

Int. Cl.³ C08F 14/06

404411

1er. CERTIFICADO DE ADICION

L.P. 1063.

3.^a COPIA

Memoria Descriptiva

sobre:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
NUM. 393.179, PRESENTADA EL 12 DE JULIO DE 1971, POR: PRO-
CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS CON RESISTENCIA
AL IMPACTO.

Solicitante LONZA S.A., entidad suiza, residente en Gampell/Va-
llese, Suiza.-

~~Int. Cl.³ C08F~~

5. La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento para la obtención de polímeros de cloruro
de vinilo transparentes, con resistencia al impacto,
estables a las influencias climatológicas, mediante
polimerización en emulsión de cloruro de vinilo en

POOR
QUALITY

presencia de dispersiones de poliacrilatos previamente formadas.

5 Ya se conocen diferentes procedimientos pa
ra la obtención de cloruro de polivinilo con resisten-
cia al impacto. Así, según la patente americana
3.019.208, se puede injertar cloruro de vinilo, según
el procedimiento de polimerización en emulsión, sobre
poliacrilatos con 1 a 10 átomos de carbono en el resto
10 alcohólico, empleándose catalizadores solubles en agua
y debiéndose emplear cantidades de 10 a 50 % en peso
de poliacrilatos para alcanzar una mejora en la resis-
tencia al impacto. El inconveniente en el empleo de
cantidades tan grandes de poliacrilatos inferiores re-
side en la disminución del punto de plastificación.
15 Para evitar estos inconvenientes, y según la publica-
ción de la patente alemana 1.206.589, la polimerización
en emulsión del cloruro de vinilo se efectúa en presen-
cia de una emulsión de poliacrilato de tridecilo, pu-
diéndose emplear también cantidades más reducidas.

20 Además de este procedimiento de polimeri-
zación en emulsión se conocen procedimientos de polime-
rización en suspensión según los cuales el cloruro de
vinilo se polimeriza en suspensión acuosa con ayuda de
estabilizadores de suspensión en presencia de emulsio-
25 nes a temperatura ambiente a polímeros elásticos-tena-
ces. Como polímeros elástico-tenaces entran en consi-
deración, entre otros, los polímeros de acrilatos, es-
pecialmente de poliacrilato de butilo.

30 El inconveniente de todos los cloruros de
polivinilo modificados según estos procedimientos cono

cidos consiste en que, ante todo, se empeora la transparencia en forma considerable. Otro inconveniente es especialmente perturbador en los productos transparentes es la rotura en blanco; esto se puede apreciar por la
5 formación de manchas blancas al flexionar o al golpear, por ejemplo, al clavar placas de construcción o también bajo los efectos del granizo sobre la pared exterior o placas de tejado.

Con pocas excepciones, todos los procedimientos conocidos para la polimerización del cloruro
10 de vinilo se realizan en emulsión bajo la presión de saturación del cloruro de vinilo, es decir, en presencia de cloruro de vinilo líquido. Cuando la polimerización se efectúa por debajo de la presión de saturación del cloruro de vinilo, se obtienen como es sabido
15 pesos moleculares más bajos o bien valores K más bajos (patente suiza 295 067) o unas viscosidades relativas más bajas (Patente alemana 829 063, 39c, 25/01, patente US-3 107 237).

20 Una influenciación de las propiedades ópticas y de elaboración con pesos moleculares viscosimétricamente mantenidos iguales no será sin embargo conocido ni previamente de esperar.

Se ha descubierto ahora que se mejora considerablemente la transparencia, y se obtienen productos sin rotura en blanco, si la polimerización del cloruro de vinilo se efectúa en presencia de polímeros de
25 2-etil-hexilacrilato a presiones que se encuentran por debajo de la presión de saturación del cloruro de vinilo bajo las temperaturas de polimerización correspon-
30

dientes. Otro efecto sorprendente se obtiene en estos productos debido a que logra una mejor elaborabilidad, lo que se aprecia, por ejemplo, en el hecho de que, a pesar de elevados valores K, la recepción de fuerza durante la elaboración de los productos en un plastógrafo de Brabender es relativamente pequeña.

