

CASE U. 1592

406922



F.E. 7-5-75

Int. Cl.²: C08F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERICAS RESISTENTES AL IMPACTO", a favor de la firma italiana, MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento tiene por objeto composiciones resistentes al impacto constituidas por o que comprenden nuevos productos crudos de injerto de cloruro de vinilo sobre elastómeros olefínicos insaturados constituidos por copolímeros de etileno con alfa olefinas y con dienos o polienos cíclicos o acíclicos, y al método para su preparación.

5.

Se conocen ya materiales resistentes al impacto a base de productos crudos de injerto de cloruro de vinilo sobre elastómeros olefínicos. Estos materiales, aunque proporcionan artículos manufacturados de elevada resistencia al impacto y al envejecimiento, tiene, sin embargo, el inconveniente de ser difíciles de elaborar en los procedimientos que se

10.

406922



1972

- utilizan normalmente para la transformación del cloruro de polivinilo en artículos manufacturados y de ofrecer productos con acusada irregularidad superficial que prácticamente impide la posibilidad de utilizar dichos artículos.
5. La escasa elaborabilidad de los materiales de elevada resistencia al impacto hasta ahora conocidos viene dada por los reducidos valores de su fluidez en el estado fundido (índice de fusión).
- Por ejemplo, los productos crudos de injerto que
10. pueden prepararse por medio de los procedimientos hasta ahora conocidos y que contienen de 8 a 10% en peso de elastómero olefínico total, nunca presentan valores del índice de fusión superiores a 1 (medición efectuada según ASTM - D 1238 a 185°C, con una carga de 23,5 kg).
15. Los métodos utilizados hasta ahora para la preparación de los materiales resistentes al impacto antes citados consisten en la polimerización del injerto del cloruro de vinilo en presencia de caucho olefínico insaturado, operando una conversión casi completa del monómero.
20. Uno de estos métodos es, por ejemplo, el descrito en la patente italiana nº 698.014 a nombre de la misma peticionaria. Este consiste en la polimerización del cloruro de vinilo en presencia de caucho olefínico disuelto en el monómero, operando con valores de conversión particularmente elevados y, en cualquier caso, superiores al 75%.
25. Los productos crudos obtenibles según el método descrito en la patente italiana antes referida están constituidos por mezclas que comprenden como fracciones separables por extracción con disolventes:

406922



- a) homopolímeros de cloruro de vinilo,
 - b) caucho olefínico sin modificar,
 - c) un copolímero real de injerto caucho-cloruro de vinilo
(un copolímero exento de caucho libre y de homopolímeros de cloruro de vinilo).
- 5.

En estos productos crudos el contenido de cloruro de polivinilo injertado es particularmente elevado y, por lo general, es superior al 45 - 50% en peso con respecto al copolímero de injerto.

10. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible preparar composiciones resistentes al impacto constituidas por o que comprenden nuevos productos crudos de injerto de cloruro de vinilo sobre elastómeros olefínicos insaturados, dotados de excelentes características de elaborabilidad con los procedimientos normalmente utilizados para el cloruro de polivinilo y, al propio tiempo, son aptas para proporcionar artículos manufacturados que, además de presentar elevadas características de resistencia al impacto y al envejecimiento tanto en condiciones naturales como artificiales, están exentos de irregularidad superficial.
- 15.
- 20.

Las composiciones resistentes al impacto de este invento están formadas por mezclas de los componentes siguientes:

- a) homopolímeros de cloruro de polivinilo,
 - b) copolímero de injerto de cloruro de vinilo,
 - c) elastómero olefínico insaturado sin modificar,
- 25.
- y se caracterizan por el hecho de que el contenido de cloruro de polivinilo presente en el copolímero de injerto b) está comprendido entre 15 y 60% en peso y porque el índice de fusión

400922



de las composiciones (medido según ASTM D 1238 a 185°C, con una carga de 23,5 kg) es siempre superior a 1 cuando se determina sobre composiciones que contienen de 5 - 15% de caucho total (elastómero olefínico sin modificar † elastómero presente en el copolímero de injerto).

