad en estado fundido del poli(cloruro de vinilo) disminuye y asimismo disminuye la temperatura de trabajo. Aún cuando la fluidez del poli(cloruro de vinilo) mejora ostensiblemente mediante esta adición, la gelatinización del poli(cloruro de vinilo) acaba de forma insuficiente debido al

400796

15 APR 1972

consumo de la energía de amasado con la fluidez. Así pues, un estado ostensiblemente transparente de los artículos es inferior en propiedades físicas a un poli(cloruro de vinilo) suficientemente gelatinizado. Aunque se conocen sustancias resinosas que elevan la viscosidad en estado fundido del poli(cloruro de vinilo), la adición de una de tales sustancias resinosas produce algo de sustancias no gelatinizadas (denominadas "ojo de pescado") que perjudica el aspecto de los artículos.

El objeto de esta invención es proporcionar composiciones que tienen una aptitud para ser trabajadas excelente, superando los citados defectos sobre el estado superficial o la aptitud secundaria para ser trabajados de los artículos, para acelerar la gelatinización de resinas de cloruro de vinilo, si es posible, a la vez que se mantienen las propiedades aprovechables de las resinas de cloruro de vinilo.

La presente invención se refiere a

(1) Una composición de resina de cloruro de vinilo que tiene aptitud para ser trabajada y propiedades físicas favorables, que comprende 100 partes en peso (indicadas más adelante como "partes") de (A) un poli(cloruro de vinilo), un copolímero de 80% en peso (indicado más adelante como "%") por lo menos, de cloruro de vinilo, con un monómero copolimerizable con éste, o un poli(cloruro de

409796



vinilo) clorado posteriormente, e incorporado en ella,  
0,1 - 100 partes de (B) un producto de polimerización en  
dos etapas obtenido mediante polimerización en emulsión  
de 50 - 99 partes de (I) metacrilato de metilo sólo, o  
5 una mezcla monómera que consta de una cantidad principal  
de (a) metacrilato de metilo, una pequeña cantidad de (b),  
un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrí-  
lico (con exclusión de metacrilato de metilo) y (c) otro  
monómero copolimerizable con los monómeros (a) y (b) en  
10 cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monóme-  
ros (a), (b) y (c), y polimerizar después en presencia del  
látex de polímero que resulta 50 - 1 partes de (II); una  
mezcla monómera que consta de una pequeña cantidad de (a')  
metacrilato de metilo, (b') una cantidad principal de un  
15 éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico  
(con exclusión de metacrilato de metilo) y (c') otro mo-  
nómero copolimerizable con los monómeros (a') y (b') en  
cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monóme-  
ros (a'), (b') y (c').  
20 (2) Una composición de resina de cloruro de vinilo que  
tiene aptitud para ser trabajada y propiedades físicas  
favorables, que comprende 100 partes de (A) un poli(cloru-  
ro de vinilo), un copolímero de 80% por lo menos de clo-  
ruro de vinilo con un monómero copolimerizable con éste o  
25 un poli(cloruro de vinilo) clorado posteriormente, e in-

400796



corporado en ella, 0,1 - 100 partes de (B) una mezcla polímera obtenida mezclando en estado de látex 50 - 99 partes de (I) un homopolímero de metacrilato de metilo, o un copolímero formado mediante polimerización en emulsión de una mezcla monómera que consta de una cantidad principal de (a) metacrilato de metilo, (b) una pequeña cantidad de un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión de metacrilato de metilo ) y (c) otro monómero copolimerizable con los monómeros (a) y (b) en una cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monómeros (a), (b) y (c), con 50 - 1 parte de (II) un copolímero obtenido mediante polimerización en emulsión de una mezcla monómera que consta de una pequeña cantidad de (a') metacrilato de metilo, una cantidad principal de (b') un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión de metacrilato de metilo) y (c') otro monómero copolimerizable con los monómeros (a') y (b') en cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monómeros (a'), (b') y (c'), y coagular después la mezcla que resulta.

Los componentes de la presente composición de esta invención se explican detalladamente de la siguiente manera :

El componente A que forma la composición de esta invención, a saber, resina de la serie de cloruro de

15



**400796**

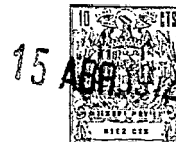
vinilo, significa poli(cloruro de vinilo), copolímero de más de 80 partes de cloruro de vinilo, con una o más clases de monómeros copolimerizables con éste, o poli(cloruro de vinilo) clorado más tarde. Estas resinas de cloruro de vinilo pueden utilizarse aisladamente o en mezcla de dos o más clases de ellas.

Otro de los componentes de la presente composición, a saber el componente B, puede prepararse mediante los dos métodos siguientes.

(1) En primer lugar metacrilato de metilo sólo; o una mezcla monómera que contiene una cantidad principal de metacrilato de metilo, se somete a la polimerización en emulsión y después en presencia del látex de polímero que resulta se polimeriza una mezcla monómera que contiene un éster del ácido acrílico y/o un éster del ácido metacrílico con exclusión del metacrilato de metilo (producto de polimerización en dos etapas).

(2) Un homopolímero de metacrilato de metilo, o un copolímero que contiene una cantidad principal de metacrilato de metilo que se obtiene mediante polimerización en emulsión se mezcla en estado de látex con un

400796



5

copolímero que contiene una cantidad principal de un éster del ácido acrílico y/o un éster del ácido metacrílico con exclusión de metacrilato de metilo que se obtiene mediante la polimerización en emulsión, y la mezcla se coagula (mezcla de polímeros combinados en estado de látex).

10

Cada uno de los productos preparados mediante métodos comparativos distintos de los anteriores, por ejemplo, a) un método de polimerización ordinario en que todos los monómeros que constituyen el componente (B) se copolimerizan al azar (copolímeros al azar), b) un método en el que los monómeros que constituyen el componente (II) se someten a la polimerización en emulsión y después los monómeros que constituyen el componente (I) se polimerizan en presencia del látex de polímero que resulta (productos de polimerización en dos etapas opuestas), y c) un método en el que los monómeros que constituyen el componente (I) y los monómeros que constituyen el componente (II) se copolimerizan por separado, se coagulan los latices de copolímeros que resultan, y después se mezclan en estado pulverulento (mezclas pulverulentas), es defectuoso en cuanto a su aptitud para ser trabajado y a su transparencia.

25

Aunque no se ha aclarado como influye la

31-3-72

400796

15 APR 1972



estructura fina del polímero (B) en la composición de resina de cloruro de vinilo que resulta, parece que cuando partículas finas del copolímero blando (II) que comprende como ingrediente principal un éster del ácido acrílico y semejantes y que tiene una temperatura de reblandecimiento baja, se unen alrededor de finas partículas de poli(metacrilato de metilo), o de copolímero (I) que contiene metacrilato de metilo en cantidad mayor y que posee una temperatura de reblandecimiento alta, y estas partículas de copolímero en tal estado se mezclan con una resina de cloruro de vinilo, se acelera la gelificación y se obtiene un efecto de gelificación completa. Tales fenómenos son evidentes de los resultados mostrados en las Tablas 1 y 2.

Son ejemplos de ésteres del ácido acrílico y de ésteres del ácido metacrílico, que son materias primas para los constituyentes (I) y (II) del producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera formada en el estado de látex (B), acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de cloroetilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de cloroetilo. Estos compuestos pueden utilizarse aisladamente o en forma de mezclas de dos o más de ellos. Se prefiere en es-



pecial el uso de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n-butilo.

Pueden reemplazarse partes de metacrilato de metilo (a) y (a') y de ésteres del ácido acrílico y/o de ésteres del ácido metacrílico con exclusión de metacrilato de metilo (b) y (b') a emplear para los constituyentes (I) y (II), por otros monómeros (c) y (c') copolimerizables con ellos, sin cambiar las proporciones de los monómeros (a) y (b) o (a') y (b'). Con objeto de no reducir méritos de la composición de esta invención, se prefiere que la cantidad de estos otros monómeros sea inferior al 20% basada en el constituyente (I) o (II). Como tal tercer monómero pueden ponerse de ejemplo nitrilos insaturados (tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres vinílicos (tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo) y monómeros que contienen en la molécula dos o más dobles enlaces (tales como dimetacrilato de monoetilenglicol, metacrilato de dietilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol). Estos monómeros pueden utilizarse aisladamente o en mezclas de dos o más de ellos. Ya que cualquiera de los dos monómeros (c) o (c') tiene una posición independiente en la composición, pueden utilizarse independientemente como monómero (c) ó (c'), o cualquiera de los dos o ambos pueden no ser utilizados.

409796

15



Se obtienen mejores resultados utilizando el producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera (B) que tiene un grado de polimerización que excede de un cierto nivel, cuando se incorpora a una resina de cloruro de vinilo. Aún cuando el grado preferido de polimerización del componente (B) varía, dependiendo, en general, de la composición y del grado de polimerización de la resina de cloruro de vinilo, es ventajoso utilizar el componente (B) que tiene una viscosidad específica, medida a 30°C en solución bencénica a una concentración del polímero de 0,4 g/100 cc, de 0,1, al menos y preferiblemente de 0,5 al menos.

Es bien conocido amasar poli(metacrilato de metilo) con una resina de cloruro de vinilo. Sin embargo, ya que la temperatura de reblandecimiento del poli(metacrilato de metilo) es demasiado alta, no puede alcanzarse suficiente dispersión del poli(metacrilato de metilo) bajo las condiciones de tratamiento ordinarias para resinas de cloruro de vinilo y grandes porciones quedan sin gelificar. Si la dispersión de poli(metacrilato de metilo) se efectúa bajo condiciones de tratamiento rigurosas para conseguir la gelificación, la resina de cloruro de vinilo que resulta no es aplicable al uso práctico debido a la degradación térmica. En el caso en que se amase poli(metacrilato de metilo) cuya fluidez térmica se haya

400796

15



aumentado reduciendo el grado de polimerización, con una resina de cloruro de vinilo, aun cuando no queden porciones sin gelificar, cualquier efecto de mejorar la aptitud para ser trabajada de la resina de cloruro de vinilo no se consigue de ninguna manera y, por consiguiente, la propiedad de aceleración de la gelificación, el estado superficial y la capacidad de tratamiento secundario del producto, no se mejoran.

Es conocido también amasar un copolímero al azar de metacrilato de metilo y un éster del ácido acrílico, con una resina de cloruro de vinilo. Aunque se considera que el fin de tal método reside en la obtención de una gelificación completa de la composición empleando tal copolímero que tiene una temperatura de reblandecimiento inferior a la del poli(metacrilato de metilo), si la cantidad del ácido acrílico copolimerizado es pequeña, quedan porciones sin gelificar en el producto amasado con la resina de cloruro de vinilo. Por otra parte, si la cantidad de ácido acrílico es grande, la transparencia de la resina de cloruro de vinilo disminuye. Así pues es imposible resolver a la vez ambos problemas.

En el caso de que sólo el constituyente (I) del polímero (B) en la composición de esta solicitud se utilice y amase con una resina de cloruro de vinilo, la composición que resulta es defectuosa en lo que respecta

400796

15 ABR



a la presencia de porciones sin gelificar. Sin embargo, en el caso en que se amase con una resina de cloruro de vinilo el producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera formada en estado de látex (B) que comprende el constituyente (II) así como el constituyente (I), el defecto anterior se supera y se obtiene una composición caracterizada por un tiempo de gelificación muy corto sin que quede porción alguna sin gelificar, y por poseer una buena transparencia. Además, la composición retiene las excelentes propiedades físicas y químicas inherentes a las resinas de cloruro de vinilo. Aún más, la adición del polímero (B) proporciona al producto una superficie uniforme y brillante, y el producto exhibe diversos méritos en el tratamiento secundario. Por ejemplo, puede estirarse profundamente con facilidad en el momento del moldeo en vacío. En el caso en que sólo se incorpore el constituyente (II) a la resina de cloruro de vinilo, puede evitarse la presencia de porciones sin gelificar pero la composición que resulta es semitransparente u opaca. Además, la composición tiene un efecto inferior de aceleración de la gelificación. Es ventajoso emplear el producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera (B) en cantidad de 0,1 - 100 partes por 100 partes de la resina de cloruro de vinilo (A). Cuando el componente (B) se incorpora en una cantidad que excede de 100 partes,

400796



la composición que resulta es inferior en resistencia a la llama y en resistencia química. A contenidos del componente (B) inferiores a 0,1 partes, no se obtiene mejora sustancial de la aptitud para ser trabajado.