El procedimiento de la invención, para la obtención de polímeros de cloruro de vinilo transparente, con resistencia al impacto, estables a los agentes climatológicos, por polimerización de cloruro de vinilo, según el procedimiento de polimerización en emulsión en presencia de polímeros de acrilatos se caracteriza porque se polimeriza cloruro de vinilo en presencia de un 2 a un 10 % en peso, preferentemente un 4 a un 9 % en peso, de un polímero de acrilato de 2-etilhexilo con un 50 % en peso, como mínimo, de acrilato de 2-etilhexilo, a temperaturas de 50 a 70°C y bajo presiones absolutas que ascienden a un 65 a un 99 % de la presión de saturación del cloruro de vinilo bajo la temperatura de polimerización correspondiente.

Preferentemente se trabaja a presiones absolutas que corresponden a un 75 a un 99 % la presión de saturación del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización correspondiente.

Como presión de saturación del cloruro de vinilo se entiende aquí la presión absoluta que se presentaría en el recinto de reacción en presencia de cloruro de vinilo líquido y los agentes auxiliares de polimerización, incluyendo el agua, a la temperatura de polimerización correspondiente.

Las presiones de saturación dependen de la temperatura y tienen en el presente sistema (en presencia de agua y emulsionantes) los valores siguientes:

a 50°C	7,3	atmósferas	
a 53°C	8	"	(Ejemplo 1, Tabla I)
a 59°C	9,1	"	(Ejemplo 1, Tabla I)
a 67°C	11,3	"	(Ejemplo 1, Tabla I)
a 70°C	12,0	"	

- Preferentemente se emplean polímeros de acrilato de
5. 2-etilhexilo cuyo diámetro de partículas máximo medio y mínimo medio se calcula, en dependencia de la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en el polímero del cloruro de vinilo, mediante las siguientes ecuaciones:
- diámetro máximo medio de partículas en μ = 310 - (24 veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en % en peso);
10. diámetro mínimo medio de partículas en μ = 33 - (3,3 veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en % en peso).
15. En la zona preferente de los diámetros de partícula de los polímeros de acrilato de 2-etilhexilo se obtienen polímeros que no solo tienen una buena resistencia al impacto, sino que también se caracterizan por una transparencia mejorada. Se logra una excelente transparencia si en una
20. forma de ejecución especialmente preferida de la invención se emplean diámetros de partículas que se encuentran en la zona de los diámetros de partículas máximos medios en μ = 260 - (24 veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en % en peso) hasta diámetros de partícula
25. mínimos medios en μ = 33 - (3,3 veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en % en peso).
- Según las fórmulas se obtiene, por lo tanto, para una concentración de un 9 % en peso de acrilato de poli-2-etilhexilo en el polímero del cloruro de vinilo un diámetro máximo medio de las partículas de
- 30.

acrilato de poli-2-etilhexilo de 94 μ y un diámetro mínimo medio de 1,4 μ , preferentemente un diámetro máximo medio de máximo 44 μ hasta un mínimo de 1,5 μ . Para una concentración de un 5,5 % en peso se obtienen los valores siguientes: diámetro medio, máximo 178 μ y mínimo 14 μ , preferentemente máximo 128 μ hasta mínimo 14 μ .

Convenientemente se emplea un polímero de acrilato de 2-etilhexilo que contenga más de un 90 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo.

Como comonómeros se emplean los acrilatos inferiores, por ejemplo, acrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y hexilo.

Los polímeros de acrilato de 2-etilhexilo, empleados para el procedimiento de la invención, se emplean preferentemente en forma de dispersiones acuosas. Se pueden obtener por polimerización en emulsión del acrilato de 2-etilhexilo, en caso dado junto con acrilatos inferiores como co-monómeros, en presencia de iniciadores hidrosolubles y de agentes emulsionantes. El diámetro medio de las partículas del polímero formado del acrilato de 2-etilhexilo se determina en forma en sí conocida por las condiciones de la polimerización en emulsión.

Las dispersiones de poli-acrilato con diámetros medios de partículas diferentes se pueden obtener, por ejemplo, mediante variación de la cantidad de agente emulsionante empleado. Como agentes emulsionantes entran en consideración principalmente las sales de ácidos grasos con una longitud de cadena de 12 a 18

átomos de carbono.

Preferentemente se emplean sales alcali-
nas o amónicas del ácido laúrico, ácido mirístico, áci-
do oléico, ácido graso de coco, ácido palmítico, ácido
5 esteárico, y otros. Estos agentes emulsionantes se em-
plean convenientemente en cantidades de un 2 a un 12 %
en peso, referido al acrilato monómero. Si, por ejem-
plo, la polimerización en emulsión del acrilato de 2-
etilhexilo se efectúa en presencia de un 2 % en peso
10 de laurato sódico como agente emulsionante, el diáme-
tro medio de partícula del poliacrilato asciende a
unas 139 μ . Si por el contrario se emplea un 6 % en
peso de laurato de sodio se obtiene un diámetro medio
de partícula de unas 47 μ .