El contenido de cloruro de polivinilo presente en el copolímero de injerto b) depende del valor de la insaturación del elastómero olefínico utilizado para el injerto.

Este aumenta con el incremento de la insaturación,

10. El valor está comprendido entre 15% y 45% en peso cuando para el injerto se utilizan elastómeros, como por ejemplo terpolímeros de etilen-propilen-etilidennorborneno, que contienen 1-5% en peso de dieno. Cuando el contenido de etilidennorborneno en el polímero asciende al 10% en peso puede exceder

15. el 45% y puede alcanzar el 60% o más.

Los componentes de los productos resistentes al impacto de este invento están presentes, por lo general, en las siguientes proporciones (en peso).

- homopolímeros de cloruro de vinilo de 30 a 95% en peso

20. - caucho libre (componente c)) de 1 a 20% en peso

- copolímeros de injerto (componente b)): el complemento a 100% del contenido de homopolímero de cloruro de polivinilo y caucho libre.

El contenido de caucho total (o sea: caucho libre † caucho modificado) presente en las composiciones según el invento está, por lo general, comprendido entre 2 y 60% en peso.

El porcentaje de caucho libre con respecto al caucho total depende del grado de insaturación del caucho; está



comprendido entre 15 y 30% aproximadamente, en el caso de cauchos que contienen 10% en peso de unidades derivadas del dieno o polieno; está comprendido entre 20 y 40% en peso en el caso de cauchos que contienen 1 a 5% en peso de unidades derivadas del monómero que contiene mas de un doble enlace.

En la práctica, las composiciones resistentes al impacto aptas para ser transformadas en artículos manufacturados contienen del 5% al 15% en peso, aproximadamente, del caucho total.

10. Estas composiciones pueden obtenerse directamente mediante injerto de cloruro de vinilo sobre el elastómero insaturado o, y esto puede ser mas conveniente para el mayor rendimiento del caucho injertado, pueden prepararse mediante dilución de cloruro de polivinilo preparado por separado con
15. productos crudos de injerto dotados de un elevado contenido de caucho total comprendido, por lo general, entre 25% y 60%.

La composición de los materiales resistentes al impacto según el invento puede determinarse mediante la separación de los componentes. Corrientemente en el laboratorio se determina el contenido de caucho soluble en n-heptano (caucho libre) (a) y del residuo después de extracción con ciclohexano (caucho libre + copolímero puro de injerto) (b).

Al sustraer a) de b), se obtiene el copolímero de injerto puro y, conociendo el contenido de cloruro de vinilo de b), es posible remontarse a la composición del copolímero de injerto de cloruro de vinilo sobre el elastómero olefínico.

Las determinaciones se llovan a cabo del siguiente

406922



modo: una cantidad pesada con exactitud del polímero crudo se pone en contacto con un exceso de tetrahidrofurano durante 12 horas a la temperatura ambiente. Con ello se obtiene una solución que contiene reducidas cantidades de gel.

5. Esta dispersión se vierte y se distribuye de modo uniforme sobre una cantidad establecida de Celite K-535; luego se evapora por completo el tetrahidrofurano a temperatura ambiente y presión reducida. Después se introduce el residuo seco en una columna cromatográfica termostáticamente estabilizada a 60°C, filtrándose a través de n-heptano hasta la extracción de todo el caucho libre. Luego se recoge el extracto heptánico, se evapora en un matraz calibrado bajo presión reducida y a continuación se pesa.
- 10.

15. Una cantidad de la sustancia cruda, pesada con exactitud, se trata durante 24 horas a temperatura ambiente con un exceso de ciclohexanona; este tratamiento disuelve el homopolímero de cloruro de polivinilo.

20. Luego se filtra el conjunto en un filtro de Gooch calibrado y después de secado se pesa a peso constante. Después se determina sobre el residuo, constituido por caucho libre y copolímero de injerto, el porcentaje de cloruro de vinilo presente, mediante análisis del Cl.