5 El empleo de un producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera (B) en que la cantidad de ingrediente (II) es mayor que la cantidad del ingrediente (I) no es preferido, debido a que la composición de resina de cloruro de vinilo que resulta es inferior en  
10 lo que respecta a la transparencia.

El constituyente (II) del polímero (B) consta de una cantidad menor de (a') metacrilato de metilo, una cantidad mayor de (b') un monómero seleccionado entre ésteres del ácido acrílico y ésteres del ácido metacrílico con exclusión del metacrilato de metilo, y (c') otro  
15 monómero copolimerizable con éstos en cantidad inferior al 20% basada en los monómeros (a'), (b') y (c'). Para obtener una composición de resina de cloruro de vinilo que está exenta de porciones sin gelificar así como bien acelerada en la gelificación, con un grado adecuado de gelifi  
20 cación, es necesario que el constituyente (II) tenga una buena compatibilidad con la resina de cloruro de vinilo (A) y el constituyente (I) del polímero (B), y que tenga una temperatura de reblandecimiento considerablemente más  
25 baja que la de (A) y (I). Para mantener una temperatura

400796



de reblandecimiento más baja en el constituyente (II) es esencial que la cantidad del monómero (a') sea más pequeña que la cantidad del monómero (b'). Si la cantidad del monómero (a') es mayor que la cantidad del monómero (b'), se forma un copolímero al azar semejante al producto obtenido mediante el método comparativo antes citado, y la composición que resulta comprende porciones sin gelificar.

La incorporación del producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera (B) a la resina de cloruro de vinilo (A) puede llevarse a cabo mediante métodos habituales, y la forma de incorporación no es crítica.

En la polimerización en emulsión efectuada para obtener los constituyentes (I) y (II) del producto de polimerización en dos etapas o mezcla polímera (B), puede utilizarse cualquiera de los emulgentes conocidos, o pueden emplearse iniciadores de polimerización hidrosolubles, oleo-solubles y de tipo redox. El grado de polimerización puede ajustarse opcionalmente eligiendo una combinación adecuada de la temperatura de polimerización y del agente de transferencia de cadena, según la técnica habitual.

La composición de resina de cloruro de vinilo que resulta puede emplearse para el moldeo con o sin

400796



estabilizadores, lubricantes, agentes de refuerzo para resistencia al impacto, plastificantes, agentes colorantes, cargas, agentes de insuflado y otros aditivos.

Ahora se ilustrarán mediante Ejemplos, realizaciones y efectos de esta invención.

Ejemplo 1

En un reactor provisto de agitador, se coloca una solución acuosa de dodecilbencenosulfonato sódico (2 partes) y persulfato amónico (0,1 partes), y se aña de agua hasta una cantidad de 200 partes. El oxígeno contenido en la parte vacía y en el agua se elimina, y la solución se agita a 60°C. Se añade metacrilato de metilo (80 partes) en 4 horas. Después de añadir el monómero, la mezcla resultante se agita con calentamiento durante una hora, con lo que la polimerización se completa sustancialmente. Se añade una mezcla de acrilato de etilo (13 partes) y metacrilato de metilo (7 partes) en una hora, y la mezcla se mantiene a 60°C durante 1,5 horas y se enfría. La conversión de polimerización es de 99,5%. El látex se saló con cloruro sódico, se filtró, se lavó con agua y se secó obteniéndose el polímero (1) (98 partes). La viscosidad específica de la muestra de polímero (1) es 1,60, medida en solución bencénica (0,4g/100ml) a 30°C.

Se llevan a cabo procedimientos similares

400796



15 AB

para obtener los polímeros (2) a (4) como ejemplos comparativos. El polímero (2) se prepara polimerizando sólo metacrilato de metilo correspondiente al polímero (I). El polímero (3) se prepara polimerizando una mezcla de acrilato de etilo (13 partes) y metacrilato de metilo (7 partes) correspondiente al polímero (II). El polímero (4) es un copolímero al azar obtenido polimerizando una mezcla de monómeros que constituyen la muestra de polímero (1).

5

10

Cada muestra de polímero (5 partes) se mezcla con poli(cloruro de vinilo) (grado promedio de polimerización : 660) (100 partes), estabilizador de octil mercáptida de estaño (1,5 partes), epóxido de aceite de soja (1,5 partes), estearato de butilo (1,0 parte) y éster poliglicólico de ácido alifático (0,5 partes), y la mezcla que resulta se somete al ensayo siguiente. Los resultados se indican en la Tabla 1.

15

20

25

15 APR 1966

400796

400796

Tabla 1

Preparación del polímero (B)		Ejemplos comparativos			
		1	2	3	4
Ejemplo de la invención		Sólo polímero (I)	Sólo polímero (II)	Monómeros que constituyen los polímeros (I) y (II) mezclados y polimerizados para dar el copolímero al azar	Exento del polímero (B)
Monómero (I) polimerizado en emulsión, y monómeros (II) añadidos para polimerizarse con él en la misma fase		(2)	(3)	(4)	
Muestra de polímero N°		(1)			
Cantidad de los monómeros que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad del monómero que constituye el polímero (I)	80	0	0	0
	Cantidad del monómero que constituye el polímero (II)	13	65	(13)	0
Tanto por ciento (%) de (a) en el Polímero (II) 65			65		
Proporción (I)/(II) del polímero (B)		80/20	0/100	-	-

Subcomponente del componente B

400796

Tabla 1

			Ejemplo de la invención	Eje 1	
Subcomponente del componente B	Preparación del polímero (B)		Monómero (I) polimerizado en emulsión, y monómeros (II) añadidos para polimerizarse con él en la misma fase	Sólo polí- mero (I)	
	Muestra de polímero Nº			(1)	(2)
	Cantidad de los monóme- ros que cons- tituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad del monómero que constituye el polímero (I)	Metacrila to de me- tilo	80	100
		Cantidad del monómero que constituye el polímero (II)	(b') Acrila to de etilo	13	0
			(a') Acrila to de metilo	7	0
	Tanto por ciento(%) de (a) en el Polímero (II) 65				-
Proporción (I)/(II) del polímero (B)			80/20	100/0	

15



400796

Ejemplos comparativos			
1	2	3	4
Sólo polí- mero (I)	Sólo polí- mero (II)	Monómeros que constituyen los polímeros (I) y (II) mezclados y polimerizados para dar el co- polímero al azar	Exento del po- límero (B)
(2)	(3)	(4)	
100	0	0	0
0	65	(13)	0
0	35	(87)	0
- 100/0	65 0/100	- -	

400796

400796<sup>15</sup> AB



Aptitud para ser trabajada	Sustancia no gelatinizada	Ninguna	Encontrada muchísima	Ninguna	Encontrada bastante	Ninguna
	Periodo de gelificación (minutos)	0,3	1,5	1,0	1,0	4,0
	Grado de gelificación	1	2	2	2	4
Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales	77,9	69,8	3,0	77,0	73,0
	Valor de opalescencia (%)	3,5	Nota 1)	Nota 2)	3,5	4,5
	Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda T400(%)	51,5	2,5	0	48,0	43,5
	T600(%)	75,5	55,0	0	73,0	68,0

Propiedades de la composición final

400796

Propiedades de la composición final	Aptitud para ser trabajada	Sustancia no gelatinizada	Ninguna	Encontrados
		Periodo de gelificación (minutos)	0,3	1,5
		Grado de gelificación	1	2
	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales	77,9	69,8
		Valor de opalescencia (%)	3,5	Nota 1)
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda T400(%)	51,5	2,5
		T600(%)	75,5	55,0

400796<sup>15</sup> AB



Encontrada muchísima	Ninguna	Encontrada bastante	Ninguna
1,5	1,0	1,0	4,0
2	2	2	4
69,8	3,0	77,0	73,0
Nota 1)	Nota 2)	3,5	4,5
-	-		
2,5	0	48,0	43,5
55,0	0	73,0	68,0

400796

15 ABR 1960



Nota 1) El valor de opalescencia no pudo medirse debido a una gran cantidad de sustancias no gelatinizadas en la placa transparente.

Nota 2) El valor de opalescencia no pudo medirse debido a una turbidez blanca en la placa transparente.

La aptitud para ser trabajado se determina, trabajando una muestra (55,0 g) a 160°C de temperatura del mezclador, con un medidor, plastógrafo de Brabender.

El periodo de gelatinización representa el tiempo máximo (minutos) de la resistencia al mezclado después del comienzo del trabajo. A medida que el periodo es más corto, el trabajo es más fácil y la gelatinización es más rápida y mejor activada. La sustancia no gelatinizada (denominada "ojo de pescado") se obtiene mezclando la composición durante 10 minutos después de obtener la resistencia al mezclado máxima, tomando una muestra trabajada, estirándola en un espesor inferior a 0,3 mm con un rodillo y examinando la lámina estirada a simple vista. El grado de gelatinización se obtiene determinando a simple vista, desde el sentido de la transparencia, el grado de gelatinización de la composición cuando se determina la sustancia no gelatinizada. Cuando la gelatinización no está bien conseguida, el interior de la composición de resina de cloruro de vinilo tiene algunos espacios huecos que fallan en dar un sentido de transpa-

400796



15 ABR 1977

rencia suficiente. Un número más pequeño muestra una grado de gelatinización más avanzado. La aptitud para ser trabajada se determina de la misma manera antes descrita.

5                                   La transparencia se obtiene mezclando la composición a 150°C durante 5 minutos con un rodillo, comprimiéndola a 160°C durante 15 minutos para preparar una placa de 3 mm de espesor y determinando la transparencia de la placa. El tanto por ciento de transmisión de rayos totales y los valores de opalescencia se miden según JISK-6714. Un número mayor del tanto por ciento de transmisión de rayos totales indica una mejor transparencia y un número más pequeño del valor de opalescencia indica una mejor transparencia. El tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda se mide mediante un espectrofotómetro sobre la norma de que el tanto por ciento de transmisión de rayos visibles a 400 mμ y 600 mμ es, cada uno, T400 y T600. En particular, una mezcla de resina de un éster del ácido metacrílico y de resina de cloruro de vinilo presenta frecuentemente una turbiedad azulada, y el grado de turbiedad puede determinarse mediante T400. El valor de T600 significa transparencia, mostrando casi la misma inclinación que el tanto por ciento de transmisión de rayos totales. Un valor grande de T400 y de T600 representa una mejor transpa-

10

15

20

25

400796

15 APR 1952



rencia (la composición, preparación de muestras para ensayo, y métodos de medida se llevan a efecto similarmente más adelante en "transparencia").