15 Otra posibilidad para influenciar el diá-
metro de partícula de los polímeros de acrilato de 2-
etilhexilo consiste en la forma de adicionar el acri-
la to monómero y/o el emulsionante. Si se prepara, por
ejemplo, un 3 % en peso de laurato sódico al comenzar
20 la polimerización y se dosifica otro 3 % en peso en el
transcurso de la reacción, entonces el diámetro medio
de partícula asciende a unas 72 μ contra aproximada-
mente 47 μ al preparar inicialmente toda la cantidad
del agente emulsionante.

25 Si se desean dispersiones de poliacrilato
con mayor diámetro de partícula se puede realizar la
polimerización del acrilato de 2-etilhexilo monómero
en presencia de un látex del poliacrilato previamente
formado. En este caso se seleccionan las condiciones
30 de polimerización de manera que solamente crezcan las

partículas de polímero preparadas inicialmente sin que se formen nuevas partículas. El diámetro medio de partícula se puede determinar fundamentalmente con ayuda de diferentes métodos, tal como por mediciones de la dispersión de la luz, con ayuda de una centrifuga de discos o por electromicroscopía. En el último de los casos se corre el peligro de que las partículas de polimerización, durante la preparación de las muestras y/o durante la medición, debido a su reducida temperatura de plastificación, varien tanto por aglomeración o fusión, que ya no sea posible ninguna determinación digna de crédito.

La valoración jabonosa ha demostrado ser especialmente adecuada debido a su sencillez. Este método es conocido y ha sido empleado por varios autores (Houben-Weyl XIV/L pág. 369). Se basa en la demostración de la superficie específica de las partículas de la dispersión en cuestión. Si se denomina con "d" el diámetro medio de partícula en μ y con "E" la cantidad de agente emulsionante que es necesaria para cubrir 1 g del polímero con una capa de agente emulsionante mononuclear y para la densidad del poliacrilato se supone el valor 1, entonces se obtiene según Jacobi, *Angew.Chem.* 64, 539-543 (1952) la relación

$$d = \frac{9,4}{E}$$

para la valoración con Mersolat K 30.

La polimerización de cloruro de vinilo se efectúa en emulsión acuosa.

Como agentes emulsionantes entran principalmente en consideración las sales de ácidos grasos con una longitud de cadena de 12 a 18 átomos de carbono. Preferentemente se emplean sales alcalinas o amónicas del ácido láurico, ácido mirístico, ácido oléico, ácido graso de coco, ácido palmítico, ácido esteárico y otros. Estos agentes emulsionantes se emplean convenientemente en cantidades de un 0,05 a 1 % referido al cloruro de vinilo.

Como catalizadores se emplean catalizadores formadores de radicales hidrosolubles, tales como peróxidos, persulfatos, compuestos azoicos, compuestos redox. La cantidad se encuentra ventajosamente en un 0,05 a 0,5 % en peso, referido al cloruro de vinilo.

La polimerización se puede realizar en presencia de reguladores de la polimerización. Como reguladores de la polimerización se emplean mercaptanos, e hidrocarburos halogenados saturados o insaturados. La cantidad de regulador a emplear depende de su clase y del valor K a graduar. Por ejemplo, el dodecilmercaptano se emplea en cantidades de un 0,01 a 0,2 % en peso, referido al cloruro de vinilo. El tricloroetileno ó 1,2-dicloroetileno o bromoformo se emplean en cantidades de un 0,1 a 5 %. Preferentemente el valor K de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos deberá ascender de un 60 a un 75 %.

La polimerización se realiza preparando en una caldera de presión, que permita la mezcla, por ejemplo, en una caldera de presión dotada de agitadores, la dispersión acuosa del polímero de acrilato de

2-etilhexilo junto con el catalizador, agente emulsio-
nante y, en caso dado un regulador, y el cloruro de vi-
nilo monómero se dosifica en una cantidad tal que se
alcance y se mantenga la presión de trabajo prescrita
5 bajo la presión de saturación del cloruro de vinilo a
la temperatura de reacción dada.