25. El elastómero olefínico utilizable para la preparación de las composiciones de este invento es un copolímero de baja insaturación de etileno con alfa olefinas y con uno o más dienos o polienos cíclicos o acíclicos, conjugados o no conjugados.

El elastómero mas convenientemente está constituido, sustancialmente, por terpolímeros amorfos de etileno con

406922,2



propileno o buteno-1 y con un tercer monómero elegido del grupo constituido por: butadieno, 6-alkilidennorbormeno, norbormadieno-2,5, 2-alkilnorbormadieno-2,5, ciclooctadieno-1,5, tetrahidroindeno y 5-metil-tetrahidro indeno.

5. Se han obtenido resultados particularmente interesantes con terpolímeros de etilen-propilen-6-etilidennorbormeno, etilen-propilen-5-metil-tetrahidroindeno-, etilen-propilen-1,4-hexadieno.

10. El contenido de dienos o polienos en los copolímeros está comprendido entre 2 y 20% en peso. El contenido de alfaolefinas, en particular propileno, está comprendido entre 20% y 60% aproximadamente.

El peso molecular de los copolímeros está comprendido entre 10.000 y 1.000.000.

15. Los productos crudos de injerto, que forman o están presentes en las composiciones objeto de la patente, pueden obtenerse con métodos particulares de polimerización de injerto del cloruro de vinilo en presencia del elastómero olefínico insaturado.

20. Uno de estos métodos, que es el preferido, consiste en la polimerización de injerto del cloruro de vinilo según una de las técnicas normalmente utilizadas para el cloruro de vinilo, o sea, operando en masa, en emulsión o bien en suspensión o en solución, interrumpiendo, no obstante, la reacción cuando las conversiones del monómero son inferiores al 70%.

Resulta obvio que los tiempos de duración de la reacción y el porcentaje de caucho en los productos crudos se establecerán de conformidad con la composición del producto crudo que se desea obtener y, más concretamente, de conformidad

406922



con la cantidad de caucho presente en la mezcla de partida con el cloruro de vinilo.

La conversión se mantiene, de preferencia, en valores comprendidos entre 30% y 55% cuando la relación de cloruro de vinilo/caucho está comprendida entre 10:1 y 5:1 en peso y el caucho tiene un contenido promedio de insaturación.

Cuando se parte de sistemas de elastómeros/cloruro de vinilo con una elevada concentración de elastómero, comprendida, por ejemplo, entre 25% y 50%, es posible efectuar la polimerización con conversiones mucho más elevadas que las utilizables para sistemas con una baja concentración de elastómero.

En la práctica, la preparación de los injertos según el método preferido antes citado puede llevarse a cabo de conformidad con los procedimientos siguientes.

En un reactor de acero inoxidable, equipado con agitador y camisa para la circulación del líquido calefactor, se dispone el elastómero cortado en trozos, y, después de la extracción del aire, se introduce el monómero de cloruro de vinilo. Esta masa reaccional se mantiene bajo agitación a una temperatura comprendida entre 20°C y 60°C, durante un período de tiempo comprendido entre 1/2 y 5 horas, de modo que el caucho se disuelva o hinche. Luego se adiciona a la masa el medio de suspensión disuelto en agua y el iniciador de reacción. A continuación se calienta el conjunto a la temperatura deseada y se interrumpe la reacción cuando la conversión del monómero ha alcanzado los valores deseados.

Después de eliminar el monómero sin reaccionar se separa el producto reaccional crudo del líquido de suspensión



mediante centrifugación, se leva y finalmente se seca.

5. Cuando se parte de sistemas de elastómero/monómero con una elevada concentración de elastómero y conteniendo, por ejemplo, del 20% al 50% de elastómero, es preferible llevar a cabo la polimerización en las siguientes condiciones.

10. Se dispone en el reactor la solución acuosa del medio de suspensión y el caucho en forma granulada. Después de eliminar el aire se adiciona el monómero y luego se mantiene la masa bajo agitación a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 70°C, durante un tiempo de 1/2 a 10 horas, para promover el hinchamiento o disolución del elastómero.