5 Por consiguiente, es evidente según los resultados anteriores, que la muestra de polímero (1) de esta invención es mejor en aptitud para ser trabajada y en transparencia que las muestras de los polímeros testigos (1) y (2). Todavía, la muestra de polímero (1) de esta invención resulta excelente en todos los puntos de aptitud para ser trabajada, incluyendo en particular el  
10 problema de la sustancia no gelatinizada y es conveniente en transparencia en comparación con la muestra del polímero de control (3) del copolímero al azar que tiene la misma composición de monómeros que la de la presente invención. Comparada con la composición exenta de sustancias polímeras, la presente muestra de polímero (1) tiene  
15 una aptitud para ser trabajada excelente. Así pues, la composición de la muestra de polímero (1) de esta invención que contiene poli(cloruro de vinilo) muestra un periodo de gelatinización corto y una aptitud para ser trabajada favorable, sin sustancias no gelatinizadas. La  
20 presente composición es excelente en cuanto a transparencia, mostrando un valor bajo de opalescencia y pequeña turbiedad en T400.

25

31-3-72

409796

15



Ejemplo 2

Las muestras siguientes preparadas mezclando resina de cloruro de vinilo con el polímero (B) se someten a los mismos ensayos indicados en el Ejemplo 1, con  
5 objeto de examinar la diferencia existente entre los métodos de preparación de polímeros (B). Los datos obtenidos en el Ejemplo 1 se refieren a la muestra de polímero (I). Esta muestra se considera que tiene parcialmente estructura injertada o de bloque. El látex (2) y el látex (3)  
10 de la muestra de polímero (J) (diámetro granular promedio de cada uno : casi 1000 Å) se mezclan en la proporción de 8:2 con objeto de obtener la misma composición que la de muestra de polímero (1), y la mezcla que resulta se coprecipita con cloruro sódico, se lava con agua y se se-  
15 ca para obtener una muestra de ensayo. La muestra de control (K) se prepara coagulando cada látex de las muestras de polímero (2) y (3), secando para obtener polvo que posee casi la misma distribución granular que el poli(cloruro de vinilo) respectivamente, y mezclando los dos pol-  
20 vos en la proporción de 8:2 con objeto de obtener la misma composición que la de la muestra de polímero (1).

La muestra de control(L) se prepara utilizando los mismos monómeros totales que los utilizados en la muestra de polímero (1) y polimerizando (I) y (II) en  
25 orden contrario. Por consiguiente, se añade una mezcla

409796

15 APR 1972



de acetato de etilo (13 partes) y metacrilato de metilo  
(7 partes) (que corresponde al polímero (II) ), en una  
hora, al medio de polimerización descrito en el Ejemplo  
1, la mezcla resultante se agita con calentamiento duran-  
5 te 1 hora para completar sustancialmente la polimeriza-  
ción. Se añade metacrilato de metilo (80 partes) (que co-  
rresponde al polímero (I) ) en 4 horas, y la mezcla que  
resulta se mantiene a 60°C durante 1,5 horas, se sala pa-  
ra coagular y se seca para obtener la muestra testigo  
10 (I).

Las 4 muestras anteriores se disponen de  
manera que tengan casi la misma distribución granular que  
la del poli(cloruro de vinilo) empleado, en vista de la  
influencia del tamaño granular sobre la sustancia no ge-  
15 latinizada residual.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

20

25

31-3-72



15 APR 1966

400796

400796

Tabla 2

Marca de la muestra		Ejemplo de esta invención		Ejemplos comparativos	
		(I)	(J)	(K)	(L)
Preparación del Polímero (B)		Monómero (I) polimerizado en emulsión y monómeros (II) añadidos para polimerizarse con él en la misma fase	(I) y (II) polimerizados en emulsión respectivamente y mezclados en látex	(I) y (II) polimerizados en emulsión respectivamente, tratados respectivamente y mezclados en polvo	Monómeros (II) polimerizados en emulsión y monómero (I) añadido para polimerizarse con él
Cantidad de los monómeros que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (I)	80	80	80	80
Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (II)	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (I)	13	13	13	13
	(a') metacrilato de metilo	7	7	7	7
Tanto por ciento de (a) en el polímero (II)		65	65	65	65
Proporción de (I)/(II) en el polímero (B)		80/20	80/20	80/20	80/20

Subcomponente del componente B

400796

Tabla 2

			Ejemplo de esta	invenció
Marca de la muestra			(I)	(J)
Preparación del Polímero (B)			Monómero (I) polimerizado en emulsión y monómeros (II) añadidos para polimerizarse con él en la misma fase	(I) y (II) emulsión y mezclada en látex
Subcomponente del componente B	Cantidad de los monómeros que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (I)	Metacrilato de metilo 80	80
		Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (II)	(b') Acrilato de etilo 13	13
			(a') metacrilato de metilo 7	7
	Tanto por ciento de (a) en el polímero (II)		65	65
Proporción de (I)/(II) en el polímero (B)			80/20	80/20

15 ABR 1952



400796

invención	Ejemplos comparativos	
(J)	(K)	(L)
(I) y (II) polimerizados en emulsión respectivamente y mezclados en látex	(I) y (II) polimerizados en emulsión respectivamente, tratados respectivamente y mezclados en polvo	Monómeros (II) polimerizados en emulsión y monómero (I) añadido para polimerizarse con él
80	80	80
13	13	13
7	7	7
65	65	65
80/20	80/20	80/20

400796



15 ABR 1952  
400796

Aptitud para ser tra- bejada	Sustancia no gelatinizada	Ninguna	Ninguna	Encontrada bastante	Encontrada bastante
	tiempo de ge- lificación (minutos)	0,3	0,4	1,5	1,3
	Grado de geli- ficación	1	1	2	2
Transparencia	Tanto por cien- to de transmisión de rayos tota- les (%)	77,9	77,0	71,0	75,3
	Valor de opales- cencia (%)	3,5	3,8	Nota 1) -	4,5
	Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sóla longitud de onda T400(%)	51,5	50,7	5,3	47,0
	T600(%)	75,5	74,3	57,3	72,0

Propiedades de la composición final

400796

Propiedades de la composición final	Aptitud para ser trabajada	Sustancia no gelatinizada	Ninguna	Ni
		tiempo de gelificación (minutos)	0,3	0,
		Grado de gelificación	1	1.
	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	77,9	77,
		Valor de opalescencia (%)	3,5	3,
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda T400(%)	51,5	50,
	T600(%)	75,5	74,3	

400796

15



Ninguna	Encontrada bastante	Encontrada bastante
0,4	1,5	1,3
1	2	2
77,0	71,0	75,3
3,8	Nota 1) -	4,5
50,7	5,3	47,0
74,3	57,3	72,0



400796

Nota 1) El valor de opalescencia no pudo medirse debido a la existencia de una gran cantidad de sustancia no gelatinizada sobre la placa transparente.

Es evidente, según los resultados anteriores, que la composición de la presente invención puede dar lugar a producto desprovisto de sustancia sin gelatinizar, que gelatiniza en un periodo de tiempo corto y que posee un buen grado de gelatinización según el método de preparación del polímero (b). La más favorable es la muestra de polímero (I), y a continuación la muestra de polímero (J).

### Ejemplo 3

Las muestras de polímeros (5) a (12) se obtienen efectuando los mismos procedimientos del Ejemplo 1, utilizando las cantidades de cada monómero de (I) y (II) en el polímero (B) que se indican en la Tabla 3 y cambiando la proporción de éster del ácido acrílico o de éster del ácido metacrílico (excepto metacrilato de metilo) (a) y metacrilato de metilo (b) en (II). Los ensayos se llevan a cabo como en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 3. Se hace referencia en ella a los resultados de la muestra de polímero (1), obtenidos en el Ejemplo 1.

Las muestras de polímeros testigos (9) y

400796

15



(10) dejan sustancias no gelatinizadas y necesitan un periodo de tiempo largo para gelatinizar debido a la cantidad demasiado pequeña de (a) en el polímero (II). Las muestras de polímeros testigos (10) y (11) carecen de transparencia y son capaces de dejar sustancia no ge-  
5 latinizada debido a la presencia de sólo (a) y a la ausencia de metacrilato de metilo (b) en el polímero (II). La muestra de polímero (8) que utiliza otra clase de monó-  
mero en el polímero (II) dentro de la extensión de la  
10 composición de esta invención, muestra resultados equivalentes. Es evidente que cada una de las muestras de polímeros de esta invención son excelentes en aptitud para ser trabajadas y en transparencia.

15 Ejemplo 4

Las muestras de polímeros (13) - (19) se obtienen repitiendo los mismos procedimientos del Ejemplo 1, utilizando las cantidades de monómeros (I) y (II) en el polímero (B) mostradas en la Tabla 4, y cambiando la  
20 proporción de (I) y (II) en el polímero (B). Los ensayos se llevan a cabo de manera semejante a la del Ejemplo 1. La Tabla 4 muestra los resultados. Se hace referencia en ella a los resultados de las muestras de polímeros (1) y (2) del Ejemplo 1.

25

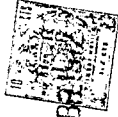
31-3-72

400796

Tabla 3

400796

15 ABR 1966



Muestra de polímero N°		Ejemplo de esta invención						Ejemplo comparativo			
		(1)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	
Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (I)	Cantidad del monómero que constituye el polímero	80	80	80	70	80	70	90	80	80	
	Metacrilato de metilo										
Cantidad que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (II)	13		10	10	13	10	10	10	5	
	b'. Acrilato de etilo										
Subcomponente del componente B	b'. Metacrilato de n-butilo		13	5	10				10		
	c. Acrilonitrilo					2					
Tanto por ciento (%) de (a) en el polímero (II)	a'. Metacrilato de metilo	7	7	5	10	5	20			15	
	Lo										
Tanto por ciento (%) de (a) en el polímero (II)		65	65	75	67	65	33	0	0	25	
Proporción (I)/(II) en el polímero (B)		30/20	80/20	80/20	70/30	80/20	70/30	90/10	80/20	80/20	

400796

Tabla 3

				Ejemplo de esta i.		
Muestra de polímero N°				(1)	(5)	(6)
Subcomponente del componente B	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (I)	Cantidad del monómero que constituye el polímero (I)	Metacrilato de metilo	80	80	80
	que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (II)	b'.Acrilato de etilo	13		10
			b'.Metacrilato de n-butilo		13	5
			c. Acrilonitrilo			
			a'.Metacrilato de metilo	7	7	5
Tanto por ciento(%) de (a) en el polímero (II)				65	65	75
Proporción (I)/(II) en el polímero (B)				30/20	80/20	80/20

15 ABR 1977  
 10 25 115  
 J. L. G. 112 512

400796

la 3

	Ejemplo de esta invención					Ejemplo comparativo			
	(1)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
lato lo	80	80	80	70	80	70	90	80	80
lato tilo	13		10	10	13	10	10	10	5
cri- de tilo		13	5	10				10	
loni- o					2				
crila- e meti	7	7	5	10	5	20			15
(II)	65	65	75	67	65	33	0	0	25
	30/20	80/20	80/20	70/30	80/20	70/30	90/10	80/20	80/20



15 AB

400796

400796

Aptitud para ser trahada	Sustancia no gelatinizada	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
	tiempo de gelificación (minutos)	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	1,0	4,0	1,3							
	Grado de gelificación	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2							
Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	77,9	78,0	77,0	77,3	77,0	77,0	75,2	70,0	71,3	73,0								
	Valor de opalescencia (%)	3,5	3,5	3,6	3,0	3,4	3,5	9,1	4,5	4,5									
	Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda T400(%)	51,5	50,0	51,0	51,0	51,5	46,5	44,0	45,0	46,0									
	T600(%)	75,5	75,5	76,7	76,0	75,0	74,0	48,5	70,5	73,0									

Propiedades de la composición final

400796

Propiedades de la composición final	Aptitud para ser trabajada	Sustancia no gelatinizada	Ninguna	Ninguna	N
		tiempo de gelificación (minutos)	0,3	0,4	0
		Grado de gelificación	1	1	1
	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	77,9	78,0	7
		Valor de opalescencia (%)	3,5	3,5	
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda			
		T400(%)	51,5	50,0	5
		T600(%)	75,5	75,5	7