La presión de trabajo asciende a un 65 a
un 99 %, preferentemente de un 75 a un 99 % de la pre-
sión de saturación del cloruro de vinilo bajo la corres-
pondiente temperatura de polimerización. El cloruro
10 de vinilo monómero está aquí disuelto en parte en la
fase acuosa, en parte absorbido en el polímero ya for-
mado y en su última parte en estado gaseoso; pero nun-
ca está presente en el recinto de reacción en estado
15 líquido.

La presión de trabajo prescrita se mantie-
ne mediante alimentación continua o casi continua de
cloruro de vinilo en escala tal y como es consumido
por la polimerización. Este suministro ulterior de
20 cloruro de vinilo se puede efectuar, por ejemplo, po-
niendo el recinto de gas de la caldera de polimeriza-
ción en conexión con el recinto de gas de un depósito
de almacenamiento en el cual se mantenga cloruro de vi-
nilo monómero, en caso dado después de adicionar un in-
25 hibidor de la polimerización no líquido, a una tempera-
tura tal que la presión que se forma sea justamente
suficiente para compensar la presión de trabajo prescri-
ta en el recinto de reacción. El cloruro de vinilo se
puede bombear también en forma continua en estado lí-
30 quido; en una forma de ejecución preferente de la in-

vención se dosifica cloruro de vinilo, líquido en por-
ciones tan pequeñas que la presión en el recinto de reac-
ción se mantenga casi constante es decir, que oscile
prácticamente en menos de 0,2 atmósferas alrededor del
5 valor prescrito. Debido a la depresión existente en
el recinto de reacción se evapora el cloruro de vinilo
líquido alimentado inmediatamente al llegar al recinto
de reacción de manera que nada de cloruro de vinilo
puede llegar a los centros de polimerización en forma
10 líquida.

Después de terminada la polimerización se
elabora el polímero en forma en sí conocida, por ejem-
plo, por coagulación bajo adición de electrolitos, se-
paración del suero de polimerización por centrifugación,
15 lavado y secado en un secador de tambor, o por secado
por aspersion o por pulverización sobre secadores de
cilindros. Los productos de cloruro de polivinilo, ob-
tenidos según la presente invención, muestran en gene-
ral una mejor transparencia que los correspondientes
20 productos que han sido obtenidos según los procedimien-
tos hasta ahora usuales en presencia de cloruro de vi-
nilo líquido. Así se puede, por ejemplo, reducir el en-
turbiamiento según las condiciones de polimerización
en un 50 hasta más de un 80 % del valor original. Ade-
25 más, las placas de 1 mm se pueden flexionar varias ve-
ces en vaivén en 180° sin que muestren huellas de rotu-
ra en blanco. Finalmente se observa que, a pesar de
mayores valores K según Finkentscher, se miden pares
de torsión en el plastógrafo de Brabender que son infe-
30 riores o como máximo iguales a los correspondientes

productos conocidos.

Gracias a su excelente resistencia al impacto, transparencia y estabilidad a los agentes climatológicos se pueden emplear los polímeros según la presente invención en la obtención de productos transparentes o translúcidos, tales como placas, tubos, perfiles, etc, por extrusión, colada por inyección, calandrado, etc. para suministrar así valiosos materiales de construcción.

10 Ejemplo 1

En un autoclave con agitador, de 12 litros de capacidad, de acero inoxidable se introducen 4900 g de agua desalada, 90 g de ácido láurico, 45 cc de solución 10-n de hidróxido sódico y 5 g de peroxidisulfato potásico y bajo agitación se calienta a 55°C. El autoclave se evácuá y se enjuaga mediante repetidas impulsiones de nitrógeno libre de oxígeno y evacuación; finalmente se impulsa nitrógeno hasta una presión de 2 atmósferas de sobrepresión.

20 A una temperatura del autoclave de 55°C se bombean 100 h de acrilato de 2-etilhexilo en el plazo de 2 minutos y después de 5 minutos 1900 g de acrilato de 2-etilhexilo en forma continua durante 150 minutos. Después de una duración de la reacción total de 4 horas
25 se descomprime el contenido del autoclave y se enfría. Se obtiene una dispersión líquida con un contenido en materia sólida de un 28,5 %. El diámetro medio de las partículas se determinó mediante valoración jabonosa en 45 μ m.

30 Se efectuaron diferentes ensayos con pre-

siones y temperaturas de trabajo variadas procediéndose de la manera siguiente.