15. Luego se le adiciona a esta masa el iniciador. A continuación se calienta el reactor hasta la temperatura deseada y se deja que prosiga la polimerización hasta que se obtiene la conversión deseada. Después se enfría la masa reaccional y al cabo de la eliminación del monómero se separa el polímero del líquido de suspensión mediante centrifugación.

20. Otro método que puede utilizarse para la preparación de los productos de injerto de este invento consiste en efectuar la polimerización de injerto del cloruro de vinilo en presencia de sustancias capaces de reducir la actividad radicalica de las cadenas en crecimiento. Un ejemplo de estas sustancias es el cloruro de vinilideno; otras sustancias son los agentes transferidores de cadena en general (en particular los mercaptanos y los cloroderivados de hidrocarburos como, por ejemplo, tetracloruro de carbono, triclorooctileno y clorobenzol) y hidrocarburos especiales (por ejemplo; el cumeno, el terpinoleno, etc.).

25.

406922



Operando en presencia de estas sustancias es posible llevar a cabo la reacción hasta alcanzar practicamente la completa conversión del monómero.

- Como iniciador de la reacción de injerto pueden utilizarse compuestos peroxídicos solubles en el monómero tales como persulfatos de metal alcalino, peróxido de hidrógeno y percarbonatos, pero pueden utilizarse, asimismo, compuestos azo tales como, por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo, el éster dimetílico del ácido alfa, alfa'-azobutírico, alfa, alfa'-azodinitrilo del ácido alfa, beta-dimetilvalérico.

- Como agentes de suspensión pueden utilizarse coloides orgánicos solubles en agua como, por ejemplo, gelatina, materiales celulósicos, tales como hidroximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, carbohidratos, tales como: almidón, alginatos y materias sintéticas, por ejemplo polivinilpirrolidona, polivinilalcohol, acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, ésteres alifáticos de polietilenglicoles, etc.

- Al cabo de la reacción, si ésta se ha llevado a cabo en suspensión, se descarga el producto crudo en forma de perlas blancas, cuyo producto, después de secado y analizado se estabiliza por medio de los ingredientes utilizados normalmente en la elaboración del cloruro de polivinilo y luego se transforma en artículos manufacturados.

- Los ejemplos que siguen se dan tan solo para coadyunar a la ilustración del presente invento. En estos ejemplos las muestras para las mediciones se han obtenido a partir de placas estampadas, utilizando un compuesto obtenido por homogeneización del polvo de partida después de la adición de:

406922



2% de un estabilizador de Ba-Cd; 0,05% de un fosfito orgánico; 0,1% de un antioxidante y 0,5% de un lubricante del tipo esteárico.

Las mediciones se han efectuado siguiendo los pro-

5. cedimientos establecidos por las normas ASTM que sigue: resistencia IZOD (resistencia al impacto de entalladura): ASTM D-256; Dureza Rockwell: ASTM 785. Índice de fusión: ASTM D 1238 (A 185°C, bajo carga de 23,5 kg); El significado de las diversas abreviaciones que aparecen en los ejemplos es el siguiente:
- 10.

AIBN = azo-bis-isobutironitrilo

ENB = etilidennorborneno

MTHI = metiltetrahidroindeno

MFI = índice de fusión

15. C.V. = cloruro de vinilo

C.E. = ciclohexanona

TDM = t-dodecilmorcaptano

CVDM = cloruro de vinilideno

ED = hexadieno-1,4.

20. EJEMPLO 1

En una autoclave de acero inoxidable de 2 litros se introducen 45 g de un terpolímero de etilen-propilen-etilidennorborneno, que tiene las características siguientes: propileno = 38%; ENB = 3,6%; ML(1+4')_{100°C} = 62. Después de extraer el aire de la autoclave se adicionan 500 g de cloruro de vinilo. Al cabo de la completa disolución del terpolímero en el monómero se cargan 3 g de alcohol polivinílico disueltos en 770 g de agua, y 0,64 gramos de AIBN. Luego se calienta esta mezcla hasta 65°C y se mantiene a dicha temperatura

25.