31-3-72

15 AB



400796

<u>Ningu</u> <u>na</u>	<u>Ningu</u> <u>na</u>	<u>Ningu</u> <u>na</u>	<u>Ningu</u> <u>na</u>	<u>Encon</u> <u>trada</u>	<u>Apenas</u> <u>encon</u> <u>trada</u>	<u>Encon</u> <u>trada</u>	<u>Encon</u> <u>trada</u> <u>bastan</u> <u>te</u>
0,4	0,5	0,4	0,4	0,7	1,0	4,0	1,3
1	1	1	1	1	2	2	2
78,0	77,0	77,3	77,0	75,2	70,0	71,3	73,0
3,5	3,6	3,0	3,4	3,5	9,1	4,5	4,5
50,0	51,0	51,0	51,5	46,5	44,0	45,0	46,0
75,5	76,7	76,0	75,0	74,0	48,5	70,5	73,0

400796

Tabla 4

400796

15 APR 1972

Muestra de polímero N°		Ejemplo de esta invención										Ejemplos comparativos		
		(13)	(1)	(14)	(15)	(16)	(2)	(17)	(18)	(19)				
Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad del monómero que constituye el polímero (I)	95	80	90	80	60	100	40	40	20				
	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (II)	4	13	4	7			40	24					
				3	6				18					
						15					30			
							15						30	
			1	7	3	7	10		20	18	20			
Tanto por ciento (%) de (a) en el polímero (II)		75	65	70	65	75	-	67	70	75				
Proporción (I)/(II) en el polímero (II)		95/5	80/20	90/10	80/20	60/40	100/0	40/60	40/60	20/40				

Subcomponente del componente B

400796

Tabla 4

			Ejemplo	
Muestra de polímero N°			(13)	
Subcomponente del componente B	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (I)	Cantidad del monómero que constituye el polímero Metacrilato de metilo	95	
	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (B) (I+II)	Cantidad de monómeros que constituyen el polímero (II)	b'.Acrilato de etilo b'.Metacrilato de n-butilo b'.Metacrilato de etilo b'.Acrilato de n-butilo a'.Metacrilato de metilo	4    1
		Tanto por ciento(%) de (a) en el polímero (II)		75
		Proporción (I)/(II) en el polímero (II)		95/5
				80



15 ABR 1972

400796

Ejemplo de esta invención					Ejemplos comparativos			
(13)	(1)	(14)	(15)	(16)	(2)	(17)	(18)	(19)
95	80	90	80	60	100	40	40	20
4	13	4	7			40	24	
		3	6				18	
				15				30
				15				30
1	7	3	7	10		20	18	20
75	65	70	65	75	-	67	70	75
95/5	80/20	90/10	80/20	60/40	100/0	40/60	40/60	20/40

400798

400796



Propiedades de la composición final		Apenas en- contrada	Mingü na.	Mingü na.	Mingü na.	Mingü na.	Encontra- da mucha	Mingü na.	Mingü na.	Mingü na.	Mingü na.
Aptitud para ser trabajada	Sustancia no gelatinizada	1,1	0,3	0,7	0,5	0,8	1,5	1,0	1,5	1,0	1,0
	Tiempo de ge- lificación (minutos)										
	Grado de ge- lificación	1	1	1	1	1	2	1	2	3	3
Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales	78,9	77,9	78,7	78,5	72,3	69,8	41,7	50,5	4,0	4,0
	Valor de opales- cencia (%)	4,0	3,5	2,9	3,0	4,0	-	16,7	5,8	-	-
	Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sóla longitud de onda	51,0	51,5	52,5	52,0	49,7	2,5	6,5	21,3	0	0
	T600(%)	74,5	75,5	77,5	77,5	70,0	55,0	38,0	48,0	0	0

400796

Propiedades de la composición final	Aptitud para ser trabajada	Sustancia no gelatinizada	Apenas encontrada	Ninguna.	Ninguna.	Ninguna.
		Tiempo de gelificación (minutos)	1,1	0,3	0,7	0,5
		Grado de gelificación	1	1	1	1
	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales	78,9	77,9	78,7	78,
		Valor de opalescencia (%)	4,0	3,5	2,9	3,
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda				
	T400(%)	51,0	51,5	52,5	52	
	T600(%)	74,5	75,5	77,5	77	

400796<sup>15</sup>

<u>Ningu</u> na.	<u>Ningu</u> na.	<u>Ningu</u> na.	<u>Ningu</u> na.	<u>Encontra</u> da mucha	<u>Ningu</u> na.	<u>Ningu</u> na.	<u>Ningu</u> na.
0,3	0,7	0,5	0,8	1,5	1,0	1,5	1,0
1	1	1	1	2	1	2	3
77,9	78,7	78,5	72,3	69,8	41,7	50,5	4,0
3,5	2,9	3,0	4,0	nota 1) -	16,7	5,8	nota 2) -
51,5	52,5	52,0	49,7	2,5	6,5	21,3	0
75,5	77,5	77,5	70,0	55,0	38,0	48,0	0

400796

15



Nota 1) Los valores de opalescencia no pudieron ser medidos debido a la presencia de mucha cantidad de sustancia no gelatinizada sobre la placa transparente.

5 Nota 2) Los valores de opalescencia no pudieron medirse debido a turbiedad blanca sobre la placa transparente.

10 Es favorable en la transparencia, según los resultados anteriores, que la cantidad de (I) sea 50 a 99 partes y la cantidad de (II) sea 50 a 1 parte en el polímero (B).

#### Ejemplo 5

15 La muestra de polímero (1) se prepara como en el Ejemplo 1, y se llevan a cabo los ensayos siguientes. Se utiliza la muestra testigo desprovista de la muestra de polímero (1).

20 1) Se mezclan poli(cloruro de vinilo) (grado promedio de polimerización: 1040) (100 partes), estabilizador de mercaptida de estaño (3 partes), estearato de butilo (1 parte) y la muestra de polímero (1) (10 partes), y la mezcla que resulta se interpone a 140°C con un rodillo para que se enrolle fácilmente en torno al rodillo, con lo que se obtiene una lámina transparente. Esta lámina se comba pero no se divide. La composición testigo que no contiene

25

400796

15 ABR 1972



muestra de polímero (1) necesita un cierto tiempo para enrollarse en torno al rodillo a 140°C y la lámina obtenida se comba hasta dividirse debido a la carencia de gelatinización. Para obtener una lámina tal que tenga una resistencia suficiente, se necesita tratar la composición con rodillo a 155°C.

Cuando se utiliza poli(cloruro de vinilo) (grado promedio de polimerización : 2500), se observa una diferencia de temperatura del tratamiento con rodillo (aproximadamente 15°C) para obtener una lámina que tenga una resistencia suficiente.

2) Se adopta la composición de 1) pero se emplean poli(cloruro de vinilo) (grado promedio de polimerización: 760) y la muestra de polímero (1) (10 partes). La mezcla resultante se interpone a 155°C con un rodillo durante 5 minutos para obtener una lámina de 0,5 mm de espesor. Esta lámina se calienta a 160°C y se somete a moldeo en vacío, en donde puede disponerse de estirado profundo. La composición testigo que no contiene muestra de polímero (1) se rompe en el moldeo en vacío, por lo que no puede moldearse. Esta lámina se prensa a 165°C y la esquirola de ensayo de Dumble JIS 2 obtenida por corte, se somete al ensayo de alargamiento para determinar el alargamiento a rotura a 140°C a un grado de tracción de 100 mm/minuto. La composición que contiene la muestra de polímero (1) exhibe

400796

15



200% y la composición desprovista de la muestra de polí-  
mero (1) exhibe 65%.

3) La muestra de polímero (1) (2 partes) se añade a una  
mezcla de poli(cloruro de vinilo) (grado promedio de poli-  
5 merización 660) (87 partes), agente reforzante para resis-  
tencia al impacto (resina de copolímero de metacrilato de  
metilo - butadieno - estireno : Kane Ace B-12 preparada  
por Kanegafuchi Chemical Industry, Ltd.) (13 partes), esta-  
bilizador de octil mercaptida de estaño (1,5 partes), epó-  
10 xido de aceite de soja (1,5 partes), estearato de butilo  
(1,0 parte) y éster poliglicólico de ácido alifático (0,5  
partes), y la mezcla resultante se somete a moldeo por so-  
plado. La composición que contiene la muestra de polímero  
(1) (2 partes) produce frascos soplados brillantes que  
15 tienen aspecto uniforme 5 horas después de comenzar el  
moldeo por soplado y están exentas de sustancia no gela-  
tinizada. La composición que no contiene muestra de polí-  
mero (1) produce frascos sin brillo en la superficie, 1  
hora después de comenzar el moldeo por soplado. Este he-  
20 cho demuestra que la composición de esta invención que  
contiene la muestra de polímero (1) puede producir los  
frascos uniformemente durante un tiempo largo.

4) La muestra de polímero (1) (5 partes) se añade a una  
mezcla de resina de copolímero de cloruro de vinilo (gra-  
25 do promedio de polimerización : 800) (100 partes) que

400796



- contiene 8% de cloruro de vinilo, estabilizador de mercap-  
tida de estaño (3 partes) y estearato de butilo (1 parte),  
y la mezcla resultante se somete al medidor, plastógrafo  
de Brabender, para determinar la aptitud para ser traba-  
5 jada, en donde se necesita 0,1 minutos para la gelatini-  
zación. La mezcla está desprovista de sustancia no gelati-  
nizada y está bien gelatinizada. La composición que no  
contiene muestra de polímero (1) tarda 1 minuto en gela-  
tinizar y la mezcla está mal gelatinizada.
- 10 5) Se añade la muestra de polímero (1) (3 partes) a una  
mezcla de poli(cloruro de vinilo) clorado más tarde (gra-  
do promedio de polimerización : 800) (100 partes) que con-  
tiene 66% de cloro, estabilizador de estaño (3 partes) y  
jabón metálico (3 partes), y la mezcla resultante se so-  
15 mete a extrusión en una extrusionadora (L/D 22, C.R. 3,5)  
de 65 mm de  $\phi$  para obtener tubos, con los que pueden ob-  
tenerse tuberías que tienen aspecto favorable en la super-  
ficie y que están bien gelatinizadas. La composición sin  
muestra de polímero (1) proporciona tuberías que carecen  
20 de brillo en la superficie y que tienen partes muy rugo-  
sas. Es evidente que la composición de esta invención que  
contiene poli(cloruro de vinilo) clorado más tarde, puede  
ser gelatinizada con facilidad.

25

31-3-72

409796

15 ABR 1972



Ejemplo 6

Se carga un reactor provisto de agitador con una solución acuosa de 2 partes de dodecibencenosulfonato sódico y 0,1 partes de persulfato amónico, y se  
5 añade agua hasta que la cantidad total de agua es de 200 partes. El oxígeno contenido en el interior del reactor y en la carga se elimina, se eleva la temperatura de la solución a 60°C con agitación, y se añade una mezcla monómera que consta de 75 partes de metacrilato de metilo y  
10 10 partes de metacrilato de n-butilo (que corresponde al constituyente (I) del polímero (B) ) durante un periodo de tiempo de 4 horas y 15 minutos. Una vez efectuada la adición de la mezcla monómera, se continúa el calentamiento con agitación durante 1 hora para completar sustancialmente la polimerización. Después, se añade a la mezcla de  
15 reacción durante un periodo de 45 minutos, una mezcla monómera constituida por 5 partes de metacrilato de metilo y 10 partes de acrilato de etilo (que corresponde al constituyente (II) del polímero (B) ), y una vez completada  
20 la adición de la mezcla monómera, se mantiene la mezcla de reacción a 60°C durante 1 hora y 30 minutos y después se enfría. La conversión en polímero es del 99,3%. El látex que resulta se sala con cloruro sódico para coagularle, se filtra, se lava con agua y se seca, obteniendo 98 partes  
25 de una muestra de polímero (1) que corresponde al produc-

400796

15



to de polimerización en dos etapas (B). La muestra de polímero (1) tiene una viscosidad específica de 1,65 medida a 30°C en solución bencénica de una concentración de polímero de 0,4g/100 cc.