5. En un autoclave de agitación, de 12 litros de capacidad, de acero inoxidable, se introducen 5470 g de agua desalada, 4 g de ácido láurico, 26 cc de solución normal de hidróxido sódico, según la temperatura de polimerización 2,5 a 5 g de disulfato de peróxido de potasio y 600 g de la dispersión previa de arriba, que contiene 172 g de acrilato de poli-2-etilhexilo, bajo agitación
10. a 50°C y se calienta a la temperatura de polimerización según la tabla I. El autoclave se descomprime y mediante repetidas introducciones y evacuaciones de cloruro de vinilo se enjuaga. El cloruro de vinilo se adicionó hasta una presión de polimerización previamente determinada según la tabla I y, bajo una presión casi constante, se
15. bombeó más cloruro de vinilo en porciones de 10 a 20 g. Después de un consumo total de 1830 g de cloruro de vinilo se dejó reaccionar hasta unas 4 atmósferas de sobrepresión, se eliminó la presión del cloruro de vinilo sin reaccionar y se enfrió. La dispersión contenía aproximadamente un 24 % en peso de materia sólida. Los polímeros se aislaron en la forma usual por coagulación con electrolitos.
- 20.

25. En ulterior ensayo se agregaron 20 g más de tricloroetileno al preparado antes del cloruro de vinilo.

30. Los ensayos comparativos se realizaron en la presión de saturación del cloruro de vinilo con temperatura de polimerización correspondiente. Para esta finalidad se tomó el preparado de arriba con la diferen-

cia de que todo el cloruro de vinilo se agregó inmediatamente al principio.

Mediante laminación de mezclas de 60,5 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, 1 parte en peso de estabilizador orgánico tioestannoso y 1 parte en peso de lubricante, durante 10 minutos a 180°C en un laminador mezclador y prensado, asimismo a 180°C, se prepararon placas de 1 mm y 4 mm de espesor. Se midió la resistencia al impacto con muesca en barritas normalizadas pequeñas según DIN 53453, el punto de plastificación Vicat según DIN 53460. El enturbiamiento se midió con un "Hazometro" de la forma Evans Electro-selenium Ltd. en Halstead (Inglaterra) según ASTM D 1003-61. Como "enturbiamiento" se denomina la proporción entre la luz Td dispersada al pasar por una muestra y la luz que pasa sin dispersar Tt. La indicación se efectúa en %:

$$\text{Enturbiamiento} = \frac{Td}{Tt} \cdot 100 \text{ [\%]}$$

Para comprobar la elaborabilidad se amasó una mezcla de 57 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, 2,3 partes en peso de estabilizador de bario cadmio y 0,7 partes en peso de lubricante en el amasador de medición tipo W 50 de un plastógrafo tipo PL 3 S de la forma Brabender en Duisburg (Alemania) a 180°C y con 40 r.p.m. Como medida de la elaborabilidad se tomó el par de torsión más bajo, en kpm que se alcanzó después de efectuada la gelificación y de la cual depende la viscosidad de la fusión.

El valor K según Fikentscher se determinó en solución al 1 % en ciclohexanona a 20°C; el contenido en acrilato se calculó indirectamente del contenido en cloro.

5. En la tabla I siguiente se reflejan las condiciones de polimerización y los resultados obtenidos.

10. Los polímeros 1 a 5 obtenidos según la presente invención no muestran rotura en blanco por el contrario los productos comparativos A a D presentan una notable rotura en blanco.