406922



durante 12 horas. De este modo se obtienen 512 g de un producto que contiene 8,8% de terpolímero. Este producto, estabilizado con un estabilizador de Ba-Cd, se homogeneiza luego en un mezclador de cilindro y la lámina así obtenida se moldea por

5. compresión y se evalúan las propiedades mecánicas. Los datos se exponen en la Tabla I.

EJEMPLO 2

Se sigue el mismo procedimiento que el utilizado en el ejemplo 1, excepto que la reacción se interrumpe cuando la

10. conversión del monómero alcanza el 50% aproximadamente. De este modo se obtienen 300 gramos de un material que contiene el 15% de terpolímero. El material se diluye, hasta el 9% final de caucho, con cloruro de polivinilo dotado de una constante K según Fikentscher de 60 (igual a la del homopolímero forma-

15. do en el curso de la reacción) y luego se trata como en el ejemplo 1. Los resultados se exponen en la Tabla I.

EJEMPLO 3

En una autoclave de 2 litros se cargan 24 g del terpolímero utilizado en el ejemplo 1 y 500 g de cloruro de vinilo.

20. Después de que el terpolímero se ha disuelto completamente en el monómero se cargan en la autoclave 3 g de alcohol polivinílico disueltos en 770 g de agua y 0,64 g de AIBN.

A continuación se calienta la mezcla hasta 65°C y se interrumpe la reacción tan pronto como la conversión del

25. monómero ha alcanzado el 50% aproximadamente. De este modo se obtienen 264 g de un producto que contiene 9,1% de terpolímero. Después se procede como en el ejemplo 1 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla I.

406922



1972

EJEMPLO 4

5. En una autoclave de 2 litros se cargan 80 gramos del terpolímero utilizado en el ejemplo 1 y 500 g de cloruro de vinilo. Después de que el terpolímero se ha disuelto completamente en el monómero se cargan en la autoclave 3 g de alcohol polivinílico disueltos en 770 g de agua y 0,64 g de ALBN.

10. Esta mezcla se calienta luego hasta 65°C y se interrumpe la reacción tan pronto como la conversión del monómero ha alcanzado el 50% aproximadamente.

De este modo se obtienen 363 g de un producto que contiene 22% de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 2 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla I.

15. EJEMPLO 5

20. En una autoclave de 2 litros se sigue el mismo procedimiento del ejemplo 1, excepto que se utiliza un terpolímero dotado de las características siguientes: $C_3 = 39\%$; ENB = 9,5%; ML (1+4') 100°C = 72. De este modo se obtienen 475 gramos de un material que contiene 9,5% de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 1 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla I.

EJEMPLO 6

25. En una autoclave de 2 litros se opera como en el ejemplo 2, excepto que se utiliza el terpolímero del ejemplo 5. De este modo se obtienen 262 g de un material que contiene 17,2% de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 2 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla I.

406922

22



EJEMPLO 7

- En una autoclave de acero inoxidable de 2 litros se cargan 45 g del terpolímero que contiene 3,6% de etilidennorborneno (descrito en el ejemplo 1), 0,25 g de dodecilmercaptano terciario y, después de extracción del aire de la autoclave, 500 g de cloruro de vinilo. Al cabo de la disolución completa del polímero se adicionan 3 g de alcohol polivinílico disueltos en 770 g de agua y 0,64 g de AIBN. A continuación se calienta esta mezcla hasta 65° y se mantiene a esta temperatura durante 12 horas. De este modo se obtienen 441 g de un producto que contiene 10,2 % de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 1 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla II.

EJEMPLO 8

15. En este ejemplo se opera como en el ejemplo 7, excepto que se adiciona 1 g de dodecilmercaptano terciario. De este modo se obtienen 416 g de un producto que contiene 10,8% de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 1 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla II.