5 Se obtienen muestras de polímeros comparativos (2) a (4) llevando a cabo procedimientos de polimerización semejantes. En la muestra de polímero (2) sólo se copolimerizan 88,24 partes de metacrilato de metilo y 11,76 partes de metacrilato de n-butilo que corresponden al constituyente (I) de la muestra de polímero (1).  
10 En la muestra de polímero (3), solo se copolimerizan 33,33 partes de metacrilato de metilo y 66,67 partes de acrilato de etilo que corresponden al constituyente (II) de la muestra de polímero (1). En la muestra de polímero  
15 (4), todos los monómeros que constituyen la muestra de polímero (1) se someten colectivamente a la polimerización al azar, según los métodos ordinarios de polimerización.

Cada muestra de polímero en cantidad de 5 partes se mezcla con 100 partes de poli(cloruro de vinilo) que tiene un grado promedio de polimerización de 660),  
20 1,5 partes de un estabilizador de octil mercaptida de estaño, 1,5 partes de epóxido de aceite de soja, 1 parte de estearato de butilo y 0,5 partes de un éster poliglicólico de un ácido graso, y la composición que resulta se  
25 somete a los ensayos siguientes. Los resultados se indican en la Tabla 5



400796

Tabla 5

400796

		Ejemplos comparativos			
Ejemplo de esta invención		Sólo se polimerizan los monómeros (I)	Sólo se polimerizan los monómeros (II)	Copolímero al azar obtenido por limerización de monómeros (I) y (II)	Exento de polímero (B)
Procedimiento de preparación del polímero (B)	Polimerización en emulsión de monómeros (I) y subsiguiente polimerización en emulsión de monómeros (II) en el mismo sistema	(1)	(2)	(3)	(4)
	Muestra No				
Monómeros que constituyen el ingrediente (I)	Metacrilato de metilo(a)	75	88,24	0	(80)
Monómeros que constituyen el ingrediente (II)	Metacrilato de n-butilo(b)	10	11,76	0	(10)
Monómeros que constituyen el ingrediente (I+2)	Metacrilato de metilo(a')	5	0	33,33	
Monómeros que constituyen el ingrediente (II)	Acrilato de etilo(b')	10	0	66,67	(10)
Proporción (%) del ingrediente (I) en el polímero (B)		85	100	0	-
Proporción (%) de (a') en el ingrediente (II)		33,33	-	33,33	-

400796

Tabla 5

			Ejemplo de esta invención		
Procedimiento de prepara- ción del polímero (B)			Polimerización en emulsión de monóme- ros(I) y subsiguie <sup>n</sup> te polimerización en emulsión de monó meros (II) en el mismo sistema	Sólo se rizaran lo meros (I)	
Muestra N <sup>o</sup>			(1)	(2)	
Constituyentes del componente (B)	Monóme ros que consti tuyen el po- límero (B) (I+2) (canti dades)	Monómeros que constituyen el ingredien- te (I)	Metacrilato de metilo(a)  Metacrilato de n-butilo(b)	75  10	88,2  11,7
		Monómeros que constituyen el ingredien- te (II)	Metacrilato de metilo(a')  Acrilato de etilo(b')	5  10	0  0
	Proporción(%) del ingrediente(I) en el polímero (B)			85	100
	Proporción(%) de (a') en el in- grediente (II)			33,33	-

100796



Ejemplos comparativos

e- en nó	Sólo se polimerizan los monómeros (I)	Sólo se polimerizan los monómeros (II)	Copolímero al azar obtenido polimerizando monómeros (I) y (II)	Exento de polímero (B)
	(2)	(3)	(4)	
	88,24	0	(80)	
	11,76	0	(10)	
	0	33,33		
	0	66,67	(10)	
	100	0	-	-
	-	33,33	-	-



15 ABR 1976

400796

400796

Propiedades de la composición que resulta						
Aptitud para ser trabajada	Presencia de porciones sin gelificación	No observada	Considerablemente	No observada	Considerablemente	No observada
	car.		da		da	vada
	Tiempo de gelificación (minutos)	0,5	1,3	0,8	1,0	4,0
	Grado de gelificación	1	1	3	1	4
Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales. (%)	80,0	81,5	2,8	79,0	73,0
	Valor de opalescencia (%)	2,6	2,8	(Nota 1)	2,6	4,5
	Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda					
	T400 (%)	55,0	57,5	0	53,2	43,5
	T600 (%)	78,0	80,0	0	76,6	68,0

Nota 1: El valor de opalescencia no pudo medirse debido a turbiedad blanca en la placa transparente.

400796

Propiedades de la composición que resulta	Aptitud para ser trabajada	Presencia de porciones sin gelificar	No observada	Considerablemente opaca
		Tiempo de gelificación (minutos)	0,5	1,3
		Grado de gelificación	1	1
	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	80,0	81,5
		Valor de opalescencia (%)	2,6	2,8
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda		
	T400(%)	55,0	57,5	
	T600(%)	78,0	80,0	

Nota 1: El valor de opalescencia no pudo medirse debido a turbiedad blanca en la placa transparente.

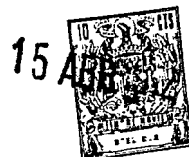
400796

15 APR 1950



ada	Considerable- mente observa da	No observada	Considerable- mente observa da	No obser- vada
,5	1,3	0,8	1,0	4,0
	1	3	1	4
,0	81,5	2,8	79,0	73,0
,6	2,8	(Nota 1)	2,6	4,5
,0	57,5	0	53,2	43,5
,0	80,0	0	76,6	68,0

400796



La aptitud para ser trabajada se determina sometiendo 55,0 g de la muestra al ensayo de tratamiento a una temperatura del mezclador de 160°C empleando un medidor, plastógrafo de Brabender. El tiempo de gelificación representa el tiempo (minutos) desde la iniciación del tratamiento hasta un punto en el que es máxima la resistencia al mezclado. A medida que el tiempo de gelificación es más corto, el tratamiento puede llevarse a cabo con mayor facilidad y se deja avanzar la gelificación con mayor rapidez. En resumen, un tiempo de gelificación más corto indica una mejor propiedad de aceleración de la gelificación. La presencia de porciones sin gelificar (denominadas ojos de pescado) se determina mediante observación a simple vista con respecto a una lámina formada mezclando la muestra durante 10 minutos después de alcanzar la resistencia máxima, tomando la muestra así tratada, y tratándola con un rodillo hasta obtener un espesor inferior a 0,3 mm. Mediante la expresión "no observada" se significa una lámina de muestra en que no se encuentra presente ojo de pescado alguno. Mediante "apenas observada" se significa una lámina de muestra en donde apenas se encuentran presentes ojos de pescado. Mediante "observada" se significa una lámina de muestra donde se encuentran presentes ojos de pescado diseminados de modo que su uso práctico implica problemas.

400796

15



Mediante "considerablemente observada" se significa una lámina de muestra en donde la presencia de ojos de pescado es notable. El grado de gelatinización se determina mediante el examen a simple vista de la transparencia de la muestra mezclada aplicada a la determinación de la presencia de porciones sin gelificar. Cuando la gelificación no está suficientemente avanzada, la resina de cloruro de vinilo que contiene poros en su interior y, por consiguiente, tal composición falla en mostrar una transparencia suficiente. Un valor más pequeño indica un mayor grado de gelificación. (Los métodos de mezclado, medida y evaluación anteriores, adoptados para determinar la aptitud para ser trabajadas se aplicarán a las muestras indicadas en los Ejemplos siguientes.)

La transparencia se evalúa con respecto a una placa de 3 mm de espesor formada amasando la composición durante 5 minutos con un rodillo mantenido a 150°C y prensándola a 160°C durante 15 minutos. El tanto por ciento de transmisión de rayos totales y el valor de opalescencia se determinan según JIS K-6714. Un valor más alto del tanto por ciento de transmisión de rayos totales indica una mejor transparencia, y un valor de opalescencia más pequeño indica una mejor transparencia. El tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda se determina por medio de un espectrofotómetro con

400796

15 APR 1972



respecto a rayos visibles de 400 m $\mu$  y 600 m $\mu$ , y los valores se indican como T400 y T600, respectivamente. En particular, en mezcla de una resina de éster del ácido metacrílico y una resina de cloruro de vinilo aparece frecuentemente una turbiedad azulada. El grado de tal turbiedad puede determinarse mediante el valor de T400. El valor medido de T600 indica una inclinación similar al valor del tanto por ciento de transmisión de rayos totales, y partiendo de este valor puede evaluarse la transparencia. Con respecto tanto a T400 o a T600, un valor mayor significa una mejor transparencia. (El mezclado, preparación de las piezas para ensayo, métodos de medida y evaluación antes indicados, se aplicarán a las muestras dadas en los Ejemplos subsiguientes.)

De los resultados anteriores se aprecia que la muestra de polímero (1) de esta invención es superior a la muestra de polímero comparativo (2) en lo que respecta a la presencia de porciones sin gelificar y al tiempo de gelificación, la muestra de polímero (1) es superior a la muestra de polímero comparativo (3) con respecto al tiempo de gelificación y al grado de gelificación y muy superior en transparencia, y que la muestra de polímero (1) de esta invención es superior en la presencia de porciones sin gelificar, el tiempo de gelificación y la transparencia, a la muestra de copolímero al azar comparativo

400796

15



(4) formada con la misma composición de monómeros. Además, cuando la muestra de polímero (1) de esta invención se compara con la composición desprovista de polímero alguno (B), es excelente con respecto a todos los puntos de aptitud para ser trabajada y transparencia. En resumen, la muestra de polímero (1) de esta invención que comprende la composición de poli(cloruro de vinilo), proporciona un producto tratado que gelifica bien en un periodo de gelificación corto, que posee un grado de gelificación avanzado y sin porción alguna sin gelificar, y que tiene una excelente transparencia mostrando un valor de opalescencia bajo y una baja turbiedad en T400.

Ejemplo 7

Se prepararon y ensayaron las muestras siguientes de la misma manera que en el Ejemplo 6, con objeto de examinar la diferencia que ocasiona la diferencia en el método de preparar el polímero (B). Muestra (J): Se adoptan los datos de la muestra de polímero (1) obtenida en el Ejemplo 1. Se interpreta que la muestra tiene parcialmente una estructura injertada o de bloque (producto de polimerización en dos etapas).

Muestra (K) : Se mezclan látices de polímeros de muestras (2) y (3) (cada uno de los cuales tiene un tamaño promedio de partícula de 1000 Å aproximadamente) en la propor-

400796



ción de 85 : 15 para obtener así la misma proporción de composición que en la muestra de polímero (1), y la mezcla de látex que resulta se coprecipita con cloruro sódico, se lava con agua y se seca (mezcla polímera mezclada en estado de látex).

5

Muestra comparativa (L) : Se coagulan por separado láti- ces de polímeros de muestras (2) y (3), se lavan con agua y se secan para obtener polvos finos que tienen una distribución de tamaño semejante al poli(cloruro de vinilo).

10

Después, se mezclan los polvos en la proporción de 85 : 15 para obtener así la misma proporción de composición que en el polímero de muestra (1) (mezcla pulverulenta).