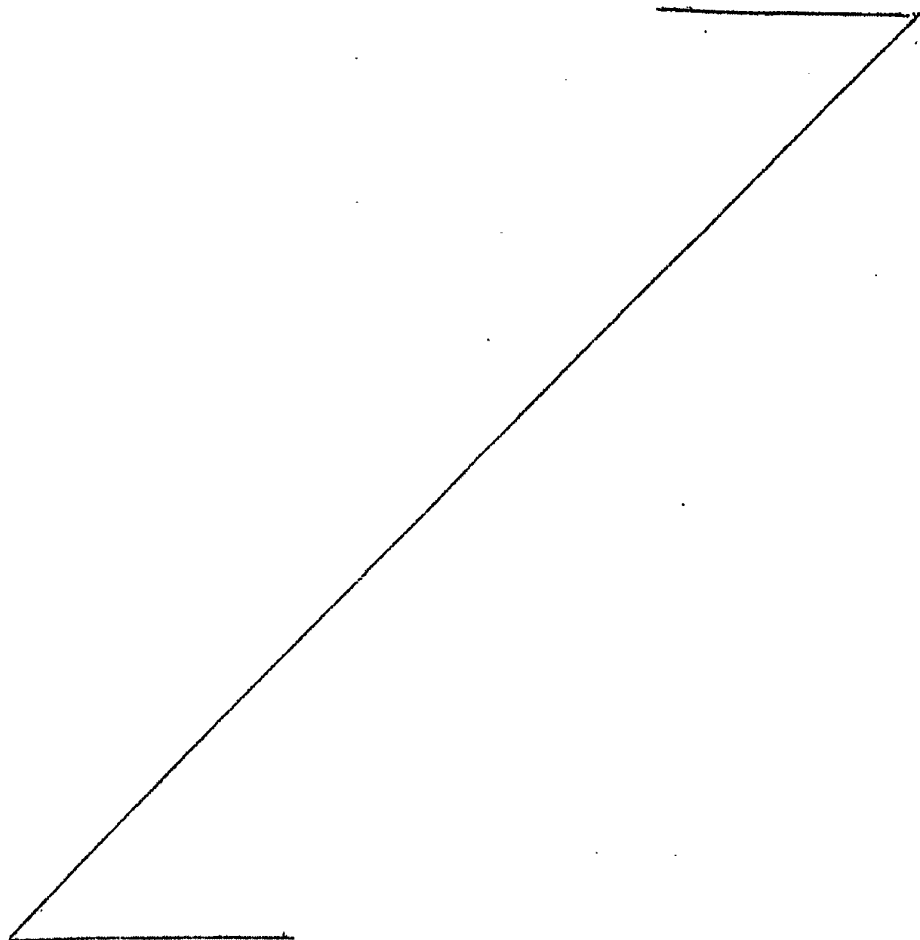


Table 1

№ de muestra	Temperatura de saturación, °C	Presión de saturación, MPa	Valor K	Presión de saturación, MPa	Temperatura de saturación, °C	Resistencia al impacto con masas de 10 kg, kJ/m ²	Perdida de peso, %	Porcentaje de absorción de agua, %
1	59	8,0	72,2	9,8	72	18,7	3,0	72
2	59	7,0	72,4	9,5	72	25,3	2,9	72
Comparación A	59	9,1 [#]	68,4	9,2	71	27,4	3,3	71
3	53	7,0	72,1	9,0	74	27,5	3,6	74
Comparación B	53	8,0 [#]	71,7	9,4	74	21,5	3,9	74
4	67	10,0	65,6	10,0	72	17,5	2,5	72
Comparación C	67	11,3 [#]	62,3	10,0	74	20,7	2,6	74
5	59	8,0	60,2	10,0	72	15,2	2,2	72
Comparación D	59	9,1 [#]	60,9	10,0	74	26,9	2,3	74

Presión de saturación

1) Presentales 20 g de tricloroetileno

POOR QUALITY

Tabla 1

Anayo 19	Temperatura °C	Presión	Valor K	% de VC en el líquido de VC
1	59	8,0	72,2	9,8
2	59	7,0	72,4	9,5
Comparación A	59	9,1 [*]	69,4	9,2
3	53	7,0	75,1	9,0
Comparación B	53	8,0 [*]	71,7	9,4
4	67	10,0	65,6	10,0
Comparación C	67	11,3 [*]	62,3	10,0
6 1)	59	8,0	60,2	10,0
Comparación D	59	9,1 [*]	60,9	10,0

* Presión de saturación

1) Presentados 20 g de tricloroetileno

POOR
QUALITY

Ejemplo 2

Se repitió en ensayo 1 del ejemplo 1, pero con la diferencia de que el preparado, en un primer caso, se componía de 5650 g de agua desalada, 6 g de ácido laúrico, 35 cc de solución normal de hidróxido de sodio, 5 g de disulfato de peróxido de potasio, 450 g de dispersión previa de poliacrilato (correspondiente a 128 g de acrilato de poli-2-etilhexilo) y 1870 g de cloruro de vinilo, en un segundo caso de 5710 g de agua desalada, 7,5 g de ácido laúrico, 40 cc de solución normal de hidróxido de sodio, 5 g de disulfato de peróxido de potasio, 350 g de dispersión previa de poliacrilato (correspondiente a 100 g de acrilato de poli-2-etilhexilo) y 1900 g de cloruro de vinilo. Las condiciones de polimerización y los resultados obtenidos se mencionan en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo nº	Temperatura °C	Presión	Valor K	% de EHA en el po- líme- ro de VC	Entur- biamien- to Pla- ca de 1 mm %	Resisten- cia al impacto con mues- ca kp-cm/cm ²	Par de torsión según Braben- der	Punto de plasti- fica- ción según Vicat
6 ComparaciónE	59	8,0	69,5	5,8	5	5,8	2,9	72
	59	9,1*	67,4	5,6	16	8,8	3,2	75
7 ComparaciónF	59	8,0	72,2	8,4	7	11,1	3,0	73
	59	9,1*	69,5	7,7	22	21,1	3,3	74

* Presión de saturación

Mediante polimerización a una presión que corresponde aproximadamente a un 90 % de la presión de saturación del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización se reduce el enturbiamiento de la placa de 1 mm a aproximadamente 1/3 el valor que se obtiene por polimerización a la presión de saturación.

Ejemplo 3

En un autoclave de agitación de 12 litros de capacidad de acero inoxidable se introducen 6000 g de agua desalada, 26 g de ácido láurico, 13 cc de una solución 10-normal de hidróxido de sodio y 1000 g de acrilato de 2-etilhexilo a 50°C y bajo agitación se calienta a 55°C. El autoclave se evacuó y mediante repetidas introducciones y evacuaciones con nitrógeno libre de oxígeno se enjuagó; finalmente se introdujo nitrógeno hasta una presión de 2 atmósferas de sobrepresión. A una temperatura del autoclave de 55°C se introdujeron 5 g de disulfato de peróxido de potasio como solución en 60 cc de agua desalada. Después de 4 horas se descomprimió el contenido del autoclave y se enfrió. Se obtuvo una dispersión líquida con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 14 % y un diámetro medio de partículas, determinado por valoración jabonosa, de 104 μ .

Se preparó otra dispersión de acrilato de poli-2-etilhexilo con un tamaño medio de partícula de unos 150 μ en igual forma, pero con la diferencia de que se emplearon solamente 15 g de ácido láurico y 7,5 cc de la solución 10-normal de hidróxido sódico.

Como en el ensayo 1 del ejemplo 1 se in-

5 introdujeron en el autoclave 5100 g de agua desalada, 9 g de ácido láurico, 50 cc de solución normal de hidróxido de sodio, 5 g de disulfato de peróxido de potasio y 980 g de las dispersiones previas de poliacrilato de arriba, que contenían 140 g de acrilato de poli-2-etilhexilo y se polimerizaron 1860 g de cloruro de vinilo a 59°C y 8,0 atmósferas de sobrepresión. Los correspondientes ensayos comparativos se realizaron bajo inserción de toda la cantidad de cloruro de vinilo inmediatamente al principio de la polimerización.

10

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3

Ensayo n ^o	Temperatura °C	Presión	Valor K	% de EHA en el límite de VC	Enturbiamiento Placa de 1 mm %	Resistencia al impacto con muestra kp-cm/cm ²	Par de torsión según Brabender	Punto de plastificación según Vicat
8 Comparación G	59	8,0	72,8	7,8	22	30,7	3,0	73
	59	9,1*	70,6	8,6	37	31,1	3,4	75
9 Comparación H	59	8,0	74,5	7,5	35	29,1	3,1	73
	59	9,1*	68,3	7,1	58	23,4	3,3	74

* Presión de saturación

Ejemplo 4

Se introdujeron 1130 g de agua desalada, 12 g de ácido láurico, 60 cc de solución normal de hidróxido de sodio y 2 g de disulfato de peróxido de potasio en un matraz de 2 litros de capacidad dotado de tubo de entrada de gas, refrigerador de reflujo, embudo goteador, termómetro y agitador y se calienta a la temperatura de polimerización de 55°C. Desde el comienzo del calentamiento hasta la terminación de la reacción se insufló a través una corriente de nitrógeno. A 55°C se introdujeron 50 g de una mezcla de 200 g de acrilato de 2-etilhexilo, 80 g de acrilato de butilo y 0,1 g de terc.dodecilmercaptano. Después de iniciada la polimerización se goteó la restante mezcla de monómero en el transcurso de 1 hora. A continuación se dejó terminar de reaccionar durante 2 horas. Se obtuvieron 1480 g de una dispersión del 19 % aproximadamente.