20. EJEMPLO 9

- En una autoclave de acero inoxidable de 2 litros se cargan 45 g del terpolímero, conteniendo 3,6% de etilidennorborneno utilizado en el ejemplo 5, y después de extraer el aire de la autoclave, 495 g de cloruro de vinilo y 5 g de cloruro de vinilideno. Después que el terpolímero se ha disuelto completamente se cargan 3 gramos de alcohol polivinílico disueltos en 770 g de agua y 0,64 g de AIBN.

Luego se calienta el conjunto hasta 65°C y se mantiene esta temperatura durante 7 horas. A continuación se des-

406922



072

cargan de la autoclave 474 g de un material que contiene 9,5% de terpolímero. Luego se procede como en el ejemplo 1 y los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla II.

EJEMPLO 10

5. Se opera como en el Ejemplo 9, excepto que se cargan en la autoclave 485 g de cloruro de vinilo y 15 g de cloruro de vinilidono respectivamente.

De este modo se obtienen 455 g de un material que contiene 9,9% de terpolímero. Luego se procede como en el ejemplo 1 y los resultados se exponen en la Tabla II.

EJEMPLO 11

En una autoclave de 2 litros se cargan 45 g de un terpolímero de las características siguientes:

15. $C_3 = 40\%$; MTHI = 3,4%; ML (1+4') 100°C = 96; a continuación, después de extraer el aire de la autoclave, se adicionan 500 g de cloruro de vinilo. Al cabo de la disolución completa del terpolímero en el monómero se cargan 3 g de alcohol polivinílico disueltos en 770 g de agua desionizada y hervida y 0,64 g de AIBN.

20. Luego se calienta esta mezcla hasta 65°C y se detiene la reacción tan pronto como la conversión del monómero ha alcanzado el 50% aproximadamente.

- De este modo se obtienen 296 g de un material que contiene 15,2% de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 2, obteniéndose los siguientes resultados: Izod 23°C = 71; MFI = 3.

EJEMPLO 12

Se opera como en el ejemplo 11, excepto que se utiliza un terpolímero que tiene las características siguientes:

406922



22 SET 1972

$C_3 = 40\%$; ED = 3,3%; ML (1+4') 100°C = 52. De este modo se obtienen 292 g de un material que contiene 15,4% de terpolímero. A continuación se procede como en el ejemplo 2, obteniéndose los siguientes resultados: Izod 23°C = 65, MPI = 2.

5. EJEMPLO 13

En una autoclave de 2 litros de acero inoxidable se cargan 3 g de alcohol polivinílico disueltos en 740 g de agua desionizada y hervida, 180 g de terpolímero EPDM de las características siguientes:

10. $C_3 = 38\%$ en peso; ENB = 3,6% en peso; ML (1+4') 100°C = 62 y, después de la eliminación del aire de la autoclave, 500 g de monómero de cloruro de vinilo. Luego se deja esta mezcla bajo agitación durante 4 horas a 50°C y a continuación se cargan 0,64 g de azo-bis-isobutironitrilo dispersados en
15. 210 g de agua. Después se calienta el conjunto hasta 65°C y se mantiene a esta temperatura hasta que la conversión del CVM ha alcanzado el 33%, aproximadamente. De este modo se obtienen 355 g de un producto que contiene 50,7% de terpolímero.
20. El producto así obtenido se diluye a un 9% del terpolímero con un cloruro de polivinilo dotado de un índice K de Fikentscher igual al del homopolímero que se ha formado en el curso de la reacción; luego se homogeneiza el producto y se moldea por compresión como se ha indicado en el ejemplo 1.
25. plo 1.

Los resultados del análisis de la composición de los productos reaccionales crudos y los valores de las propiedades mecánicas del material se resumen en la Tabla III.



406922

EJEMPLO 14

5. Se opera como en el ejemplo 13, excepto que se deja proseguir la reacción hasta una conversión del CVM del 70% aproximadamente. De este modo se obtienen 486 g de un material que contiene 37% de terpolímero. El material, diluido al 9% final del caucho, homogeneizado y moldeado por compresión como en el ejemplo 1, muestra las características que se exponen en la Tabla III.