15

Muestra comparativa (M) : Se prepara una muestra empleando la misma composición de monómeros que en la muestra (1) pero invirtiendo el orden de polimerización en emulsión de las mezclas de monómeros (I) y (II). Más específicamente, los monómeros que constituyen el componente (II) de la muestra (1) se someten en primer lugar a la polimerización en emulsión y después, en presencia de

20

los monómeros del látex del polímero resultante que constituyen el componente (I), se polimerizan. El polímero que resulta se coagula, se lava con agua y se seca obteniéndose una muestra (producto opuesto de polimerización en dos etapas).

25

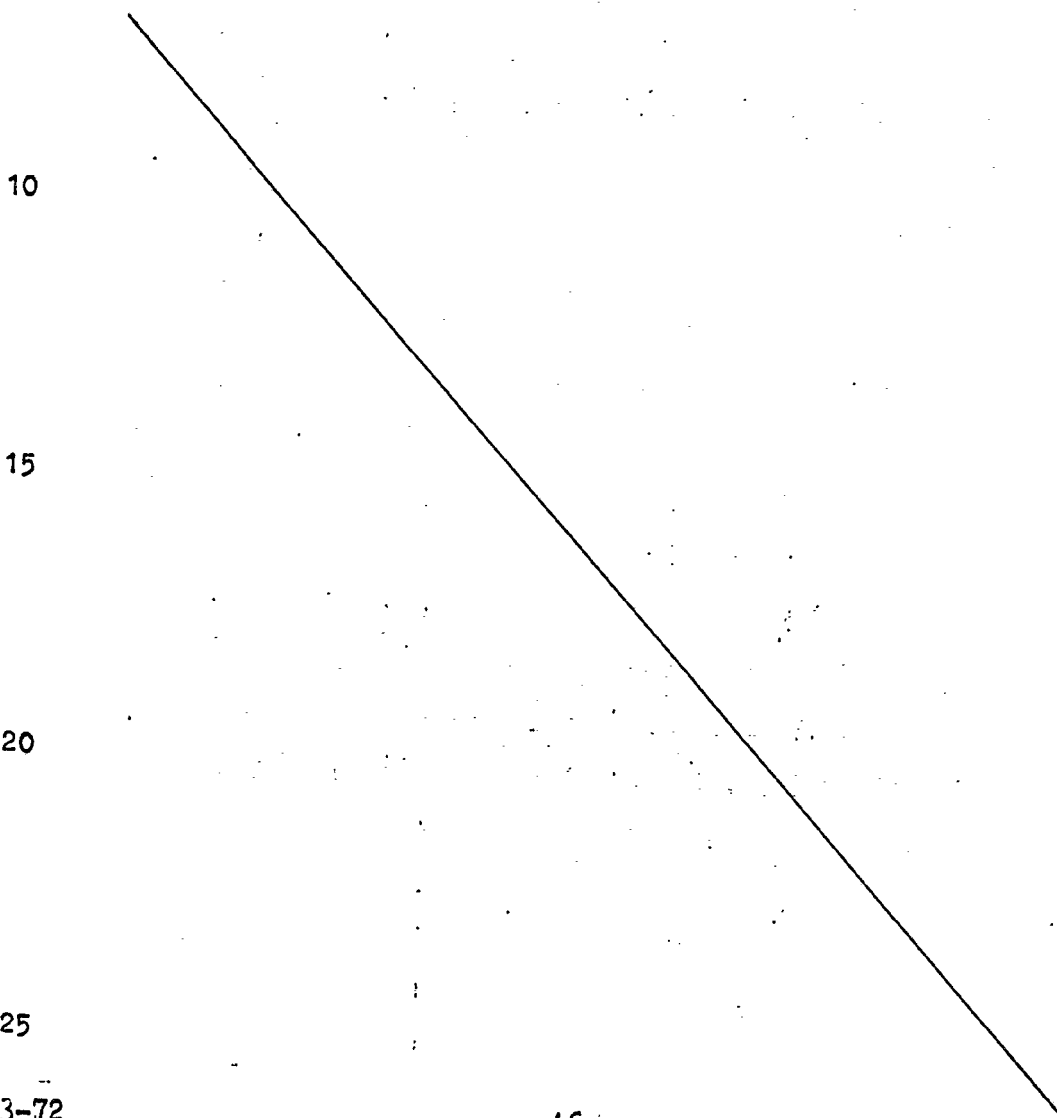
En vista de la influencia del tamaño de par-

15 APR

409796



tícula sobre la presencia de porciones sin gelificar, en cada una de las cuatro muestras (J) a (M), la distribución del tamaño de partícula se ajusta de manera que es casi la misma que la distribución de tamaño del poli(cloruro de vinilo) utilizado. Los resultados se muestran colectivamente en la Tabla 6.



31-3-72

400796

Tabla 6

400796



Muestra. N°		Ejemplo de esta invención		Ejemplo comparativo		
		(J)	(K)	(L)	(M)	
Procedimiento de preparación del polímero (B)		Polymerización en emulsión de los monómeros de (I) y (II) y polimerización subsiguiente de los monómeros de (II) en el mismo sistema	Monómeros de (I) y (II) se polimerizan en emulsión por separado y los polímeros que resultan se mezclan en estado de látex	Los monómeros de (I) y (II) se polimerizan en emulsión por separado, los polímeros que resultan se tratan por separado, y se mezclan en estado pulverulento	Los monómeros de (II) se polimerizan en emulsión y los monómeros de (I) se polimerizan en el mismo sistema.	
	Monómeros que constituyen el polímero (B)	Metacrilato de metilo (a) Metacrilato de n-butilo (b)	75 10	75 10	75 10	75 10
Constituyente del polímero (B)	Monómeros que constituyen el componente (I) Monómeros que constituyen el componente (II)	Metacrilato de metilo (a') Acrilato de etilo (b')	5 10	5 10	5 10	5 10

# 400796

Tabla 6

			Ejemplo de esta invención	
Muestra Nº			(J)	(K)
Constituyente del polímero (B)	Procedimiento de preparación del polímero (B)		Polimerización en emulsión de los monómeros de (I) y polimerización subsiguiente de los monómeros de (II) en el mismo sistema  (Producto de polimerización en dos etapas)	Monómeros de y (II) se polimerizan en emulsión por separado y los polímeros que resultan se mezclan en estado de látex  (Mezcla de polímero)
	Monómeros que constituyen el polímero (B)	Monómeros que constituyen el componente (I)	Metacrilato de metilo (a) Metacrilato de n-butilo (b)	75 10
	(cantidades)	Monómeros que constituyen el componente (II)	Metacrilato de metilo (a') Acrilato de etilo (b')	5 10
				75 10

31-3-72



400796

Característica de esta invención	Ejemplo comparativo		
	(K)	(L)	(M)
<p>Polimerización en los monómeros (I) y (II) de mismo sistema</p> <p>Polimerización en dos etapas opuestas</p>	<p>Monómeros de (I) y (II) se polimerizan en emulsión por separado y los polímeros que resultan se mezclan en estado de látex</p> <p>(Mezcla de polímero)</p>	<p>Los monómeros de (I) y (II) se polimerizan en emulsión por separado, los polímeros que resultan se tratan por separado, y se mezclan en estado pulverulento</p> <p>(Mezcla pulverulenta)</p>	<p>Los monómeros de (II) se polimerizan en emulsión y los monómeros de (I) se polimerizan en el mismo sistema.</p> <p>(Producto de polimerización en dos etapas opuestas)</p>
75	75	75	75
10	10	10	10
5	5	5	5
10	10	10	10

15 45 1972  
400796

400796

		85	85	85	85	85
Proporción del componente (I) en el polímero (B) (%)		33,33	33,33	33,33	33,33	33,33
Proporción de (a') en el componente (II) (%)		No observada	No observada	No observada	No observada	Considerable-mente obser- vada
Aptitud para ser trabajada						Considerable-mente obser- vada
Presencia de porciones sin gelificar						
Tiempo de gelificación (minutos)		0,5		0,6	2,0	1,6
Grado de gelificación		1	1	1	1	1
Transparencia						
Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)		80,0		79,8	76,8	77,0
Valor de opalescencia (%)				2,8	3,5	3,0
Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda						
T400 (%)		55,0		53,4	50,0	50,3
T600 (%)		78,0		77,0	74,2	74,6

Propiedades de la composición que resulta

400796

	Proporción del componente(I) en el polímero(B)(%)	85	
	Proporción de (a') en el componente (II) (%)	33	
Propiedades de la composición que resulta	Aptitud para ser trabajada	Presencia de porciones sin gelificar	No obse
		Tiempo de gelificación (minutos)	0,5
		Grado de gelificación	1
	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	80,0
		Valor de opalescencia (%)	2,6
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda	
		T400 (%)	55,0
	T600(%)	78,0	

15 ABR 1972

400796

85	85	85	85
33,33	33,33	33,33	33,33
No observada	No observada	Considerable- mente obser- vada	Considerable- mente obser- vada
0,5	0,6	2,0	1,6
1	1	1	1
80,0	79,8	76,8	77,0
2,6	2,8	3,5	3,0
55,0	53,4	50,0	50,3
78,0	77,0	74,2	74,6

15 ABR 1972

400796

De los resultados anteriores, se desprende que el polímero (B) preparado según el procedimiento de esta invención, da una composición excelente respecto a las muestras de los polímeros comparativos en cuanto a que no se aprecian porciones sin gelificar y a que el tiempo de gelificación es corto, es decir, el efecto de aceleración de la gelificación es grande.

Entre las muestras anteriores, la preparada mediante el método (J) es la más preferida cuando todos los puntos se toman en consideración colectivamente.

#### Ejemplo 8

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 6 cambiando los tipos y cantidades de los monómeros de los componentes (I) y (II) del producto de polimerización en dos etapas (B) como se indica en la Tabla 7 y cambiando la proporción de los monómeros del componente (I) en el polímero (B). Las muestras de polímeros que resultan se ensayan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 7. Los resultados de las muestras de polímeros (1), (2) y (3) obtenidas en el Ejemplo 6 se muestran también en la Tabla 7.

25

31-3-72



15 APR 1954

400796

400796

Tabla 7

	Muestra N°	Muestra de esta invención						Muestra comparativa		
		(5)	(6)	(1)	(7)	(8)	(2)	(9)	(10)	(3)
Constituyente del polímero (B)	Monómeros que constituyen el componente (I)	90	80	75	75	60	88,24	37,5	18,5	
	Monómeros que constituyen el polímero (B) (cantidades)	1	4	5	5	10		20	26,67	33,33
Proporción (%) del componente (I) en el polímero (B)	Monómeros que constituyen el componente (II)	4	6	10	10	10		40	58,33	66,67
	Proporción (%) de (a') en el componente (II)	20	40	33,33	33,33	33,33	-	33,33	33,33	33,33

400796

Tabla 7

			Muestra		
Muestra N°			(5)	(6)	
Constituyente del polímero (B)	Monómeros que constituyen el polímero (B) (cantidades)	Monómeros que constituyen el componente (I)	Metacrilato de metilo (a)	90	8
			Metacrilato de etilo (b)	5	1
			Metacrilato de n-butilo (B)		
			Acrilato de etilo (b)		
		Monómeros que constituyen el componente (II)	Metacrilato de metilo (a')	1	
		Metacrilato de n-butilo (b')			
		Acrilato de etilo (b')	4		
Proporción (%) del componente(I) en el polímero (B)			95	90	
Proporción (%) de (a') en el componente(II)			20	40	

15 APR.



400796

Muestra de esta invención					Muestra comparativa			
(5)	(6)	(1)	(7)	(8)	(2)	(9)	(10)	(3)
90	80	75	75	60	88,24	37,5	18,5	
5	10			10				
		10			11,76	2,5	1,5	
			10					
1	4	5	5	10		20	26,67	33,33
			10	10				
4	6	10		10		40	58,33	66,67
95	90	85	85	70	100	40	20	0
20	40	33,33	33,33	33,33	-	33,33	33,33	33,33