Después de introducir 5340 g de agua desalada, 5 g de ácido láurico, 30 cc de solución normal de hidróxido de sodio y 900 g de la dispersión de arriba, que corresponde a 170 g de copolímero de acrilatos, en un autoclave provisto de agitador, de 12 litros de capacidad, se polimerizaron como en el ejemplo 1, 1830 g de cloruro de vinilo a 59°C y 3,0 atmósferas de sobre presión. Se realizó un ensayo comparativo correspondiente bajo introducción de toda la cantidad de cloruro de vinilo al comenzar la reacción.

Los resultados se reflejan en la tabla 4.

Ensayo n°	Temperatura °C	Presión	Valor K	% de EHA en el polí- mero de VC	Entur- bia- miento Placa de 1 mm %	Resisten- cia al impacto con mues- ca Kg-cm/cm ²	Par de torsión según Braben- der	Punto de plas- tifi- cación según Vicat
IO	59	8,0	74,3	8,5	6	8,9	3,1	72
Comparación J	59	9,1 [‡]	71,9	9,4	17	32,6	3,3	75

‡ Presión de saturación

N O T A

- 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Certificado de Adición, sobre: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 393.179, PRESENTADA EL 12 de JULIO de 1971, POR: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS CON RESISTENCIA AL IMPACTO;
15. caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 393.179, presentada el 12 de Julio de 1971, por: Procedimiento para la obtención de polímeros con resistencia al impacto, estables a las influencias climatológicas, mediante poli-
25. merización en emulsión de cloruro de vinilo, en presencia de polímeros de acrilatos, caracterizadas porque cloruro de vinilo se polimeriza en presencia de un 2 a un 10% en peso, preferentemente de un 4 a un 9% en peso de un polímero de acrilato de 2-etilhexilo como mínimo con un 50% en peso de acrilato de 2-etilhexilo
30. a temperaturas de 50 a 70°C y bajo presiones absolutas que as-

cienden a un 65 a 99% de la presión de saturación del cloruro de vinilo bajo la correspondiente temperatura de polimerización y bajo las condiciones de la polimerización en emulsión.

5. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el diámetro máximo medio y mínimo medio de partículas del polímero de acrilato de 2-etilhexilo a emplear, en dependencia de la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en el polímero del cloruro de vinilo, se calcula según la siguiente ecuación:

10. Diámetro máximo medio de partícula en μ = $310 - (24 \text{ veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en \% en peso})$;

15. diámetro mínimo medio de partícula en μ = $33 - (3,3 \text{ veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en \% en peso})$.

20. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1 y 2, caracterizadas porque se trabaja a una presión absoluta que asciende a un 75 a 99% de la presión de saturación del cloruro de vinilo bajo la correspondiente temperatura de polimerización y bajo las condiciones de la polimerización en emulsión.

25. 4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se emplea un polímero del acrilato de 2-etilhexilo cuyo diámetro medio de partícula se encuentra entre el diámetro preferentemente máximo de partícula en μ de 260 - (24 veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en % en peso) y el diámetro preferentemente mínimo de partícula en μ de 33 - (3,3 veces la concentración del polímero de acrilato de 2-etilhexilo en % en peso).

30. 5ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque se emplea un polímero del acrilato de 2-etil-

hexilo que contiene mas de 90% en peso de unidades de acrilato de 2-etilhexilo.

5. 6ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 5, caracterizadas porque se emplea un copolímero del acrilato de 2-etilhexilo con acrilatos cuyos grupos éster contienen 1 a 6 átomos de carbono.

10. 7ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 6, caracterizadas porque como emulsionantes se emplean sales de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono en la molecula en cantidades de 0,05 a 1% en peso referido al cloruro de vinilo.

8ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 7, caracterizadas porque la polimerización se efectúa en presencia de reguladores de la polimerización.

15. 9ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 8, caracterizadas porque se trabaja en presencia de mercaptanos, como reguladores, en cantidades de 0,01 a 0,2% en peso, referido al cloruro de vinilo.

20. 10ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 8, caracterizadas porque se trabaja en presencia de hidrocarburos halogenados saturados y/o insaturados, como reguladores, en cantidades de 0,01 a 5% en peso, referido al cloruro de vinilo.

11ª.- Mejoras según la reivindicación 1 a 10, caracterizadas porque como catalizadores se emplean formadores de radicales hidrosolubles.

25. 12ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 393.179, presentada el 12 de Julio de 1971, por: Procedimiento para la obtención de polimeros con resistencia al impacto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 30 JUN. 1972

LONZA S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. a. Firmador J. Suarez Diaz

José Suárez Díaz