EJEMPLO 15

10. Se opera como en el ejemplo 13, excepto que se utiliza un terpolímero de las características siguientes:
 $C_3 = 39\%$ en peso; ENB = 9,5% en peso; ML (114') 100°C = 72.
Se interrumpe la reacción tan pronto como la conversión del CVM ha alcanzado el 37% aproximadamente. De este modo se obtienen 374 g de un material que contiene 48,1% de terpolímero. El material diluido al 9% final del caucho, homogeneizado y moldeado por compresión como en el ejemplo 1, muestra las características que se exponen en la Tabla III.

EJEMPLO 16

20. Se opera como en el ejemplo 15, excepto que se interrumpe la reacción cuando la conversión del CVM ha alcanzado el 50% aproximadamente. Se obtienen 439 g de un material que contiene 41% de terpolímero.
El material, diluido al 9% del caucho total, homogeneizado y moldeado por compresión como en el ejemplo 1, muestra las características que se exponen en la Tabla III.

406922 22 SEP 1972



TABLA I

Ejem plo nº	Conver sión % de C.V	Caucho total % so- bre produc to cru do	Caucho libre % so- bre pro ducto crudo	Caucho libre % so- bre caucho total	Resi duo de CE % sobre pro- ducto crudo	CPV % sobre pro- ducto crudo (1)	Injer to % sobre pro- ducto crudo (2)	C.V. % en el resi duo de C.E.	C.V. % en el injer to
1	93.2	8.8	2.4	27.3	17.0	83	14.6	44.1	51.4
2	51.0	15.0	5.7	38.0	21.0	79	15.3	25.6	35.2
3	48.6	9.0	3.5	38.9	13.3	86.7	9.8	32.8	44.5
4	56.6	22.0	8.5	38.6	28.2	71.8	19.7	27.0	38.6
5	85.7	9.5	3	31.4	24.6	75.4	21.6	60.0	68.3
6	43.4	17.2	5.9	34.4	27.3	72.7	21.4	41.8	53.4
				<u>Propiedades Mecánicas</u> =====					
	Izod 23°C (Kg.cm/cm)	MFI, (g/10')	Dureza Rockwell						
1	86 _a	0.1	64 L						
2	88 _a	4	64 L						
3	72 _a	2	96 R						
4	65 _a	7	98 R						
5	71 _a	0.2	60 L						
6	66 _a	20	60 L						

(a) Las piezas de ensayo se rompen parcialmente.

(1) Valores calculados como complemento a 100 del residuo de ciclohexanona.

(2) Valores calculados como la diferencia entre residuo de ciclohexanona y caucho libre.

40692225

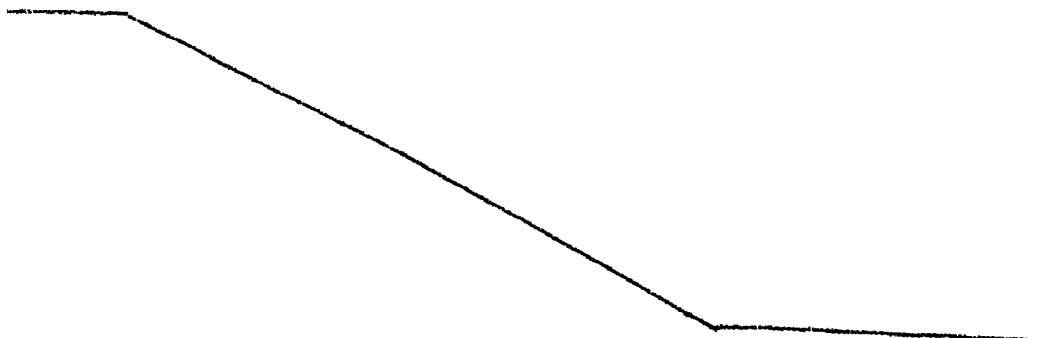


TABLA II

Ejem plo nº	Modifi cador %	Conver sión % de C.V.	Caucho total % sobre produc to cru do	Caucho libre % so bre caucho total	Residuo de C.E. % sobre produc to cru do	CPV % so bre pro ducto crudo (1)	C.V.% en el resi duo de C.E.	C.V.% en el injer to
7	TDM 0.05	79.0	10.2	29.5	16.9	83.1	40.0	48.6
8	TDM 0.2	74.4	10.8	27.7	14.8	85.2	22.8	28.6
9	CVDM 1	85.4	9.5	31.4	14.7	85.5	38.5	48.4
10	CVDM 3	85.4	9.5	33.0	12.8	87.2	31.0	41.1
<u>Propiedades Mecánicas</u>								
	<u>Izod 23°C</u> (kg cm/cm)		<u>MFI</u> (g/10')		<u>Dureza Rockwell</u>			
7	76 e		1		59 L			
8	63 e		40		62 L			
9	70 e		1		98 R			
10	100 e		3		98 R			

(e) Las piezas de ensayo se rompen parcialmente.

(1) Valores calculados como complemento a 100 del residuo de ciclohexanona.





Ejem plo nº	Conver sión % de C.V.	% de cau- cho total so- bre pro- ducto cru- do	% de cau- cho libre sobre cau- cho total	% de resi- duo de C.E. sobre pro- ducto crudo	CPV % so- bre pro- ducto crudo (1)	% de injer- to so- bre produc- to cru- do (2)	C.V. % en el re- siduo de C.E.	C.V. % en el injer- to	Izod a. 23°C (kg cm/ cm)	MFI (g/ 10')
13	33.2	50.7	58.2	59.3	40.7	29.8	19.8	39.4		
14	68.6	37.0	30.5	49.4	50.6	38.1	35.0	45.3	72 º	23.5
15	37.0	48.1	41.2	67.5	32.5	47.7	29.3	41.8	86 º	23.5
16	49.6	41.0	22.1	64.3	36.7	55.2	37.2	43.4	83 º	-

- (2) Las piezas de ensayo se rompen parcialmente
- (1) Valores calculados como complemento a 100 del residuo de ciclohexanona.
- (2) Valores calculados como la diferencia entre residuo de ciclohexanona y caucho libre.

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 28984 A/71 del 23.9.71.

- 5. 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas resistentes al impacto del tipo constituido por composiciones integradas por
 - (a) homopolímeros de cloruro de vinilo,
 - (b) copolímeros de injerto de cloruro de vinilo
- 10. sobre elastómeros olefínicos insaturados constitui-

Be



dos por copolímeros de etileno con ~~alfa~~ olefinas y porcentajes menores de dienos o polienos cíclicos o acíclicos con enlaces dobles conjugados o no conjugados, cuyos copolímeros de injerto se caracterizan porque los valores del contenido de cloruro de polivinilo en el injerto están comprendidos entre 15% y 60% en peso,

- 5. (c) elastómero olefínico no modificado; y presentando valores del índice de fusión superiores a 1 (medición efectuada según ASTM D 1233 a 185°C con carga de 23, 5 kg y referida a composiciones con un contenido de caucho total, resultante de la suma del elastómero olefínico presente en el copolímero de injerto y del elastómero olefínico no modificado comprendido entre 5% y 15%);
- 10. 15. mediante polimerización de injerto, según tecnologías conocidas, de cloruro de vinilo sobre elastómero, olefínico insaturado, caracterizado porque se interrumpe la polimerización de injerto en conversiones del cloruro de vinilo inferiores al 70%.
- 20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque las composiciones poliméricas producidas comprenden 30-95% del componente a), 1-20% del componente c) y el complemento a 100 del componente b), estando el contenido total del elastómero olefínico, presente en el copolímero de injerto y no modificado, comprendido entre 2 y 60% en peso.
- 25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en su realización porque se producen

Handwritten signature



composiciones de los componentes a), b) y c) dotadas de un elevado contenido de caucho total comprendido entre 25% y 60% y estas mezclas se diluyen con cloruro de polivinilo pre-

5. formado para obtener composiciones conteniendo de 5% a 15% de caucho total.

4.- Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas resistentes al impacto.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 22 de septiembre de 1972.

p.a.

mpc.