400796

400796

Propiedades de la composición										
Aptitud para ser tra- bajada	Presencia de porciones sin gelificar	Apenas obser- vada	No ob- serva- da	No ob- serva- da	No ob- serva- da	No ob- serva- da	No ob- serva- da	Conside- rablemente observada	No obser- vada	No obser- vada
	Tiempo de gelifi- cación (minutos)	1,0	0,7	0,5	0,4	0,4	0,4	1,3	0,6	0,7
	Grado de gelifi- cación	1	1	1	1	1	1	1	2	2
	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	77,8	79,0	80,0	79,6	78,3	81,5	48,5	5,7	2,8
	Valor de opales- cencia (%)	2,5	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	Nota 1)	Nota 1)	Nota 1)
	Tanto por ciento de transmisión de ra- yos de una sola lon- gitud de onda (%)	53,0	55,0	55,0	55,0	54,2	57,5	12,0	0	0
	T400	76,0	78,0	78,0	77,7	76,4	80,0	45,0	0,5	0
	T600									

Nota 1). El valor de opalescencia no puede medirse debi- do a turbiedad blanca en la placa transparente

400796

Propiedades de la composición	Aptitud para ser tra- bajada	Presencia de porciones sin gelificar	Apenas obser- vada	No ob- serva- da	No ob- serva- da	No ob- serva- da
		Tiempo de gelifi- cación (minutos)	1,0	0,7	0,5	0,4
		Grado de gelifi- cación	1	1	1	1
	Transpa- rencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales (%)	77,8	79,0	80,0	79,6
		Valor de opales- cencia (%)	2,5	2,6	2,6	2,6
		Tanto por ciento de transmisión de ra- yos de una sola lon- gitud de onda (%)				
		T400	53,0	55,0	55,0	55,0
		T600	76,0	78,0	78,0	77,7

Nota 1). El valor de opalescencia no puede medirse debi- do a turbiedad blanca en la placa transparente

15 ABR 1952

400796

No ob- serva- da	No ob- serva- da	Considera blemente observada	No obser vada	No obser vada	No obser- vada
0,4	0,4	1,3	0,6	0,7	0,8
1	1	1	2	2	3
79,6	78,3	81,5	48,5	5,7	2,8
2,6	2,7	2,8	Nota 1)	Nota 1)	Nota 1)
55,0	54,2	57,5	12,0	0	0
77,7	76,4	80,0	45,0	0,5	0

409796



De los resultados anteriores se aprecia que es preferible que el polímero (B) conste de 50 - 99 partes del componente (I) y de 50 - 1 parte de componente (II), debido a que puede obtenerse una elevada transpa-  
5 rencia en la composición que resulta. También puede verse que el éster del ácido acrílico o el éster del ácido metacrílico con exclusión de metacrilato de metilo (b) en el componente (I) y el (b') en el componente (II), son intercambiables dentro del intervalo especificado en esta  
10 invención.

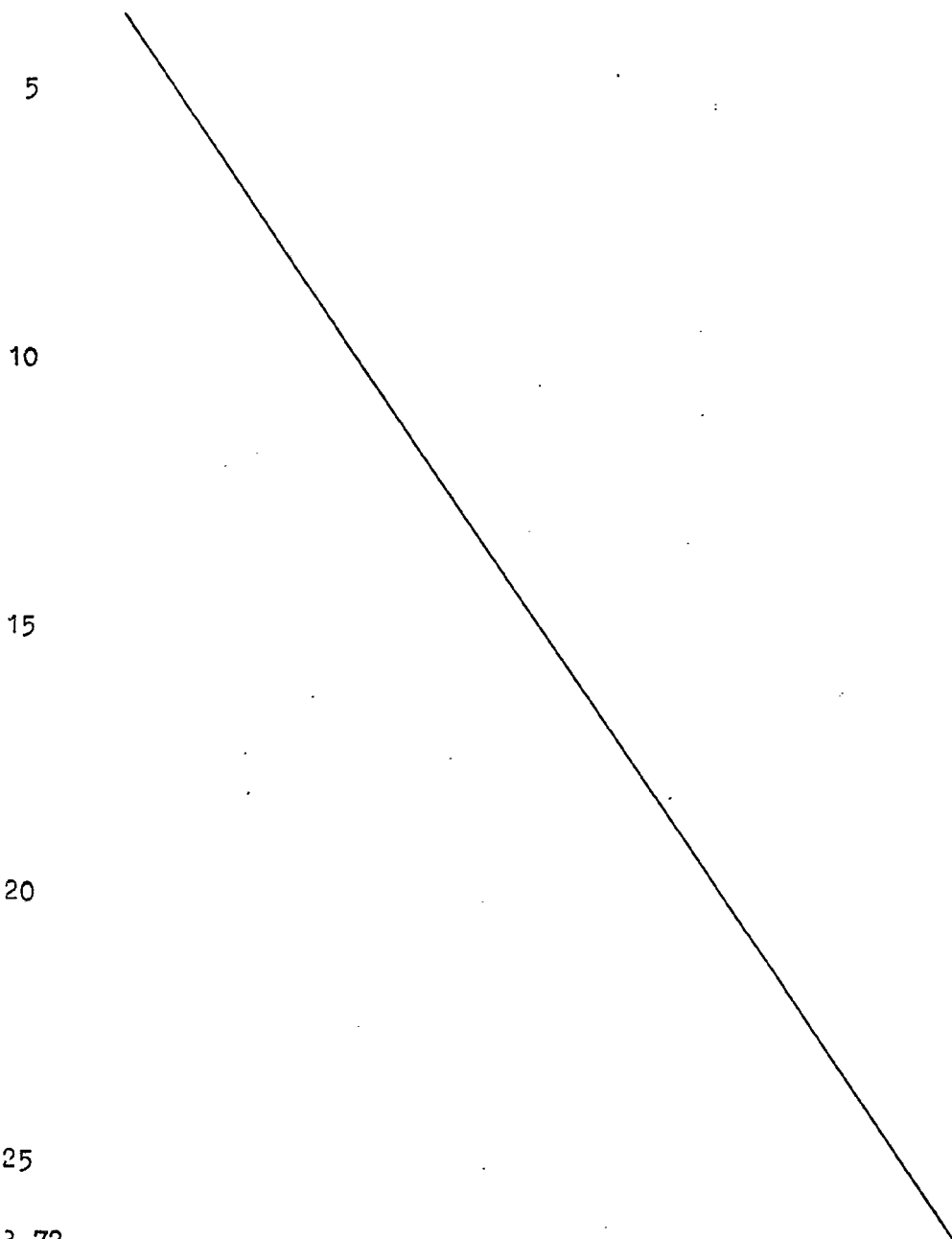
Ejemplo 9

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 6 cambiando las cantidades de componentes (I) y (II) en  
15 el producto de polimerización en dos etapas (B) como se indica en la Tabla 8, para examinar así la influencia de los monómeros del componente (II) en el polímero (B). Más específicamente, se varía la proporción de metacrilato de metilo (a') y el éster del ácido acrílico o el éster  
20 del ácido metacrílico con exclusión de metacrilato de metilo (b') en el componente (II), y se examina también la incorporación de otros monómeros (c) y (c') copolimerizables con los monómeros (a) y (b) y los monómeros (a') y (b'). Así, se obtienen muestras de polímeros (11) a  
25 (20).

409796



Estas muestras se ensayan de la misma manera que en el Ejemplo 6. Los resultados se muestran en la Tabla 8.



400796

Tabla 8

400796

15 APR 1972



Constituyentes del polímero (B)	Muestra N°		Muestra de esta invención								Muestra comparativa					
			(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)				
Monómeros que constituyen el componente (I)	Monómeros que constituyen el componente (I)	Metacrilato de metilo (a)	75	75	75	75	75	73	75	75	30	75				
	Monómeros que constituyen el componente (II)	Metacrilato de n-butilo (b)	5	10		5	5	5	5	5	5	50	5			
Monómeros (B) (cantidades)		Acrilato de etilo (b)			10											
		Acrilonitrilo (c)						2								
		Metacrilato de metilo (a')	7	5	5	5	5	7	20	15	7					
		Metacrilato de n-butilo (b')				15										
		Acrilato de etilo (b')	13		10		13	18	5	13	13	20				
		Acrilato de n-butilo (b')		10												
		Acrilonitrilo (c')					2									

400796

Tabla 8

			Muestra		
			(11)	(12)	
Muestra N°			(11)	(12)	
Constituyentes del polímero (B)	Monómeros que constituyen polímeros (B) (cantidades)	Monómeros que constituyen el componente (I)	Metacrilato de metilo (a)	75	75
			Metacrilato de n-butilo (b)	5	10
			Acrilato de etilo (b)		
			Acrilonitrilo (c)		
		Monómeros que constituyen el componente (II)	Metacrilato de metilo (a')	7	
			Metacrilato de n-butilo (b')		
			Acrilato de etilo (b')	13	
			Acrilato de n-butilo (b')		10
		Acrilonitrilo (c')			



15 ABR 1977

409796

	Muestra de esta invención						Muestra comparativa			
	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
a)	75	75	75	75	75	73	75	75	30	75
b)	5	10	10	5	5	5	5	5	50	5
						2				
c)	7	5	5	5	5	7	20	15	7	
	13		10	15	13	18		5	13	20
d)		10				2				



400796

400796

Proporción del componente (I) en el polímero (B)		80	85	85	80	80	80	80	80	80	80	80
Proporción(%) de (a') en el componente. (II)		35	33,33	33,33	25	20	35	100	75	75	0	0
Aptitud para ser tra	Presencia de porciones sin gelificar	No observa da	No observa da	No observa da	No observa da	No observa da	No observa da	Considerablemente observada	Observada	No observa da	No observa da	No observa da
	Tiempo de gelificación (minutos)	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5	2,3	1,3	0,3	0,8	0,8
Grado de gelificación		1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2
Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales(%)	79,2	78,9	78,3	81,5	78,2	77,6	80,0	78,1	62,7	71,9	71,9
	Valor de opalescencia	2,4	2,7	2,9	2,4	2,6	2,8	3,1	2,7	7,4	4,1	4,1
Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda		54,2	58,5	51,6	55,4	58,9	51,9	50,3	52,0	28,5	42,3	42,3
T400(%)		77,8	78,4	76,1	79,7	77,0	77,0	77,9	76,2	58,0	70,8	70,8
T600(%)												

Propiedades de la composición que resulta

400796

Proporción del componente (I) en el polímero (B)		80	85	85	80	
Proporción(%) de (a') en el componente (II)		35	33,33	33,33	25	
Propiedades de la composición que resulta	Aptitud para ser tra	Presencia de porciones sin gelificar	No observada	No observada	No observada	No observada
		Tiempo de gelificación (minutos)	0,6	0,4	0,5	0,5
		Grado de gelificación	1	1	1	1
Propiedades de la composición que resulta	Transparencia	Tanto por ciento de transmisión de rayos totales(%)	79,2	78,9	78,3	81,5
		Valor de opalescencia	2,4	2,7	2,9	2,4
		Tanto por ciento de transmisión de rayos de una sola longitud de onda				
		T400(%)	54,2	58,5	51,6	55,4
	T600(%)	77,8	78,4	76,1	79,7	

400796



	80	80	80	80	80	80	80
33	25	20	35	100	75	75	0
ob- rva-	No ob- serva- da	No ob- serva- da	No ob- serva- da	Considera blemente observada	Obser- vada	No ob- serva- da	No ob- serva- da
5	0,5	0,6	0,5	2,3	1,3	0,3	0,8
	1	1	1	2	2	1	2
3	81,5	78,2	77,6	80,0	78,1	62,7	71,9
9	2,4	2,6	2,8	3,1	2,7	7,4	4,1
6	55,4	58,9	51,9	50,3	52,0	28,5	42,3
1	79,7	77,0	77,0	77,9	76,2	58,0	70,8

409796

15 ABR 1972



Las muestras comparativas (17) y (18) son inferiores respecto al efecto de aceleración de la gelificación debido a un mayor contenido de metacrilato de metilo (a') en el componente (II) y por consiguiente, en estas muestras se observan porciones sin gelificar. La muestra comparativa (19) es inferior respecto a la transparencia debido a un contenido menor de metacrilato de metilo (a) en el componente (I). En la muestra comparativa (20), el grado de gelificación es malo debido a la ausencia de metacrilato de metilo (a') en el componente (II), y también la transparencia es inferior. Por otra parte, las muestras de polímero de esta invención no ocasionan tales desventajas. Más específicamente, como se vé en los datos de las muestras (11) a (14), puede mantenerse una buena aptitud para ser trabajadas así como una elevada transparencia, aún cuando se varíe el tipo de éster del ácido acrílico o éster del ácido metacrílico con exclusión de metacrilato de metilo. Además, aun en el caso de muestras de polímeros (15) y (16) formadas empleando otros monómeros copolimerizables, las composiciones que resultan poseen aparentemente ventajas y rasgos característicos deseados en esta invención.

Ejemplo 10

25

La muestra de polímero (1) se prepara de la

409796

15



misma manera que en el Ejemplo 6, y se llevan a cabo los ensayos de aptitud para ser trabajada que figuran seguidamente. Como muestra comparativa se ensayan también composiciones exentas de la muestra de polímero (1)

- 5 a) Se incorporan 10 partes de la muestra de polímero (I) a una mezcla que consta de 100 partes de un poli(cloruro de vinilo) (que tiene un grado promedio de polimerización de 1040), 3 partes de un estabilizador de mercaptida de estaño y 1 parte de estearato de butilo, y la mezcla se
- 10 amasa a 140°C por medio de un rodillo. La mezcla se enrolla fácilmente en torno al rodillo de amasado, y se obtiene una lámina transparente. La lámina resultante no se rompe o agrita al combarla. La composición comparativa
- 15 exenta de la muestra de polímero (1) requiere un tiempo considerable para enrollarse en torno al rodillo de amasado a una temperatura de tratamiento de 140°C. La lámina obtenida llevando a cabo el amasado a 140°C se rompe siempre al combarla debido a un grado de gelificación insuficiente. Con objeto de obtener una lámina que tenga una
- 20 resistencia suficiente partiendo de la composición comparativa, es necesario llevar a cabo el amasado por rodillo a 155°C.

25 Asimismo cuando se utiliza un poli(cloruro de vinilo) (que tiene un grado promedio de polimerización de 2500), existe una diferencia de temperatura de unos

409796



15°C para obtener una lámina que posea la resistencia su-  
ficiente, entre la composición que contiene la muestra de  
polímero (1) y la composición comparativa exenta de la  
muestra de polímero (1). Así pues, en la composición que  
5 contiene la muestra de polímero (1), la temperatura de  
tratamiento puede hacerse disminuir.

b) Se incorporan 10 partes de la muestra de polímero (1) a  
una mezcla que tiene la misma composición de a) excepto  
que se emplea un poli(cloruro de vinilo) (que tiene un  
10 grado promedio de polimerización de 760), y la mezcla re-  
sultante se amasa a 155°C durante 5 minutos por medio de  
un rodillo para obtener una lámina de 0,5 mm de espesor.  
La lámina se calienta a 160°C y se somete al moldeo en  
vacío. En este moldeo puede obtenerse un estirado profun-  
15 do. En la composición comparativa exenta de la muestra  
de polímero (I) la presencia de roturas es muy grande en  
el moldeo en vacío y, por consiguiente, es imposible el  
efectuar el moldeo. Estas láminas se comprimen a 165°C  
y se preparan a partir de ellas piezas de ensayo con ex-  
20 tremos de mayor sección que la parte central, de JIS 2,  
mediante el tratamiento de corte. Con respecto a estas  
piezas de ensayo, el alargamiento a la rotura se deter-  
mina a 140°C a un grado de tracción de 100 mm/min. La  
composición que contiene la muestra de polímero (1) mues-  
25 tra un alargamiento de 200%, mientras que la composición

409796



comparativa exenta de la muestra de polímero(1) muestra sólo un alargamiento de 65%.

- 5 c) Se incorporan 2 partes de la muestra de polímero (1) en una mezcla que consta de 87 partes de un poli(cloruro de vinilo) (que tiene un grado promedio de polimerización de 660), 13 partes de un agente de refuerzo de la resistencia al impacto (resina de copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno : Kane Ace B-12, fabricada por Kanegafuchi Chemical Industry) 1,5 partes de un estabilizador de octil-mercáptida de estaño, 1,5 partes de 10 epóxido de aceite de soja, 1 parte de estearato de butilo y 0,5 partes de un éster poliglicólico de un ácido graso, y la composición resultante se somete al ensayo de moldeo por soplado. En la composición que contiene la 15 muestra de polímero (1), aun después de continuar la operación de moldeo por soplado durante 5 horas, no se observa cambio alguno en el aspecto de los frascos moldeados por soplado, que están desprovistos de porciones sin gelificar y tienen una superficie brillante. En contraste, en la composición exenta de la muestra de polímero 20 (1), en 1 hora aproximadamente desde la iniciación del moldeo por soplado, las botellas llegan a no tener brillo en la superficie. Este hecho significa que la composición de resina de esta invención que contiene la muestra de polímero (1) hace posible llevar a cabo el moldeo 25

400796



por soplado en forma estable durante un periodo largo de tiempo.

- 5 d) Se incorporan 5 partes de la muestra de polímero (1) a una mezcla que consta de 100 partes de una resina de co-  
polímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo de conte-  
nido en acetato de vinilo de 8% (que tiene un grado pro-  
medio de polimerización de 800), 3 partes de un estabili-  
zador de mercaptida de estaño y 1 parte de estearato de  
10 butilo, y cuando la composición resultante se somete al  
ensayo del plastógrafo de Brabender, se encuentra que el  
tiempo de gelificación es de 0,1 minuto. El producto obte-  
nido amasando la composición está bien gelificado y libre  
de porciones sin gelificar. En la composición comparativa  
que carece de la muestra de polímero (1), el tiempo de ge-  
15 lificación es tan largo como 1,0 minuto y en el producto  
amasado el grado de gelificación es insuficiente.
- 20 e) Se incorporan 3 partes de la muestra de polímero (1) a una mezcla que consta de 100 partes de un poli(cloruro de  
vinilo) posteriormente clorado de contenido en cloro de  
25 66% (que tiene un grado promedio de polimerización de 800),  
3 partes de un estabilizador de plomo y 3 partes de un ja-  
bón metálico, y la composición se moldea en tubos huecos  
empleando una extrusionadora de un diámetro de 65 mm ( $L/D$   
= 22; C.R. = 3,5). Así pues, pueden obtenerse tubos que  
poseen un buen estado superficial y un grado de gelifica-

409796

31 MAYO 1972



ción suficiente, A partir de la composición comparativa desprovista de la muestra de polímero (1), se obtienen tubos que carecen de brillo en la superficie, con porciones opacas y un gran número de convexidades y concavidades. Por tanto es evidente que en la composición de esta invención, aun cuando se utilice un poli(cloruro de vinilo) posteriormente clorado como componente de poli-(cloruro de vinilo), se obtiene un efecto de gelificación excelente así como un grado suficiente de gelificación.

10 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Japón, el 16 de Marzo de 1971, bajo el N° Showa 46 (1971)-14875 y el 12 de Abril de 1971, bajo el N° Showa 46 (1971)-23242, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

25.5.72

409796



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar una composi-  
ción de resina de cloruro de vinilo que tiene aptitud para  
ser trabajada y propiedades físicas favorables, caracterizada  
do por mezclar 100 partes en peso (indicadas más adelante  
como "partes") de poli(cloruro de vinilo), copolímero de al  
menos 80% en peso (indicado más adelante como "%") de clorur  
o de vinilo, con un monómero copolimerizable con éste, o  
15 poli(cloruro de vinilo) después de clorado (A) con 0,1 a 100  
partes del polímero preparado en dos etapas (indicado más  
adelante como "el polímero de dos etapas") (B), obtenido me  
diante el procedimiento que comprende polimerizar en emul-  
sión 50 a 99 partes de metacrilato de metilo (I) en primer  
20 lugar, añadir al látex que resulta 50 a 1 partes de una  
mezcla de monómeros (II) que consta de una cantidad supe-  
rior de un éster del ácido acrílico o un éster del ácido  
metacrílico (excepto metacrilato de metilo) (b'), una can-  
tidad inferior de metacrilato de metilo (a') y una canti-  
25 dad por debajo del 20% del total de (a'), (b'), y (c') otra



409796



clase de monómero copolimerizable con los monómeros (a') y (b'), y polimerizar por injerto la mezcla que resulta.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan de 0,1 a 100 partes de una mezcla de polímeros (B) obtenida mezclando 50 a 99 partes de poli(metacrilato de metilo) (I) preparado mediante polimerización en emulsión, con 50 a 1 partes de copolímero (II) preparado mediante polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que consta de una cantidad superior de un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (excepto metacrilato de metilo) (b'), una cantidad inferior de metacrilato de metilo (a') y una cantidad por debajo del 20% del total de los monómeros (a'), (b'), y (c') otra clase de monómero copolimerizable con los monómeros (a') y (b'), ambos (I) y (II) en estado de látex, y coagulando la mezcla de látex que resulta.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan de 0,1 a 100 partes de (B) un producto de polimerización en dos etapas obtenido mediante polimerización en emulsión de 50 a 99 partes de (I) una mezcla monómera que consta de una cantidad principal de (a) metacrilato de metilo, una cantidad menor de (b) un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión de metacrilato de metilo) y (c) otro monómero

28.6.74



409796



ro copolimerizable con los monómeros (a) y (b) en cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monómeros (a), (b) y (c), y polimerizando después en presencia del látex de polímero resultante 50 a 1 partes de (II) una  
5 mezcla monómera que consta de una cantidad menor de (a') metacrilato de metilo, (b') una cantidad principal de un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión de metacrilato de metilo) y (c') otro monómero copolimerizable con los monómeros (a') y (b') en cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monómeros  
10 (a'), (b') y (c').

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se utilizan de 0,1 a 100 partes de (B) una mezcla polímera obtenida mezclando en estado  
15 de látex 50 a 99 partes de (I) un copolímero formado mediante polimerización en emulsión de una mezcla monómera que consta de una cantidad principal de (a) metacrilato de metilo, (b) una cantidad menor de un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión de metacrilato de metilo) y (c) otro monómero copolimerizable con los monómeros (a) y (b) en cantidad inferior al  
20 20% basada en la suma de los monómeros (a), (b) y (c), con 50 a 1 partes de (II) un copolímero obtenido mediante polimerización en emulsión de una mezcla monómera que consta  
25 de una cantidad menor de (a') metacrilato de metilo, una





400796

5 cantidad principal de (b') un éster del ácido acrílico o un éster del ácido metacrílico (con exclusión de metacrilato de metilo) y (c') otro monómero copolimerizable con los monómeros (a') y (b') en cantidad inferior al 20% basada en la suma de los monómeros (a'), (b') y (c'), y coagulando después la mezcla que resulta.

5ª.- Un procedimiento para preparar una composición de resina de cloruro de vinilo.

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

Esta Memoria consta de sesenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
P.A.

1 JUL. 1974  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder