

414542



No 414.542

COYF

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCIÓN

SOLICITANTE: HOOVER CHEMICAL CORPORATION.

RESIDENCIA: Niagara Falls, NEW YORK, U.S.A.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO

PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 251.098 del 8.5.72  
251.099 8.5.72

414542



1

Campo de la Invencion

5

Esta invención se refiere a la preparación de homopolímeros y copolímeros de un haluro de vinilo, como cloruro de vinilo, con un tamaño de grano y una viscosidad en estado fundido reducidos, mayor resistencia al impacto y fácil transformabilidad. Los polímeros son útiles en la producción de filmes, recubrimientos y artículos moldeados. Se elimina la acumulación de incrustaciones durante la polimerización en masa de los polímeros de la invención.

10

Los polímeros de esta invención presentan una resistencia al impacto mejorada en un factor de incluso 20 sobre los polímeros no modificados de la técnica anterior. Además, los polímeros de esta invención presentan una mayor transparencia y pueden ser transformados más fácilmente para producir artículos moldeados, ya que los polímeros de la invención presentan unas excelentes propiedades de desmoldeo que permiten fabricar moldes utilizando este polímero sin los habituales componentes lubricantes adicionales o sin usar agentes de desmoldeo que se emplean sobre el propio molde con objeto de proporcionar una superficie a la que el polímero no se pegue fácilmente.

15

20

25

30

Pueden obtenerse homopolímeros y copolímeros de grano fino por el procedimiento de esta invención, con una distribución estrecha de tamaños de grano y un intervalo de tamaños de grano medio de 10 a 50 micras, permitiendo así el uso de los polímeros de la invención en aplicaciones donde previamente los polímeros polimerizados en masa eran inadecuados debido a su tamaño de grano excesivo y a su amplia distribución de tamaños. En los métodos de polimerización en masa de la técnica anterior, se producen polímeros con unos

414542



1975

1 tamaños medios de grano comprendidos aproximadamente entre  
80 y 150 micras. Actualmente se utilizan procedimientos de  
polimerización en suspensión más costosos para producir po-  
límeros de tamaño de grano fino.

5 La viscosidad de los plastisoles que utilizan resi-  
nas diluyentes es afectada no solamente por las caracterís-  
ticas de absorción del plastificante de los polímeros sino  
también por la distribución de tamaños de partícula y por  
la densidad aparente de las partículas. Los polímeros de la  
10 invención son especialmente útiles como polímeros diluyentes  
para esta aplicación.

#### Descripción de la técnica anterior

El poli(cloruro de vinilo) ha sido producido por  
métodos de polimerización en masa, en ausencia de disolventes  
15 y diluyentes. El polímero producido presenta una forma irre-  
gular que puede variar desde diminutas partículas globula-  
res a masas irregulares no globulares. Además, la eficacia  
de los procedimientos de polimerización en masa de la técni-  
ca anterior es reducida por la indeseable producción de "in-  
20 crustaciones" que se definen como una acumulación o depósi-  
to resinoso sobre la superficie del reactor y sobre el agi-  
tador. Las incrustaciones están constituídas por una resina  
fundida muy dura y generalmente se producen en una propor-  
ción comprendida entre el 1 y el 5 % de la resina total pro-  
25 ducida. Como las incrustaciones así producidas no pueden ser  
utilizadas comercialmente y además es necesario gastar tiem-  
po y esfuerzo para eliminarlas del equipo, esta producción  
de incrustaciones reduce la eficacia del proceso. El térmi-  
no "terrón" puede ser definido como un material resinoso for-  
30 mado durante la polimerización en masa, caracterizado por

414542

- 4 -



10 SEP 1970

1 ser un aglomerado blando. La formación de terrones en el  
proceso habitual de polimerización en masa asciende al  
3-4 % del producto total. Aunque la resina en terrones pue-  
de ser utilizada después de molida para producir un mate-  
5 rial resinoso de pequeño tamaño de partícula, sería mejor  
si pudiera eliminarse. En la patente inglesa nº 1.047.489  
y en la patente estadounidense 3.522.227, incorporadas am-  
bas aquí a título de referencia, se describe un método de  
polimerización en masa en dos etapas que introduce una me-  
10 jora en la regularidad del tamaño y de la forma de los grá-  
mulos. El procedimiento es más controlable y el producto es  
más uniforme que el que puede ser obtenido por otros méto-  
dos de polimerización en masa. En este procedimiento, el  
monómero es polimerizado en una primera etapa hasta una con-  
15 versión de aproximadamente 7-15 %, preferiblemente alrede-  
dor de 8-10 %, en un reactor en el que se proveen los me-  
dios para conseguir una agitación de gran velocidad y alta  
cizalla. Al final de la primera fase de polimerización, la  
masa es transferida a un segundo reactor y polimerizada de  
20 nuevo utilizando una agitación lenta hasta un punto final  
apropiado (en muchos casos hasta un 70-85 % de conversión).  
Un objeto de esta invención es producir polímeros con pe-  
queño tamaño de partícula que permanecen sustancialmente  
insolvatados cuando se ponen en contacto con plastificantes  
25 de tipo primario para las resinas de cloruro de vinilo.

Los polímeros de haluro de vinilo de la técnica an-  
terior han sido preparados dentro de una amplia variedad de  
pesos moleculares; los de peso molecular alto presentan ge-  
neralmente mejores propiedades físicas, como dureza y re-  
30 sistencia, que los de peso molecular más bajo. Sin embargo,

414542



1      cuanto mayor sea el peso molecular más difícil es transformar el polímero en un producto final.

5           En la transformación posterior de los polímeros de haluro de vinilo, como molienda y extrusión, los polímeros de peso molecular más alto exigen el uso de fuerzas de cizalla mayores y/o de temperaturas más altas para fluidificar el polímero, en comparación con los materiales de peso molecular más bajo. La mayor fuerza de cizalla y/o la mayor temperatura requeridas aumentan la temperatura interna del polímero y tienen tendencia a degradar los polímeros de haluro de vinilo. Además, la mayor fuerza de cizalla necesaria para transformar los polímeros contribuye a aumentar el coste de la transformación de los mismos. Un objeto de esta invención es producir polímeros de fácil transformación con mayor transparencia, mayor fluidez a temperaturas elevadas y resistencia reducida a las fuerzas de cizalla, sin sacrificio de otras propiedades físicas. Otro objeto de la invención es producir un polímero con excelentes propiedades de desmoldeo. Los lubricantes convencionales y los agentes de desmoldeo, como cera de polietileno, resina de silicona, resinas fluoradas, etc., que se agregan a las resinas de la técnica anterior antes de moldear, pueden ser eliminados cuando se utilizan los polímeros de esta invención.

25           Se han preparado mezclas mecánicas de polímeros olefínicos y poli(cloruro de vinilo) en un esfuerzo para producir polímeros de poli(haluro de vinilo) de fácil transformación. Estas mezclas son incompatibles y poco satisfactorias. También se han preparado copolímeros de injerto de polietileno y cloruro de vinilo, como se describe en las

30



1975

1 patentes belgas 657.762 y 652.069, utilizando métodos de  
polimerización en suspensión, en un esfuerzo para aumentar  
la flexibilidad a bajas temperaturas de los polímeros y co-  
polímeros de poli(haluro de vinilo) así como para mejorar  
5 su resistencia al impacto. Estos copolímeros de injerto re-  
suelven la incompatibilidad de las mezclas físicas de poli-  
olefinas y poli(cloruro de vinilo) pero estos métodos de  
producción de copolímeros de injerto son costosos y laborio-  
sos. Un objeto de esta invención es producir copolímeros de  
10 injerto por polimerización en masa de un copolímero de ole-  
fina-éster acrílico disuelto en un cloruro de vinilo monó-  
mero. El procedimiento de la invención proporciona copolí-  
meros de injerto con mejoras inesperadamente considerables  
en la resistencia al impacto para la cantidad de copolímero  
15 de olefina-éster acrílico usada.

En la patente francesa 1.588.381 se describe un pro-  
cedimiento para la polimerización en masa en una sola etapa  
de cloruro de vinilo en combinación con un polímero auxi-  
liar, tal como un terpolímero de estireno-acrilato de butilo-  
20 ácido acrílico, para eliminar la tendencia a la formación  
de grumos y depósitos sobre el equipo de polimerización  
que después requiere complicadas operaciones de limpieza.  
Un objeto de esta invención es producir polímeros de haluro  
de vinilo de gran resistencia al impacto, transformación  
25 mejorada y pequeño tamaño de partícula mediante un proceso  
de polimerización en masa en dos etapas, en el que el clo-  
ruro de vinilo es polimerizado por injerto con un copolíme-  
ro de olefina-éster acrílico.

30 En la patente estadounidense 3.261.788 se descubre  
que puede prepararse una dispersión estable de polímeros



1 sintéticos en un líquido orgánico inerte sin el uso de agen-  
tes estabilizantes convencionales. En lugar de ello se uti-  
lizan grupos solvatables estabilizantes que quedan indirectamente  
5 unidos a las partículas de polímero dispersadas a través de grupos que a su vez son meramente adsorbidos sobre la superficie de las partículas dispersadas. El término "grupo solvatable" significa que el grupo es solvatado por el líquido orgánico inerte en el que está dispersado el polímero. Un ejemplo de un sistema de polimerización con  
10 un grupo solvatable incorporado a las partículas dispersadas es un sistema en el que el polímero precipita de un líquido orgánico inerte en presencia de un copolímero de bloque o de injerto, del que un constituyente está solvatado por el líquido orgánico inerte y el otro constituyente es  
15 compatible con el polímero y es coprecipitado con éste. La coprecipitación da lugar a que el constituyente compatible quede inextricablemente enmarañado con las cadenas poliméricas precipitadas y de aquí que pase a formar parte integrante de la partícula. El copolímero de bloque o de injerto  
20 puede ser agregado como tal o puede ser formado in situ durante la formación del polímero que ha de ser dispersado.

En la patente estadounidense 3.151.103 se presenta un método para reducir el tamaño de partícula de un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo fabricado utilizando  
25 una técnica de polimerización en masa que implica el uso de una vasija de polimerización que contiene unos cuerpos indiferentes que se mueven libremente, tales como bolas o varillas. Uno de los métodos utilizados en esta patente es la incorporación de una sílice vaporizada (dióxido de  
30 silicio) con un tamaño de partícula de 0,015 micras, que se

414542

- 8 -



1 encuentra en el mercado bajo el nombre comercial de "Aero-  
sil". El procedimiento descrito proporciona un paso 40 %  
5 más alto a través de un tamiz de 0,2 mm cuando se incorpora  
un 1 % en peso de sílice vaporizada al cloruro de vinilo an-  
tes de la polimerización en masa, en comparación con el paso  
a través de un tamiz de 0,2 mm cuando no se incorpora síli-  
ce vaporizada con el monómero.

En la solicitud de patente estadounidense copendien-  
te número de serie 169.838, presentada el 6 de Agosto de  
10 1971, se describe un método de obtención de polímeros y co-  
polímeros de cloruro de vinilo de pequeño tamaño de partícu-  
la, mediante un procedimiento de polimerización que implica  
una polimerización en dos etapas, en el que en la primera  
etapa la polimerización se realiza en contacto con un mate-  
15 rial inerte, orgánico o inorgánico, de tamaño de partícula  
fino, sólido por lo menos a las temperaturas de reacción e  
insoluble en el monómero o monómeros usados. Además, son  
útiles los agentes tensoactivos aniónicos, catiónicos o no  
iónicos o mezclas de los mismos como componentes a incluir  
20 en la primera etapa de la polimerización. Por el método de  
esa invención, se producen polímeros que inesperadamente  
presentan un tamaño de partícula considerablemente menor.

En la patente estadounidense 3.562.358 se describe  
un procedimiento para la preparación de polímeros de haluro  
25 de vinilo que presentan características de transformación  
mejoradas, por métodos convencionales de polimerización que  
incluyen la polimerización en masa en la que el polímero  
diénico se encuentra presente durante la polimerización a  
una concentración del orden de 0,05 % a 0,75 %, calculada  
30 sobre el peso del monómero usado en el proceso.

414542

- 9 -



1           La patente francesa nº 1.588.381 se refiere a un pro-  
cedimiento para la polimerización en masa de cloruro de vi-  
nilo, en el que la producción de grumos y la formación de  
depósitos sobre el equipo de polimerización es considerable-  
5           mente reducida mientras se polimeriza el cloruro de vinilo  
en presencia de un polímero auxiliar que es soluble en el  
cloruro de vinilo monomérico, encontrándose presente dicho  
polímero auxiliar en una proporción del 0,1 al 10 % en peso,  
calculada sobre el monómero y con un parámetro de solubili-  
10           dad entre 7,3 y 11,9. El tamaño medio de partícula de los  
granos de cloruro polimérico producidos por este procedi-  
miento parece ser superior a 50 micras.

          En un artículo titulado "Vapor Phase Polymerization  
of Vinyl Chloride" en Journal of Applied Polymer Science,  
15           Vol. 15, págs. 445-451, 1971, por Kahle y colaboradores,  
se describe un procedimiento para la polimerización de clo-  
ruro de vinilo utilizando un polímero líquido polimerizado  
en masa como siembra de un posterior proceso de polimeri-  
zación en fase de vapor. Se afirma que el producto presen-  
20           ta una absorción reducida de plastificante. En el proceso,  
un polvo de poli(cloruro de vinilo) de aplicación general  
se muele hasta un tamaño adecuado para producir un producto  
polimérico de tamaño pequeño de partícula. Unos procesos si-  
milares se describen en las patentes estadounidenses  
25           3.595.840 y 3.622.553.

#### Compendio de la Invención

          Esta invención se refiere a un método de obtención  
de un homopolímero o copolímero de haluro de vinilo, de pe-  
queño tamaño de partícula, tal como poli(cloruro de vinilo)  
30           mediante un procedimiento de polimerización por injerto que

414542



1 implica una polimerización en masa en dos etapas, utilizando  
do una agitación a gran velocidad y alta cizalla durante  
una primera etapa y una agitación a baja velocidad y baja  
cizalla durante la segunda etapa. Durante la primera etapa  
5 de polimerización, el monómero o monómeros se encuentran en  
contacto con un copolímero de olefina - éster acrílico o una  
poliolefina, que es soluble o parcialmente soluble en el  
monómero o monómeros bajo las condiciones de temperatura  
ambiente normal y presión normal. De esta forma puede obte-  
10 nerse una reducción del tamaño de partícula del producto  
polimerizado, en el que el tamaño medio del grano está com-  
prendido entre 10 y 50 micras.

En otro aspecto de esta invención, se proporciona un  
método de obtención de un homopolímero o copolímero de ha-  
15 luro de vinilo, resistente al impacto y de fácil transforma-  
ción, con mayor transparencia sin sacrificio de otras pro-  
piedades físicas, mediante una polimerización en masa en  
una o dos etapas de un monómero o comonómeros de haluro de  
vinilo en contacto con un copolímero de olefina - éster  
20 acrílico que es soluble o parcialmente soluble en las con-  
diciones normales de temperatura y presión en el monómero o  
comonómeros usados. Puede obtenerse un inesperado aumento  
de la resistencia al impacto por los métodos de polimeriza-  
ción en masa aquí descritos en comparación con la obtenida  
25 con los procedimientos en suspensión conocidos en la técni-  
ca anterior.

En otro aspecto de esta invención, se proporciona un  
método de obtención de un homopolímero o copolímero de halu-  
ro de vinilo resistente al impacto, como poli(cloruro de  
30 vinilo) sin sacrificio de otras propiedades físicas, por

414542



1 polimerización en masa de un monómero o comonómeros de haluro  
ro de vinilo en contacto con una poliolefina que es soluble  
o parcialmente soluble en las condiciones normales de tempe-  
ratura y presión en el monómero o comonómero usados. Puede  
5 obtenerse una inesperada mejora de la resistencia al impacto  
por los métodos de polimerización en masa descritos aquí en  
comparación con los procedimientos en suspensión conocidos  
en la técnica anterior.

Asimismo, esta invención se refiere a un método de  
10 obtención de homopolímeros y copolímeros de poli(haluro de  
vinilo) de fácil transformación, por un proceso de polimeri-  
zación en masa en el que los depósitos de incrustaciones  
sobre el equipo de polimerización son considerablemente re-  
ducidos o eliminados por incorporación de una poliolefina  
15 que es soluble o parcialmente soluble en el monómero o monó-  
meros usados.

Esta invención también se refiere a métodos de obten-  
ción de homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo de  
pequeño tamaño de partícula, por un procedimiento de polime-  
20 rización en masa que emplea una agitación a gran velocidad  
durante una primera etapa en la que alrededor del 3 al 15 %,   
preferiblemente alrededor del 7 al 12 % del peso del monó-  
mero o monómeros es convertido y polimerizado en una segun-  
da etapa que implica una agitación a pequeña velocidad du-  
rante el resto de la reacción. En el procedimiento de la in-  
25 vención, se incorpora como aditivo a la reacción de la pri-  
mera etapa un caucho de estireno-butadieno que es soluble  
en el monómero cloruro de vinilo, con objeto de obtener una  
reducción en el tamaño de partícula del homopolímero o copo-  
30 límero de cloruro de vinilo producido. Mediante el método

- 12-  
414542



1 de la invención, se obtienen resinas homopoliméricas y copo-  
liméricas de poli(cloruro de vinilo) de pequeño tamaño de  
partícula, comparable al tamaño de los polímeros y copolíme-  
ros obtenidos por los procesos de polimerización en emulsión  
5 o en suspensión para la producción de polímeros de tamaño de  
partícula fino.

Esta invención también se refiere a un método de  
obtención de un polímero de haluro de vinilo de gran densi-  
dad aparente, con absorción reducida del plastificante |cuan-  
do se mezcla como resina diluyente con un plastisol de poli-  
10 (haluro de vinilo) y a un método de obtención de polímeros  
poco habituales de haluro de vinilo por polimerización con  
otros monómeros etilénicamente insaturados para comunicar,  
además de propiedades como baja absorción de plastificante y  
15 mayor densidad aparente, propiedades tales como viscosidad  
reducida en estado fundido, temperatura de transición ví-  
trea más baja y mayor resistencia al impacto. Por el proce-  
dimiento de la invención, pueden utilizarse como siembra  
las partículas de un polímero de haluro de vinilo producido  
20 por métodos convencionales de polimerización en emulsión,  
suspensión o masa. Preferiblemente, esta siembra se utili-  
za en una polimerización posterior en estado líquido bajo  
las condiciones de polimerización en masa, con objeto de  
dar lugar a una post-polimerización con las partículas de  
25 siembra del polímero de haluro de vinilo como núcleos para  
la polimerización. El proceso de post-polimerización de es-  
te invento puede ser integrado a un proceso de polimeriza-  
ción en masa en dos etapas, en fase líquida, que comprende  
una agitación a gran velocidad durante una primera etapa en  
30 la que se convierten alrededor del 3 al 15 %, preferiblemen-

414542-



1975

1 te alrededor del 7 al 12 % en peso del monómero o monómeros,  
seguido de polimerización en una segunda etapa con agita-  
ción a poca velocidad. En el procedimiento de esta invención  
se incorpora monómero adicional al producto durante la se-  
5 gunda etapa de reacción después de la conversión parcial  
del monómero en polímero. La productividad del reactor pue-  
de ser aumentada aproximadamente en un 25 % por el método  
de la invención. Habitualmente se utiliza un iniciador adi-  
cional, junto con el monómero adicional. Alternativamente,  
10 puede agregarse un iniciador adicional, reactivo a temperatu-  
ra más alta, al comienzo de dicha segunda etapa de reacción  
y la post-polimerización puede efectuarse a una temperatura  
de reacción más alta adecuada para activar al iniciador adi-  
cional.

15 En el método preferido de la invención se prepara el  
poli(haluro de vinilo) en un proceso en masa en fase líqui-  
da, en dos etapas, y la post-polimerización se realiza du-  
rante una parte de la segunda etapa. Pueden obtenerse pro-  
ductos de gran densidad aparente y baja absorción de plas-  
20 tificante mediante incorporación de cantidades adicionales  
del mismo monómero de haluro de vinilo. No es necesario ais-  
lar la resina producida antes de la post-polimerización.  
Cuando se utiliza el mismo procedimiento pero se emplean  
monómeros distintos en la etapa de post-polimerización,  
25 además de una menor absorción del plastificante puede obtener-  
se también una viscosidad reducida en estado fundido y una  
mayor resistencia al impacto.

30 Cuando se desea producir polímeros de haluro de vini-  
lo de pequeño tamaño de partícula por el procedimiento de  
polimerización en masa, pueden utilizarse partículas de

4145-12

- 14 -



1 siembra procedentes de polímeros de haluro de vinilo poli-  
merizados en emulsión o en suspensión en el proceso de post-  
polimerización en masa en fase líquida de esta invención.  
Alternativamente, puede utilizarse el procedimiento de poli-  
5 merización en masa en fase líquida descrito en la solici-  
tud de patente estadounidense número de serie 169.838, pre-  
sentada el 6 de Agosto de 1971, para producir unas partícu-  
las de siembra de pequeño tamaño como base para el proceso  
de post-polimerización de esta invención.

10 Se ha encontrado que los polímeros de injerto de es-  
ta invención poseen excelentes propiedades de desmoldeo y  
fácil capacidad de transformación como resultado del copo-  
límico de olefina-éster acrílico químicamente combinado. Así,  
se ha encontrado que pueden eliminarse los agentes de des-  
15 moldeo convencionales aplicados al propio moldeo o incorpo-  
rados a la mezcla polimérica que ha de ser moldeada.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20 En un aspecto, esta invención se refiere a un proce-  
dimiento para la preparación de polímeros de haluro de vi-  
nilo de pequeño tamaño de partícula, mediante un proceso  
de polimerización en masa en dos etapas, por polimerización  
de una composición monomérica que comprende por lo menos  
25 80 % de haluro de vinilo en presencia de 0,1 a 6 % en peso  
aproximadamente, preferiblemente de 0,5 a 4 % aproximadamen-  
te, de un copolímero de olefina-éster acrílico, calculado so-  
bre el peso total del monómero. El polímero de olefina-éster  
acrílico que es soluble o parcialmente soluble en la compo-  
sición monomérica procede de un monómero olefínico que com-  
prende monómeros de 2 a 8 átomos de carbono y monómeros de  
30 ésteres acrílicos que comprenden los ésteres del ácido acrí-

414542



1 lico y del ácido metacrílico en los que la porción alcohó-  
lica del éster contiene de 1 a 18 átomos de carbono aproxi-  
madamente. Los siguientes ésteres acrílicos son adecuados  
5 como monómeros: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acri-  
lato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo,  
metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato  
de butilo. Los siguientes monómeros olefínicos son adecuados  
para la copolimerización con el éster acrílico: eteno, pro-  
peno, buteno-1, isobuteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno,  
10 2-metilpropeno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1 y 5-me-  
tilhexeno-1.

Los copolímeros olefínacrílicos empleados en la prác-  
tica de esta invención, ilustrados por un copolímero de eti-  
lino-acrilato de etilo, contienen alrededor de 15 a 95 %  
15 en peso de acrilato de etilo y alrededor de 95 a 15 % en pe-  
so de etileno, calculado sobre el peso total del copolímero,  
preferiblemente alrededor del 15 al 75 % en peso de acri-  
lato de etilo y alrededor del 85 al 25 % en peso de etileno,  
sobre el peso total del copolímero. Los copolímeros tienen  
20 unos pesos moleculares medios ponderales de 15.000 a  
500.000, preferiblemente de 30.000 a 200.000 aproximadamen-  
te. Los copolímeros utilizados se caracterizan por ser so-  
lubles o parcialmente solubles a la temperatura ambiente y  
a la presión normal en el monómero cloruro de vinilo. Para  
25 facilitar la disolución del copolímero olefina-éster acríli-  
co, se utilizan temperaturas de unos 30 a 60°C. Además, du-  
rante la polimerización se emplea una presión de nitrógeno  
de 1 a 2 atmósferas aproximadamente. La presión de vapor  
del cloruro de vinilo en el reactor durante la polimeriza-  
30 ción es considerablemente reducida por el copolímero de

414542<sup>6</sup>



1 olefina-éster acrílico disuelto. La presión de nitrógeno  
adicional utilizada aumenta solamente un poco la presión  
total en comparación con la de una polimerización realiza-  
da sin utilizar copolímero disuelto. De esta forma, el au-  
5 mento de presión sirve para impedir la deposición del copo-  
límico sobre las paredes del reactor.

En otro aspecto, la invención se dirige a un proce-  
dimiento de preparación de polímeros de haluro de vinilo  
con mayor resistencia al impacto y facilidad de transforma-  
10 ción, como indican la viscosidad reducida en estado fundi-  
do a igualdad de pesos moleculares, sin sacrificio de otras  
propiedades físicas. Más especialmente, esta invención se  
refiere a polímeros de haluro de vinilo preparados por po-  
limerización de una composición monomérica que contiene por  
15 lo menos 80 % de un haluro de vinilo en presencia de alrede-  
dor de 4 a 20 %, preferiblemente alrededor de 6 a 15 %, en  
peso de un copolímero olefin-acrílico. La proporción de  
copolímero se basa en el peso total del monómero usado.  
Pueden prepararse polímeros de haluro de vinilo de mayor  
20 resistencia al impacto y fácil transformación en un proceso  
de polimerización en masa en una sola etapa con una agita-  
ción de baja cizalla o en un proceso de polimerización en  
masa en dos etapas en el que durante la primera etapa se  
utiliza una agitación a gran velocidad y alta cizalla y en  
25 la segunda etapa una agitación a baja velocidad y baja ci-  
zalla.

En otro aspecto de la invención, puede utilizarse  
de 1 a 20 % en peso aproximadamente de un polímero olefíni-  
co que contenga insaturación como resultado de la copolime-  
30 rización o terpolimerización de una olefina u olefinas con

414542



10 SEP 1975

1 un monómero diénico. La proporción de polímero olefínico se  
basa en el peso total del monómero usado. Pueden prepararse  
polímeros de haluro de vinilo con mayor resistencia al impac-  
to en procesos de polimerización en masa, ya sea mediante un  
5 método en dos etapas en el que se utiliza una agitación a  
gran velocidad y alta cizalla durante la primera etapa y una  
agitación a poca velocidad y baja cizalla en la segunda eta-  
pa o, alternativamente, donde puede utilizarse una vasija  
de reacción de una sola etapa cuando se desea una mayor re-  
10 sistencia al impacto en el polímero polimerizado en masa sin  
la consiguiente reducción del tamaño de partícula del polí-  
mero de haluro de vinilo en relación con la obtenida en los  
procedimientos para la producción de polímeros de haluro de  
vinilo descritos en la técnica anterior.

15 Todavía en otro aspecto, esta invención se refiere  
a un procedimiento de preparación de polímeros de haluro de  
vinilo de fácil transformación mediante un proceso de poli-  
merización en masa en una o dos etapas, en el que se reduce  
sustancialmente o se elimina la formación de incrustaciones  
20 en el equipo utilizado para la polimerización, mediante la  
incorporación de un polímero poliolefínico soluble al monó-  
mero haluro de vinilo en una proporción del orden de 0,05  
al 20 % en peso, preferiblemente del orden de 0,1 a 10 % en  
peso, calculado sobre el peso total de monómero.

25 Ahora se ha encontrado inesperadamente que se pueden  
preparar polímeros de haluro de vinilo de peso molecular me-  
dio y alto que presentan mejores características de transfor-  
mación como resultado de la capacidad del polímero para  
fluir durante la transformación, por ejemplo durante una  
30 operación de moldeo, sin sacrificio de otras propiedades fi-

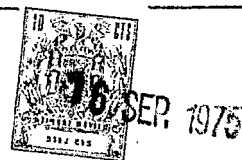
414542<sup>8</sup> -



1 sicas como resistencia y, al mismo tiempo, aumentando la re-  
sistencia al impacto del polímero. Si fueran necesarias to-  
das estas características además de la característica de ta-  
maño de partícula reducido respecto al tamaño habitual de  
5 partícula de 80 a 160 micras de los polímeros de haluro de  
vinilo comúnmente producidos por los mejores procedimientos  
de polimerización en masa de la técnica anterior, entonces  
el proceso de polimerización en masa debe ser un proceso en  
dos etapas como se ha descrito en la técnica anterior, por  
10 ejemplo en la patente estadounidense 3.522.227.

Las propiedades físicas del producto de la reacción  
de polimerización por injerto, tales como cloruro de vinilo  
polimerizado por injerto, son considerablemente influencia-  
das por el grado de compatibilización en la interfase. En-  
15 tendemos por esto la distribución de la fase continua de  
homopolímero o copolímero rígido o frágil y la fase disper-  
sa cauchífera y tenaz del polímero del esqueleto. Durante la  
polimerización en masa en dos etapas de esta invención, la  
compatibilización o distribución de fases tiene lugar de ma-  
20 nera que las propiedades físicas del producto obtenido por  
el proceso de polimerización citado son fijas y no cambian  
sustancialmente durante la transformación posterior. El pro-  
ducto de reacción presenta una resistencia al impacto inespere-  
radamente alta para la cantidad de copolímeros de caucho de  
25 olefina-acrilato de etilo utilizada en la copolimerización  
por injerto. Los productos de esta invención también se ca-  
racterizan por sus buenas propiedades térmicas y elevado bri-  
llo cuando se transforman en filmes y objetos moldeados.

De acuerdo con los estudios realizados utilizando el  
30 microscopio electrónico exploratorio, el procedimiento de



1 copolimerización en masa por injerto, en dos etapas, de esta  
ta invención proporciona un producto con un tamaño de partí-  
cula de 10 a 50 micras, en el que la fase dispersa de copolí-  
mero de injerto o caucho tiene un diámetro de partícula al-  
5 rededor de 0,1 a 0,5 micras. Un polímero de injerto produci-  
do por un procedimiento en suspensión es de propiedades fí-  
sicas bastante malas ya que, como es sabido, la reacción tie-  
ne lugar en una gran gota suspendida dando lugar a un pro-  
ducto con un tamaño de partícula de 80 a 150 micras en el  
10 que la fase dispersa cauchífera tiene un diámetro de partí-  
cula de 1 a 10 micras. Los polímeros de injerto preparados  
utilizando el procedimiento en suspensión presentan malas  
propiedades físicas tales como una contracción excesiva, es-  
caso brillo y flexibilidad a altas temperaturas como resul-  
15 tado de la tensión residual en el producto moldeado resultar-  
te de la mala compatibilización interfases o distribución  
de fases. Antes de la reacción, el sistema que contiene el  
cloruro de vinilo, la poliolefina o el copolímero poliole-  
fínico que forma el esqueleto y el catalizador de radicales  
20 libres es una solución transparente. Tan pronto como el sis-  
tema de reacción se calienta para iniciar la reacción, el  
sistema se convierte en una emulsión lechosa. Este aspecto  
similar al de un sistema de polimerización normal en emul-  
sión acuosa persiste durante 1 hora aproximadamente del pe-  
25 riodo de reacción y después el sistema se convierte en una  
pasta espesa. Esta última posteriormente se convierte en un  
polvo fino no viscoso para una conversión del monómero del  
40 % aproximadamente. El poli(cloruro de vinilo) inicialmen-  
te formado está rodeado por una cáscara de copolímero de  
30 injerto de poli(cloruro de vinilo)/poliolefina.



1                    Un objeto del proceso de polimerización en masa en  
una sola etapa o en dos etapas de esta invención es emplear  
un monómero vinílico reactivo o una mezcla de monómeros ta-  
les como cloruro de vinilo y un copolímero de olefina-éster  
5                    acrílico disuelto en el cloruro de vinilo monómero, que por  
reacción forma un copolímero de injerto con el cloruro de  
vinilo monómero. El copolímero de injerto así formado ac-  
túa estabilizando una porción del polímero de cloruro de  
vinilo que constituye la fase dispersa que se encuentra pre-  
10                    sente y está circundada por la fase continua de monómero  
cloruro de vinilo durante la etapa inicial de la reacción.  
El producto obtenido es un polvo fino. Así, se cree que me-  
diante el uso de este nuevo mecanismo de estabilización du-  
rante la etapa inicial del proceso de polimerización en ma-  
15                    sa en dos etapas de la invención, se obtienen propiedades  
físicas mejoradas en los polímeros de injerto así formados  
que son superiores en relación con las de los polímeros de  
injerto obtenidos por procesos de polimerización en suspen-  
sión.

20                    Aunque no deseamos quedar limitados por ninguna teo-  
ría, parece que en los procedimientos de polimerización en  
masa de esta invención tiene lugar una copolimerización de  
injerto en una gotita de emulsión no acuosa. Antes de la  
reacción, el sistema que contiene el cloruro de vinilo,  
25                    el copolímero olefin-acrílico que forma el esqueleto y el  
catalizador de radicales libres es una solución transparen-  
te. Tan pronto como el sistema de reacción se calienta pa-  
ra iniciar la reacción, se convierte en una emulsión le-  
chosa. El aspecto similar al de un sistema de polimeriza-  
30                    ción normal en emulsión acuosa persiste durante 1 hora apro-



SEP. 1975

1 ximadamente del periodo de reacción y después el sistema  
se convierte en una pasta espesa. Posteriormente la pasta  
espesa se convierte en un polvo fino no viscoso para una  
5 conversión del monómero del 40 % aproximadamente. El poli-  
(cloruro de vinilo) inicialmente formado está circundado por  
una cáscara de copolímero de injerto de poli(cloruro de vi-  
nilo)/olefin-acrílico.

La porción olefínica del copolímero de olefina-éster  
acrílico que es el esqueleto de los copolímeros de injerto  
10 de esta invención, se cree que funciona reduciendo la vis-  
cosidad en estado fundido del polímero de injerto de halo-  
ro de vinilo formado, ejerciendo sobre el polímero un efec-  
to muy similar al de un aceite de elaboración externo in-  
compatible. La porción de copolímero de éster acrílico del  
15 copolímero de injerto de la invención se cree que funciona au-  
mentando la transparencia del polímero formado, ya que el  
éster acrílico es bastante soluble en el polímero de halo-  
ro de vinilo y el índice de refracción del éster acrílico es  
muy próximo al del halo- ro de vinilo.

20 El método preferido de una de las facetas de la in-  
vención considera la adición de por lo menos un monómero a  
un polímero de base, polimerizado en masa en fase líquida,  
que funciona como partículas de siembra y la post-polimeri-  
zación de dicho monómero para obtener un polímero con una  
25 mayor densidad aparente, una menor absorción de plastifica-  
nte y, mediante la selección apropiada del monómero adicio-  
nal agregado durante la reacción de post-polimerización,  
una mayor resistencia al impacto, viscosidad reducida en  
estado fundido y temperatura de transición vítrea más baja.  
30 El monómero adicional se agrega en una fase del proceso en

414542



1 masa en la que la conversión en polímero polimerizado en ma-  
sa es del 30 al 80 %. La proporción de monómero añadido es  
generalmente alrededor de 1 a 200 % del peso del polímero,  
preferiblemente alrededor del 2 al 150 % del peso del po-  
5 límero.

Alternativamente, el método de la invención consi-  
dera la adición de por lo menos un monómero a un polímero  
de base producido por un proceso de polimerización en suspen-  
sión o en emulsión. Se obtiene un producto polimérico con  
10 mayor densidad aparente, menor temperatura de transición  
vítrea, viscosidad reducida en estado fundido y mayor resis-  
tencia al impacto. Los polímeros producidos por el procedi-  
miento de la invención pueden tener unas densidades aparen-  
tes del orden de 0,3 g/ml a 0,9 g/ml y unas resistencias al  
15 impacto de 2 a 15 pies-libras/pulgada de muesca (0,1088 a  
0,8164 kg.m/cm).

En el método de la invención en el que se utilizan  
partículas de siembra de un polímero de haluro de vinilo  
producido por procesos de polimerización en masa en  
20 fase líquida, en emulsión o en suspensión, el monómero adi-  
cional se agrega a las partículas de siembra y se inicia el  
proceso de polimerización en masa en fase líquida. En un  
aspecto preferido del procedimiento, en el que se utiliza  
un proceso de polimerización en masa integrado, el haluro  
25 de vinilo monómero puede ser polimerizado en un proceso en  
una o dos etapas de polimerización en masa hasta que se al-  
canza una conversión del monómero comprendida aproximadamen-  
te entre 30 y 80 % y posteriormente puede agregarse el monó-  
mero adicional que puede ser el mismo monómero de haluro de  
30 vinilo utilizado inicialmente u otro monómero diferente.

414542



SEP 1975

1 Habitualmente el monómero diferente se selecciona de manera  
que su velocidad de polimerización sea mayor o por lo menos  
igual a la velocidad de polimerización del haluro de vinilo  
monómero. Esto es así para que al terminar el proceso de po-  
5 limerización, el monómero reciclado no contenga una propor-  
ción de monómero adicional superior a la utilizada en la  
etapa de post-polimerización del proceso.

El proceso de polimerización en masa en dos etapas  
preferido utilizado en la invención está descrito en la pa-  
10 tente inglesa nº 1.047.389 y en la patente estadounidense  
nº 3.522.227, ambas incorporadas aquí a título de referencia.

La viscosidad en estado fundido del copolímero de  
injerto formado también depende del peso molecular del polí-  
mero del esqueleto, así como del polímero de haluro de vini-  
15 lo formado sobre el mismo. Puede esperarse una reducción má-  
xima de la viscosidad en estado fundido en el copolímero de  
injerto cuando el polímero del esqueleto se selecciona de  
manera que tenga un peso molecular bajo y el monómero de ha-  
luro de vinilo se polimeriza de manera que también presente  
20 un peso molecular razonablemente bajo. Se ha encontrado que  
un copolímero de etileno-acrilato de etilo con un peso mole-  
cular comprendido entre 50.000 y 150.000 produce unos copo-  
límeros de injerto de transformación fácil. Se ha demostra-  
do que es adecuado un polímero modificado de etileno-propil-  
25 leno-dieno con un peso molecular medio de 300.000 así como  
polímeros similares con pesos moleculares bajos del orden  
de 50.000 a 150.000, prefiriéndose los polímeros olefínicos  
de peso molecular más bajo para obtener copolímeros de in-  
jerto de fácil transformación.

30 Los monómeros adecuados de haluro de vinilo útiles

414542



1 en la invención son los compuestos  $\alpha$ -halogenados, etilénicamente insaturados, capaces de entrar en una reacción de polimerización por adición, por ejemplo fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, yoduro de vinilo,  
5 fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, yoduro de vinilideno y similares, aunque se prefiere el cloruro de vinilo. Los polímeros de esta invención pueden estar formados por productos  $\alpha$ -halogenados, etilénicamente insaturados, iguales o diferentes y, por lo tanto,  
10 la invención incluye los homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e interpolímeros formados por polimerización por adición. Son ilustrativos de estos copolímeros un copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

15 Siguiendo de nuevo con el método de la invención, para controlar el tamaño de partícula del polímero se añade de 0,01 % a aproximadamente 1 % en peso, preferiblemente alrededor de 0,05 a 0,5 % en peso, de caucho de estireno-butadieno, calculado sobre el monómero o monómeros presentes en la primera etapa de la polimerización del cloruro de vinilo.  
20 Los polímeros producidos tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 5 y 40 micras aproximadamente.

25 Aunque se prefiere que la composición monomérica esté constituida totalmente por el haluro de vinilo monómero antes descrito, esta invención también comprende los copolímeros formados por la polimerización de adición de radicales libres de una composición monomérica que contiene una cantidad predominante, v.g. por lo menos 50 % del haluro de vinilo y una cantidad menor, v.g. hasta el 50 % en peso de otra composición monomérica etilénicamente insaturada copolimerizable con aquél. Preferiblemente, el otro monómero etilénicamente  
30

414-342



1976

1 camente insaturado se emplea en proporciones inferiores al  
25 % en peso y todavía mejor en proporciones inferiores al  
10 % del peso del monómero total utilizado en la preparación  
del polímero. Los compuestos etilénicamente insaturados ade-  
5 cuados que pueden ser empleados para formar copolímeros, ter-  
polímeros, interpolímeros y similares, son ilustrados por  
los siguientes hidrocarburos monoolefínicos: monómeros cont-  
niendo solamente carbono e hidrógeno, tales como etileno,  
propileno, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1,  
10 3,3-dimetilbuteno-1, 4,4-dimetilbuteno-1, octeno-1, dece-  
no-1, estireno y sus derivados  $\alpha$ -alquílicos o arílicos sus-  
tituidos en el núcleo, v.g. o-, m-, o p-metil-, etil-,  
propil- o butil-estireno;  $\alpha$ -metil-, etil-, propil- o butil-  
estireno; fenilestireno y estirenos halogenados como  $\alpha$ -cloro  
15 estireno; ésteres monoolefínicamente insaturados como éste-  
res vinílicos, v.g. acetato de vinilo, propionato de vini-  
lo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vi-  
nilo, p-clorobenzoatos de vinilo, metacrilatos de alquilo,  
v.g. metacrilato de metilo, etilo, propilo y butilo; meta-  
20 crilato de octilo, crotonatos de alquilo, v.g. de octilo;  
acrilatos de alquilo, v.g. de metilo, etilo, propilo, butilo,  
2-etilhexilo, estearilo, hidroxietil- y terc-butilaminocri-  
latos, ésteres isopropenílicos, v.g. acetato de isopropenilo,  
propionato de isopropenilo, butirato de isopropenilo e iso-  
25 butirato de isopropenilo; haluros de isopropenilo, v.g.  
cloruro de isopropenilo; ésteres vinílicos de ácidos haloge-  
nados, v.g.  $\alpha$ -cloroacetato de vinilo,  $\alpha$ -cloropropionato de  
vinilo y  $\alpha$ -bromopropionato de vinilo; ésteres alílicos y  
metalílicos, v.g. cloruro de alilo, cianuro de alilo, cloro-  
30 carbonato de alilo, nitrato de alilo, formiato de alilo y

414542<sup>-26-</sup>



1 acetato de alilo y los correspondientes compuestos metalí-  
cos; ésteres de alcoholes alquénílicos, v.g. alcohol  $\beta$ -etil-  
alílico y alcohol  $\beta$ -propilalílico; haloacrilatos de alquilo,  
v.g.  $\alpha$ -cloroacrilato de metilo y  $\alpha$ -cloroacrilato de etilo,  
5  $\alpha$ -cloroacrilato de metilo y  $\alpha$ -cloroacrilato de etilo,  $\alpha$ -bro-  
moacrilato de metilo,  $\alpha$ -bromoacrilato de etilo,  $\alpha$ -fluoracri-  
lato de metilo,  $\alpha$ -fluoracrilato de etilo,  $\alpha$ -yodoacrilato de  
metilo y  $\alpha$ -yodoacrilato de etilo;  $\alpha$ -cianoacrilatos de alquilo,  
v.g.  $\alpha$ -cianoacrilato de metilo, y  $\alpha$ -cianoacrilato de etilo,  
10 y  $\alpha$ -cianoacrilatos de alquilo, v.g.  $\alpha$ -cianoacrilato de meti-  
lo y  $\alpha$ -cianoacrilato de etilo; maleatos, v.g. maleato de mo-  
nometilo, maleato de monoetilo, maleato de dimetilo, maleato  
de dietilo; fumaratos, v.g. fumarato de monometilo, fumarato  
de monoetilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo;  
15 glutactonato de dietilo; nitrilos orgánicos monoolefínicamen-  
te insaturados como, por ejemplo, fumaronitrilo, acrilonitri-  
lo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, 1,1-dicianopropeno-1,  
3-octenonitrilo, crotonitrilo y oleonitrilo; ácidos carboxí-  
licos monoolefínicamente insaturados como, por ejemplo, áci-  
do acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido  
20 3-butenico, ácido cinámico, ácidos maleico, fumárico e ita-  
cónico, anhídrido maleico y similares. También son útiles  
las amidas de estos ácidos, como acrilamida. También pueden  
incluirse los éteres vinilalquílicos y los éteres vinílicos,  
25 v.g. éter vinilmetílico, éter viniletílico, éter vinilpropí-  
lico, éter vinil-n-butílico, éter vinilisobutílico, éter  
vinil-2-etilhexílico, éter vinil-2-cloroetílico, éter vinil-  
propílico, éter vinil-n-butílico, éter vinil-isobutílico,  
éter vinil-2-etilhexílico, éter vinil-2-cloroetílico, éter  
30 vinilcetílico y similares; y sulfuros de vinilo, v.g.  $\beta$ -clo-

414542



1 roetilsulfuro de vinilo,  $\beta$ -etoxietilsulfuro de vinilo y si-  
milares. También se incluyen los hidrocarburos diolefínica-  
mente insaturados que contienen dos grupos olefínicos conju-  
gados y sus derivados halogenados, v.g. butadieno-1,3, 2-me-  
5 til-butadieno-1,3, 2,3-dimetil-butadieno-1,3, 2-metil-butadie-  
no-1,3, 2,3-dimetil-butadieno-1,3, 2-metil-butadieno-1,3,  
2,3-dicloro-butadieno-1,3 y 2-bromo-butadieno-1,3 y simila-  
res.

10 Las composiciones monoméricas específicas para la  
formación de los copolímeros pueden ser ilustradas por clo-  
ruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y acetato de vinilo,  
cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y ésteres de áci-  
do maleico o fumárico, cloruro de vinilo y/o cloruro de vi-  
nilideno, cloruro de vinilo y éter vinilalquílico. Damos és-  
15 tas como ilustrativas de las numerosas combinaciones de mo-  
nómeros posibles para la formación de copolímeros. Esta in-  
vención incluye todas estas combinaciones.

20 La polimerización en masa por radicales libres de  
la composición monomérica se lleva a cabo en presencia de un  
copolímero de olefina-éster acrílico.

25 El caucho de estireno-butadieno es un ejemplo de un  
copolímero diénico. Otros copolímeros diénicos, terpolímeros,  
interpolímeros y otros polímeros diénicos de componentes  
múltiples también pueden ser empleados en el procedimiento  
de la invención. Se prefieren los copolímeros diénicos de  
copolímeros butadiénicos, por ejemplo utilizando un dieno  
de 4 átomos de carbono en la cadena molecular principal y  
sus derivados. Los polímeros diénicos copoliméricos general-  
mente contienen como mínimo 50 % en peso de un dieno y pre-  
30 feriblemente alrededor del 55 al 85 % en peso de dieno. El

414542<sup>28</sup>



SEP. 1976

1 caucho de estireno-butadieno puede contener una amplia variedad de proporciones, aunque generalmente se utiliza una relación porcentual ponderal de 25 a 75 de estireno a butadieno.

5 Otros monómeros etilénicamente insaturados que pueden ser utilizados para formar los copolímeros son los ilustrados por los monómeros vinílicos aromáticos, como estireno, metilestireno, clorcestireno, 2,3-dicloroestireno, vinilnftaleno, vinilpiridina, estirenos sustituidos en el núcleo como orto-, meta- o para-metil- o etil-estireno y también otros  
10 compuestos aromáticos vinilcarboxílicos y vinilhalocíclicos polimerizables.

15 Preferiblemente se utiliza un copolímero de estireno/butadieno con una relación porcentual ponderal de 25/75 en el procedimiento de la invención. El peso molecular de los copolímeros diénicos útiles en la invención es alrededor de 50.000 a 500.000 de peso molecular medio ponderal, preferiblemente alrededor de 80.000 a 200.000 de peso molecular medio ponderal.

20 El caucho de estireno-butadieno puede ser utilizado en una proporción comprendida aproximadamente entre 0,05 % y 1,0 %, calculado sobre el peso total de monómero en la composición monomérica, preferiblemente alrededor de 0,05 % a 0,5 %. Los cauchos de estireno-butadieno utilizados se caracterizan además por ser insolubles o parcialmente solubles  
25 a la temperatura ambiente y a la presión normal en el monómero cloruro de vinilo. Para facilitar la disolución del caucho de estireno-butadieno, pueden utilizarse en el procedimiento unas temperaturas comprendidas entre 30 y 60°C  
30 aproximadamente.



414542

1           La polimerización en masa por radicales libres pue-  
de tener lugar de acuerdo con el procedimiento de la inven-  
ción a temperaturas entre 25 y 90°C. La reacción de polimeri-  
zación se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radi-  
cales libres. Los iniciadores de radicales libres útiles son  
5 los peróxidos, persulfatos, ozónidos, hidróperóxidos, peráci-  
dos y percarbonatos orgánicos o inorgánicos, compuestos azo,  
sales de diazonio, diazotados, peroxisulfonatos, sistemas de  
trialquilborano-oxígeno y óxidos de amina. El azo-bi-isobu-  
10 tironitrilo es especialmente útil en esta invención. El cata-  
lizador se utiliza a concentraciones comprendidas aproxima-  
damente entre 0,01 y 1,0 % en peso, calculado sobre el peso  
total de los monómeros. Para uso en la polimerización en ma-  
sa, se emplean generalmente los catalizadores que son solu-  
15 bles en la fase orgánica, como peróxido de benzoilo, peróxi-  
do de diacetilo, azo-bi-isobutironitrilo o peróxidocarbonato  
de di-isopropilo, azo-bi( $\alpha$ -metil- $\gamma$ -carboxibutironitrilo),  
peróxido de caprililo, peróxido de lauroilo, hidrócloruro  
de azo-bi-isobutiramidina, peroxipivalato de terc-butilo,  
20 peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, azo-bi( $\alpha$ , $\gamma$ -dimetilvaleroni-  
trilo) y 2,2'-azo-bi-(2,4-dimetilvaleronitrilo). Preferible-  
mente el iniciador empleado se selecciona entre un grupo de  
iniciadores conocido en la técnica anterior por "cataliza-  
dores calientes" o aquellos que presentan un alto grado de  
25 actividad iniciadora de radicales libres. Los iniciadores  
con un menor grado de actividad son menos convenientes ya  
que requieren unos tiempos de polimerización más largos.  
Asimismo, los tiempos de polimerización largos pueden produ-  
cir una degradación previa del producto evidenciada por pro-  
30 blemas de color, por ejemplo, aparición de un color rosado.

414542<sup>-30-</sup>

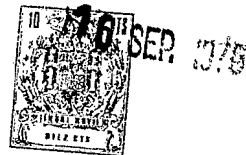


1            Además, la polimerización en masa por radicales li-  
bres de la composición monomérica se lleva a cabo en presen-  
cia de un homopolímero, copolímero o terpolímero olefíni-  
co y derivados halogenados de los mismos. Los polímeros  
5            olefínicos también pueden contener un dieno como unidad mo-  
nomérica.

            Los monómeros adecuados son propeno, buteno-1, iso-  
buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, 2-metil-propeno-1,  
3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, 4-metilhexeno-1 y 5-metil-  
10            hexeno-1.

            Los comonómeros adecuados son los utilizados para  
preparar los homopolímeros antes citados, tales como propeno  
o buteno-1 con eteno o isobutileno con isopropeno y simila-  
res. Los termonómeros adecuados son los utilizados para pre-  
15            parar los homopolímeros y copolímeros antes descritos, como  
propeno, eteno y similares conteniendo hasta alrededor de  
5 % en peso de un dieno como dicitopentadieno, butadieno,  
ciclooctadieno y otros dienos no conjugados con cadenas li-  
neales o cíclicas.

20            Las poliolefinas empleadas se caracterizan por ser  
solubles o parcialmente solubles a la temperatura ambiente  
y a la presión normal en el monómero cloruro de vinilo y,  
si es un homopolímero, conteniendo unidades monoméricas de  
3 a 8 átomos de carbono; si es un copolímero, conteniendo  
25            unidades monoméricas de 2 a 8 átomos de carbono y, si es un  
polímero halogenado, conteniendo unidades monoméricas de 2  
a 8 átomos de carbono. Las poliolefinas halogenadas adecua-  
das son las poliolefinas cloradas, bromadas o fluoradas.  
El peso molecular de los polímeros, copolímeros y terpolí-  
30            meros olefínicos puede variar aproximadamente entre 50.000



1 y 300.000 y preferiblemente los polímeros olefínicos tienen  
un peso molecular aparente de 50.000 a 200.000, medido por  
la viscosidad de la solución. El polímero olefínico puede  
ser líquido o sólido, a voluntad. Más preferiblemente, el  
5 polímero es un material cauchífero de bajo peso molecular,  
comprendido aproximadamente entre 80.000 y 150.000.

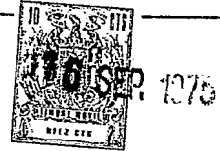
Los productos de polimerización de esta invención  
pueden ser mezclados con diversos aditivos inertes convencio-  
nales, como cargas, colorantes y pigmentos. Además, los pro-  
ductos de polimerización pueden ser mezclados con plastifi-  
cantes, lubricantes, termoestabilizantes y estabilizantes  
10 a la luz ultravioleta, a voluntad.

También en el método de post-polimerización en masa  
en fase líquida de una parte de la invención, todas las de-  
más condiciones y medidas son las empleadas convencionalmen-  
te en los procedimientos anteriormente conocidos para la po-  
limerización en masa del cloruro de vinilo que comprende una  
polimerización en dos etapas como la descrita en la patente  
15 inglesa 1.047.489 y en la patente estadounidense 3.522.227.

20 Durante la post-polimerización, la temperatura del  
contenido del reactor se eleva desde unos 45-75°C hasta unos  
60-85°C y la presión se eleva desde unas 115-215 psi (8,1-  
15,1 kg/cm<sup>2</sup>) hasta unas 160-265 psi (11,2-18,6 kg/cm<sup>2</sup>) con  
objeto de iniciar la reacción cuando se agrega un iniciador  
25 a temperatura más alta al comienzo de la segunda fase del  
proceso de reacción de polimerización en masa en dos etapas.

En el procedimiento de la invención, el monómero adi-  
cional se agrega durante la segunda etapa del proceso de po-  
limerización en masa. Además de las ventajas antes citadas  
de la post-polimerización, la adición de monómero durante la  
30

414342



1 segunda etapa tiene la ventaja de aumentar el rendimiento  
de polímero ya que mediante la adición del monómero durante  
la segunda etapa, se obtiene un mayor rendimiento de produc-  
to de la vasija de reacción usada. De esta forma la producti-  
5 vidad del reactor puede aumentarse en un 25 % aproximadamen-  
te.

Todas las restantes condiciones y medidas del método  
de la invención son las empleadas convencionalmente en los  
métodos previamente conocidos para la polimerización en masa  
10 del cloruro de vinilo, que incluye una polimerización en dos  
etapas, como la descrita en la patente inglesa nº 1.047.489  
y en la patente estadounidense 3.522.227. En la siguiente  
descripción abreviada del proceso, para mayor simplicidad,  
la etapa inicial de la polimerización o copolimerización  
15 será denominada primera etapa de reacción y la vasija en la  
que tiene lugar esta etapa inicial de polimerización será  
denominada "prepolimerizador". La etapa final o complementa-  
ria de la polimerización será denominada simplemente segunda  
etapa de reacción y la vasija en la que se realiza será el  
20 "polimerizador".

En el reactor de la primera etapa, el medio elegido  
para agitar el monómero o monómeros es de un tipo capaz de  
proporcionar una gran acción de cizalla y comúnmente es co-  
nociódo como agitador de "tipo de turbina radial". Al comen-  
25 zar la primera etapa de reacción, el prepolimerizador se car-  
ga con una composición monomérica a la que se ha agregado un  
catalizador. Puede utilizarse cualquier catalizador de poli-  
merización generalmente empleado en los métodos de polimeri-  
zación en masa, es decir, los descritos anteriormente, en  
30 la proporción habitual para la polimerización en masa. Des-

414542-



16 SEP 1975

1 pués de la adición del monómero cloruro de vinilo al reactor  
de la primera etapa, se evacúa una pequeña cantidad de monó-  
mero durante el proceso de expulsión del aire de la vasija  
de reacción de la primera etapa. La velocidad del agitador  
5 del tipo de turbina está comprendida generalmente entre 500  
y 2000 revoluciones por minuto o una velocidad de la punta  
de unos 2 a 12 m/segundo en la primera etapa. En el reactor  
de la segunda etapa se utiliza una velocidad de la punta del  
orden de 0,5 a 2 m/segundo. Estas cifras no deben ser consi-  
10 deradas como valores limitativos. Tan pronto como se ha obte-  
nido en el reactor de la primera etapa una conversión de co-  
mo mínimo alrededor del 3 al 20 % de la composición monoméri-  
ca, el contenido de la vasija se transfiere a un polimcriza-  
dor de la segunda etapa provisto de un agitador a pequeña  
15 velocidad y baja cizalla con objeto de garantizar un control  
apropiado de la temperatura del medio de reacción.

La temperatura de reacción y los reactores de la  
primera y segunda etapa oscila generalmente entre unos 25°C  
y unos 90°C y preferiblemente entre unos 30° y 80°C. La pre-  
20 sión de reacción en el reactor de la primera etapa oscila  
generalmente entre unas 130 psi y unas 210 psi (9,1 y 14,8  
kg/cm<sup>2</sup>), preferiblemente entre 150 y 190° psi (10,5 y  
13,4 kg/cm<sup>2</sup>). La presión de reacción en el reactor de la  
segunda etapa oscila generalmente entre unas 80 y 210 psi  
25 (5,6 y 14,8 kg/cm<sup>2</sup>), preferiblemente entre unos 90 y 190  
psi (6,3 y 13,4 kg/cm<sup>2</sup>). En la polimerización en masa en una  
sola etapa, el reactor y las condiciones de reacción utili-  
zadas son las mismas que las empleadas en la segunda etapa  
del proceso de polimerización en dos etapas antes descrito.

30

Como método de determinación del tamaño medio de



SEP 1946

414542

1 partícula se utiliza el microscopio óptico y el análisis de  
tamices. Se utiliza un aumento de 155 veces junto con un  
ocular provisto de una escala graduada en micras para deter-  
minar el tamaño medio de partícula directamente en micras.

5 El peso molecular de los polímeros de la invención  
es comparable al de los polímeros producidos comercialmente  
en la actualidad por polimerización en masa, y oscila  
aproximadamente entre 40.000 y 125.000 por el método de la  
media ponderal. Para determinar el peso molecular, se mide  
10 la viscosidad relativa en solución, VRS, en tetrahidrofurano  
a 25°C, utilizando una solución de resina al 1 %. Este méto-  
do es una ligera modificación del método ASTM 1243 A, donde  
se emplea una solución de resina al 1 % en ciclohexanona.  
La viscosidad de los polímeros producidos varía por este mé-  
15 todo entre 1,6 y 2,7. Otros métodos de ensayo se describen  
más adelante.

Se ha determinado la resistencia al impacto por  
dardo en caída libre para el poli(cloruro de vinilo) y com-  
posiciones afines utilizando un aparato de dardo en caída  
20 libre manufacturado por Gardner Laboratory, Inc., Bethesda,  
Maryland. El aparato consta de un peso o dardo de 4 libras  
(1816 g) con un extremo redondeado de 0,5" (12,7 mm) de diá-  
metro. El dardo se deja caer alrededor de un cilindro guía  
y chocar contra una muestra que se mantiene sobre una super-  
25 ficie plana sobre una apertura de 5/8" (15,87 mm) de diáme-  
tro que tiene una profundidad de 1/4" (6,35 mm). El cilin-  
dro guía está calibrado en pulgadas, dependiendo el impacto  
transmitido a la muestra de la altura de caída del dardo.  
La altura de caída en pies multiplicada por el peso del dar-  
do (4 libras) da un impacto en unidades pies-libras.  
30

414542



1           La muestra para el ensayo debe tener una anchura de  
0,5" (12,7 mm) como mínimo, pero preferiblemente es de 1"  
(25,4 mm) o más ancha. Es deseable un espesor de 1/8"  
(3,17 mm). El dardo se deja caer sobre una muestra desde una  
5           altura dada. Si la muestra resiste el impacto sin presentar  
indicios de rotura, corte o agrietamiento (puede estirarse  
o deformarse) se considera que ha pasado este ensayo. Se  
van utilizando alturas mayores de caída del dardo hasta que  
se registra un fallo. La resistencia al impacto viene dada  
10           por el valor máximo del ensayo pasado. Este aparato mide re-  
sistencias al impacto de hasta 14 pies-libras (1,9356 kg-m).  
Se preparan las muestras para el ensayo mezclando un políme-  
ro con 3 partes por cada 100 g de polímero de un estabilizan-  
te de estaño vendido bajo el nombre comercial de "Thermoli-  
15           te T-31" y moldeando por compresión una lámina de 1/8"  
(3,17 mm) de espesor a 400°F (204°C).

          La temperatura de deformación térmica se mide por  
el método ASTM D-648 a 264 psi (18,5 kg/cm<sup>2</sup>).

20           La viscosidad en estado fundido se mide a 400°F  
(204°C) y 63 rpm, utilizando el aparato Brabender Plasticor-  
der. En la cámara del Brabender, que se mantiene a 400°F  
(204°C) y 63 rpm, se cargan 55 gramos de muestra conteniendo  
2 partes de un estabilizante de estaño vendido bajo el nom-  
bre comercial de "Thermolite T-31" por cada 100 gramos de  
25           resina. Después de alcanzar el punto de fusión, la muestra  
llega a un par de torsión de equilibrio. El par de torsión  
de equilibrio expresado en metros-gramos (m-g) corresponde  
a la viscosidad en estado fundido.

30

414542



10 SEP 1970

1

EJEMPLO 1

5

10

15

20

25

30

En un reactor de primera etapa de tipo vertical, construido en vidrio, provisto de un agitador del tipo de turbina radial, se introducen 9,0 g de un copolímero de etileno-acrilato de etilo con un peso molecular medio ponderal de 89.300. El copolímero de etileno-acrilato de etilo presenta una relación de etileno a acrilato de etilo de 82:18. A continuación se añaden 350 g de cloruro de vinilo monómero y la mezcla se calienta a 70°C durante media hora para disolver el copolímero en el cloruro de vinilo monómero. Una vez completada la disolución, la mezcla se enfría a 30°C y se añaden 100 ml de cloruro de vinilo, junto con 0,1 ml de una solución al 29 % de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en ftalato de dimetilo, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 228P" y 0,25 ml de una solución al 40 % de peróxido dicarbonato de di-2-etilhexilo en esencia mineral, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 223M". La mezcla se polimeriza a 70° durante un periodo de 30 minutos mientras se agita utilizando un agitador del tipo de turbina radial que funciona a una velocidad de 2000 revoluciones por minuto.

Después la mezcla se transfiere a una vasija de reacción de acero inoxidable que contiene 250 g adicionales de cloruro de vinilo monómero, 0,2 ml de "Lupersol 228P" y 0,5 ml de "Lupersol 223M". La mezcla se calienta hasta una temperatura de la camisa de 65°C y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de 5 horas y 47 minutos. Transcurrido este tiempo, el monómero que no ha reaccionado se evacúa a la atmósfera y la composición polimérica seca se pasa por un equipo de tamizado. De esta forma se obtienen

-37-  
414542



1975

1 402,3 g de un polímero pulverulento con un rendimiento del  
57 % en peso, calculado sobre el peso del monómero disponi-  
ble para la polimerización. El polímero pulverulento tiene  
5 un tamaño medio de partícula de 25 micras por fotomicroscopía.

#### EJEMPLO 2 - Control

Con fines comparativo solamente, se prepara un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) utilizando proporciones y condiciones idénticas a las descritas anteriormente, a excepción de que se omite el copolímero de etileno/acrilato de etilo. El polímero obtenido con un rendimiento del 63 % tiene un tamaño medio de partícula de 105 micras, a juzgar por el hecho de que el 50 % del polímero producido atraviesa un tamiz de 105 micras. Menos del 1 % del polímero atraviesa un tamiz de 44 micras (325 mallas de las normas estadounidenses). El producto total contiene 5 % de terrones. El producto tiene una temperatura de transición vítrea de 75°C, una temperatura de deformación térmica de 66°C y una resistencia al impacto Izod en pies-libra/pulgada de 0,8 (con muesca) (0,0435 kg.m/cm).

#### EJEMPLO 3

Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro de vinilo), polimerizado en masa, por el procedimiento de esta invención utilizando el equipo y el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se disuelven 40 g del mismo copolímero de etileno/acrilato de etilo en 350 g de cloruro de vinilo monómero a 75°C, durante un periodo de 30 minutos. Después de enfriar la mezcla a 30°C, se añaden 120 g de cloruro de vinilo monómero junto con 0,1 ml de una solución al

30

414542



1976

1 29 % de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en ftalato  
de dimetilo, vendido bajo el nombre comercial de "Luper-  
sol 228P" y 0,25 ml de una solución al 40 % de peróxidicar-  
bonato de di-2-etilhexilo en esencia mineral, vendida bajo  
5 el nombre comercial de "Lupersol 223M". Se evacúan a la  
atmósfera 20 g de cloruro de vinilo monómero con objeto de  
eliminar el aire del reactor. La mezcla se polimeriza duran-  
te 30 minutos a 75°C y después se transfiere a una vasija  
de reacción de segunda etapa, de acero inoxidable y con una  
10 capacidad de 5 galones (18,9 litros), conteniendo 300 g de  
cloruro de vinilo monómero y 0,5 g de peróxido de lauroilo.  
Se evacúan a la atmósfera 50 g de cloruro de vinilo monómero  
y la mezcla se polimeriza bajo 1 atmósfera de nitrógeno du-  
rante un periodo de 5 horas, a una temperatura de la camisa  
15 de 75°C. Se obtienen 585 g en total de polímero después de  
haber evacuado a la atmósfera el monómero que no ha reaccio-  
nado. Se obtiene un polímero pulverulento con un rendimien-  
to del 79 % en peso, calculado sobre el peso del monómero  
disponible para la polimerización. El producto tiene una  
20 resistencia al impacto medida por el método del dardo en  
caída libre superior a 14 pies-libra (1,9356 kg.m). El aná-  
lisis de cloro indica que el 6,7 % del polímero es etileno/  
acrilato de etilo.

#### EJEMPLO 4

25 Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro  
de vinilo) polimerizado en masa en una sola etapa, utilizan-  
do el aparato de polimerización de segunda etapa del Ejem-  
plo 1. Se disuelven 25 g de copolímero de etileno/acrilato  
de etilo en 435 g de cloruro de vinilo monómero, junto con  
30 0,03 ml de una solución al 29 % de peróxido de acetilciclo-

414542



1975

1 hexanosulfonilo en ftalato de dimetilo, vendida bajo el nom-  
bre comercial de "Lupersol 228P" y 0,37 ml de una solución  
de peroxipivalato de terc-butilo al 75 % en esencia mineral,  
5 vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 11". El copo-  
límico se disuelve en el cloruro de vinilo monómero bajo una  
presión de 1 atmósfera de nitrógeno a 68°C. Una vez efectua-  
da la disolución, la mezcla se enfría a unos 30°C y se añade  
el resto de los materiales. La temperatura de la camisa se  
eleva lentamente hasta 75°C y la polimerización se prosigue  
10 durante un periodo de 5 horas. Después la masa se enfría y  
se añaden como antioxidante 300 ml de alcohol metílico con-  
teniendo 0,5 g de terc-butil-para-cresol, vendido bajo el  
nombre comercial de "Parabor 441". Se obtiene un polímero  
pulverulento con un rendimiento del 73 % en peso calculado  
15 sobre el peso del monómero disponible para la polimerización.  
Se obtiene un total de 337,9 g de polímero, cuya resistencia  
al impacto por el dardo en caída libre es de 12 pies-libra  
(1,659 kg.m).

EJEMPLO 5 - Control

20 A un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), ven-  
dido bajo el nombre comercial de "Rucon B22-1", se añade un  
copolímero de etileno-acrilato de etilo en forma granulada,  
preparado disolviendo primero 25 g del copolímero en 200 ml  
de benceno caliente y después precipitando el polímero de la  
25 solución mediante adición lenta de alcohol isopropílico a  
la misma. El precipitado se filtra, se lava con alcohol iso-  
propílico y después se seca a 50°C a vacío. La mezcla se  
prepara combinando en un mezclador Waring 180 g del homopo-  
límico de poli(cloruro de vinilo) con 20 g del copolímero  
30 granulado obtenido por el procedimiento anterior. Cuando la

414542



1 temperatura asciende a 60°C, se añaden 6 g de un estabili-  
zante de estaño. Este se vende bajo el nombre comercial de  
"Thermolite T-31". Se continúa mezclando durante 3 minutos.  
La mezcla se extruye a 400°F (204°C) y se moldea por compresión  
5 para obtener unas muestras de 5" x 5" x 1/8" (127 x  
127 x 3,17 mm). La evaluación de la resistencia al impacto  
por el método del dardo en caída libre indica un valor de  
4,0 pies-libra (0,5530 kg.m) para la composición mezclada.  
Una lámina de 5 mils (0,127 mm) de espesor producida emplean-  
do la mezcla de este ejemplo es de aspecto lechoso.

10

EJEMPLO 6

15

20

25

30

Utilizando el procedimiento del Ejemplo 4, se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro de vinilo) polimerizado por un proceso de polimerización en masa en una etapa, disolviendo 20 g de un copolímero de etileno-acrilato de etilo de peso molecular medio ponderal 46.000 en 350 g de cloruro de vinilo monómero. La mezcla se enfría a unos 30°C y se añaden 130 g adicionales de cloruro de vinilo monómero, junto con 0,03 ml de una solución al 29 % de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en ftalato de dimetilo, vendido bajo el nombre comercial de "Lupersol 228P" y 0,375 ml de "Lupersol 11". La polimerización se realiza a 65°C durante un periodo de 5 horas y da 367 g de producto. Se obtiene una conversión del 73 %, con un 5,8 % de copolímero de etileno-acrilato de etilo según demuestra el análisis de cloro, teniendo el polímero una viscosidad relativa en solución de 2,1 y una viscosidad en estado fundido de 1350, determinada empleando el aparato Brabender Plasticorder. Un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) de viscosidad relativa en solución similar presenta una viscosidad en estado fundido

41454



1 de 1500, y, por lo tanto, con respecto a este homopolímero  
de poli(cloruro de vinilo) se ha producido una reducción  
del 10 % en la viscosidad en estado fundido. Se encontró  
que el copolímero de injerto de poli(cloruro de vinilo), em-  
5 pleando un procedimiento de fraccionamiento utilizando dime-  
tilformamida y n-heptano, contenía 2,4 % de copolímero libre  
de etileno-éster acrílico y 7,3 % de copolímero de injerto  
constituído por 3,4 % de un esqueleto polimérico de etile-  
no-éster acrílico y 3,9 % de poli(cloruro de vinilo) injer-  
10 tado.

#### EJEMPLO 7

Empleando el procedimiento y las proporciones del  
Ejemplo 4, se prepara un copolímero de injerto de poli(clo-  
ruro de vinilo), polimerizado en masa, con un contenido en  
15 copolímero del 7,4 %, una viscosidad en estado fundido de  
775 medida en el aparato Brabender Plasticorder y una vis-  
cosidad relativa en solución de 1,9. En comparación con un  
homopolímero de poli(cloruro de vinilo) de viscosidad rela-  
tiva en solución similar, con una viscosidad en estado fundi-  
do de 980 medida en el Brabender Plasticorder, el copolíme-  
20 ro de injerto presenta una reducción del 21 % en la viscosi-  
dad en estado fundido. Una lámina de 5 mils (0,127 mm) de  
espesor preparada a partir del polímero de este ejemplo es  
un filme transparente.

25 Pueden introducirse diversas modificaciones en la  
invención sin apartarse del espíritu de la misma. Por lo  
tanto, la memoria anterior está destinada a ilustrar la in-  
vención pero no a limitarla.

30

414542



10 SEP 1976

1

EJEMPLO 8

5

10

15

20

25

30

En un reactor de primera etapa de tipo vertical, construido en acero inoxidable y con una capacidad de 2,5 galones (9,5 litros), provisto de un agitador del tipo de turbina radial, se introducen 52 g de un terpolimero de etileno-propileno modificado con un dieno (EPDM) de un peso molecular medio ponderal de 160.000. El polimero EPDM presenta una relación de etileno/propileno de 55/45 y el dieno presente es etilidennorborneno en una proporción de  $3 \pm 0,5$  %. A continuación se añaden 0,77 ml de una solución al 29 % de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en ftalato de dimetilo, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 228P", 2,5 ml de una solución al 40 % de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo en esencial mineral, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 223M" y 11 libras (4990 g) de cloruro de vinilo monómero. Para eliminar el aire del reactor, se evacúan a la atmósfera 1,5 libras (680 g) de cloruro de vinilo monómero. La temperatura de la mezcla del reactor se eleva lentamente mientras se agita utilizando un agitador del tipo de turbina radial, que funciona a una velocidad de 2000 revoluciones por minuto. Se alcanza una temperatura de 67°C después de un periodo de calefacción de 1 hora y 20 minutos. La temperatura se mantiene durante un periodo de 15 minutos a una presión de reacción de 167 psi (11,7 kg/cm<sup>2</sup>). Después la mezcla se transfiere a una vasija de reacción de acero inoxidable, de 5 galones (18,9 litros) de capacidad, que contiene 5,8 ml de "Lupersol 228P" y 1 g de peróxido de lauroilo, junto con una carga adicional de monómero de 6 libras (2722 g) de cloruro de vinilo, de las que se evacúa 1 libra (454 g) para eliminar el aire del reactor. La mez-

414542



1 cla se calienta hasta una temperatura de la camisa de 47°C  
y la presión se eleva hasta 104 psi (7,3 kg/cm<sup>2</sup>). Estas con-  
diciones se mantienen durante un periodo de 7 horas. El mo-  
nómero que no ha reaccionado se expulsa y se recoge en un  
5 circuito de condensación que incorpora un filtro, con objeto  
de separar cualquier partícula de polímero arrastrada. Las  
trazas finales de monómero residual absorbidas por las parti-  
culas de polímero son eliminadas colocando el polimerizador  
bajo un vacío dos veces sucesivas y cambiando a 1 atmósfera  
10 de nitrógeno entre ambas. Después toda la composición de  
polímero se pasa a través de un equipo tamizador. De esta  
forma, se obtiene un polímero pulverulento con un rendimien-  
to del 75 % en peso, calculado sobre el peso del monómero  
disponible para la polimerización. El polímero tiene un ta-  
15 maño medio de partícula de 29 micras por fotomicroscopía.  
El análisis de tamizado del producto es el siguiente:

	Incrustaciones	0,0 libras
	Terrones	0,13 libras (1 %) (59 g)
	Partículas mayores de 10 mallas	0,43 libras (7 %) (195 g)
20	Partículas mayores de 20 mallas	1,6 libras (12,05 %) (726 g)
	Partículas mayores de 40 mallas	0,6 libras (4,52 %) (272 g)
	Partículas mayores de 70 mallas	0,2 libras (1,5 %) (90,7 g)
25	Partículas menores de 70 mallas	9,81 libras (73,9 %) (4449 g)

EJEMPLO 9 - Control

Con fines comparativos solamente, se prepara un homó-  
polímero de poli(cloruro de vinilo) utilizando proporciones  
y condiciones idénticas a las descritas anteriormente, a  
30

414542



1 excepción de que se omite el terpolímero de etileno-propile-  
no modificado con dieno. El polímero obtenido con un rendi-  
miento del 63 % tiene un tamaño medio de partícula de 105 mi-  
5 cras a juzgar por el hecho de que el 50 % del polímero pro-  
ducido atraviesa un tamiz de 105 micras. Menos del 1 % del  
polímero atraviesa un tamiz de 44 micras. El producto total  
contiene 5 % de terrones. Una formación de incrustaciones  
del 4 % reduce el rendimiento útil. La viscosidad relativa  
es de 2,56. El producto tiene una temperatura de transición  
10 vítrea de 75°C, una temperatura de deformación térmica de  
66°C y una resistencia al impacto Izod de 0,8 pies-libra/pul-  
gada (con muesca) (0,0435 kg.m/cm).

EJEMPLO 10

15 Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro  
de vinilo) polimerizado en bloque por el procedimiento de es-  
ta invención, utilizando los mismos ingredientes y propor-  
ciones que en el Ejemplo 1, a excepción de que se emplea un  
7,6 % de un terpolímero de etileno-propileno modificado con  
dieno (EPDM), sobre la cantidad de monómero utilizada en la  
20 primera etapa. El EPDM empleado presenta una relación de eti-  
leno/propileno de 55/45 y contiene 1,4-hexadieno como el die-  
no presente en una proporción de  $3 \pm 0,5$  %.

25 En este ejemplo, el EPDM se disuelve en el monómero  
a 60°C durante un periodo de 1 hora. La vasija de polimeri-  
zación se presuriza con 2 atmósferas de nitrógeno antes de  
calentar para iniciar la reacción. Tanto la polimerización  
de la primera etapa realizada a una presión relativa de  
150 psi (10,5 kg/cm<sup>2</sup>) durante un periodo de 15 minutos como  
la polimerización de la segunda etapa realizada a una pre-  
30 sión relativa de 130 psi (9,1 kg/cm<sup>2</sup>) durante un periodo de

414542



1 5 horas, se efectuaron bajo una presión de 2 atmósferas de  
nitrógeno establecida antes de la reacción. El peso molecu-  
lar medio ponderal del terpolímero era de 204.000. Se obtie-  
ne un polímero pulverulento con un rendimiento del 80 %, cor-  
5 teniendo 6 % del EPDM en el producto final, como se determi-  
na por análisis del cloro. El producto tiene una temperatura  
de transición vítrea de 72°C, una temperatura de deformación  
térmica de 64,8°C y una resistencia al impacto Izod de 18,0  
pies-libra/pulgada (0,9797 kg.m/cm) (con muesca). Un homopo-  
10 límero de poli(cloruro de vinilo) de control, preparado en  
ausencia de caucho, da lugar a una resistencia al impacto  
Izod de 0,8 pies-libra/pulgada (0,0435 kg.m/cm) (con muesca)  
y a una temperatura de deformación térmica de 65°C.

15 Se ha encontrado que el poli(cloruro de vinilo)  
(PVC) injertado en la poliolefina es insoluble en dimetil-  
formamida (DMF) mientras que el PVC no injertado es bastante  
soluble en el mismo disolvente. Por otra parte, la poliole-  
fina, como el EPDM o el EPR, es insoluble en dimetilformami-  
da pero soluble en hidrocarburos como n-heptano. Como el  
20 producto es completamente soluble en tetrahidrofurano (THF)  
no contiene ninguna fracción de gel. Por lo tanto, se utili-  
za una mezcla disolvente de DMF/n-heptano para separar el  
producto de reacción. Sacudiendo el producto de reacción en  
la mezcla disolvente citada a 60°C durante varias horas, el  
25 PVC libre se disuelve en la DMF y la poliolefina libre se  
disuelve en la capa de n-heptano mientras que el PVC injer-  
tado en poliolefina permanece en medio de las dos capas. La  
capa inferior de solución en DMF se separa para recuperar el  
PVC libre y la capa superior de solución en n-heptano se se-  
30 para para recuperar la poliolefina. La capa central que con-

414542



SEP. 1976

1 tiene el PVC injertado en la poliolefina se sacude de nuevo  
con una mezcla limpia de DMF/n-heptano para separar cantida-  
des traza de PVC libre y poliolefina. Este fraccionamiento  
se repite varias veces y cada fracción se recupera después  
5 de destilar el disolvente. La composición de las fracciones  
se determina por análisis del cloro, carbono e hidrógeno.

De acuerdo con este fraccionamiento, el producto del  
Ejemplo 3 contiene 89,5 % de PVC libre (soluble en DMF),  
2,5 % de EPDM libre (soluble en n-heptano) y 8 % del copolí-  
10 mero injertado PVC-EPDM (56 % de PVC y 44 % de EPDM).

#### EJEMPLO 11

Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro  
de vinilo) polimerizado en masa por el procedimiento de la  
invención, utilizando las mismas proporciones de ingredientes  
15 que en el Ejemplo 3 pero empleando 9,7 % del terpolímero de  
etileno-propileno-etilidennorborneno con un peso molecular  
medio ponderal de 160.000. Se obtiene una conversión del  
57 % con un 10,5 % de EPDM contenido en el producto. La tem-  
peratura de deformación térmica es de 62,6°C. La resistencia  
20 al impacto, medida por el método Izod, es de 17,5 pies-libra/  
pulgada (0,9524 kg.m/cm).

#### EJEMPLO 12

Un cloruro de vinilo se polimeriza en masa con obje-  
to de injertar cloruro de vinilo sobre un caucho de etileno-  
propileno modificado con dieno que contiene  $3 \pm 0,5$  % de  
25 1,4-hexadieno y tiene un peso molecular de 204.000, median-  
te el siguiente procedimiento: en un autoclave se introducen  
200 ml de cloruro de vinilo junto con 2 g del polímero de  
etileno-propileno modificado con dieno, como se describe en  
30 el Ejemplo 1. El contenido del autoclave se calienta a 40°C

414542<sup>47</sup> -



1      bajo una presión de 5 atmósferas para disolver el caucho  
modificado de etileno-propileno-dieno en el cloruro de vini-  
lo monómero. Después el contenido del autoclave se enfría a  
6°C y la presión se reduce a 1-0,5 atmósferas, añadiendo  
5      300 ml adicionales de cloruro de vinilo junto con 0,15 ml  
de solución al 29 % de peróxido de acetilciclohexanosulfo-  
nilo en ftalato de dimetilo y 0,06 ml de una solución al  
40 % de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo en esencia mi-  
neral. La temperatura se eleva lentamente hasta 60°C duran-  
10     te un periodo de 1 hora y se mantiene en este valor durante  
un periodo de 3 horas, mientras se agita utilizando un agi-  
tador de gran velocidad que gira a 450 rpm. Después la mues-  
tra se enfría a 35°C y el polímero obtenido se lava con he-  
xano normal y se seca a 50°C en una estufa de vacío. Se ob-  
15     tiene un tamaño medio de partícula inferior a 10 micras, de-  
terminado por análisis fotomicroscópico del producto polimé-  
rico pulverulento. El producto se obtiene con un rendimiento  
del 37 %.

#### EJEMPLO 13

20             En un autoclave de vidrio de 1 litro de capacidad,  
provisto de agitador magnético con una paleta agitadora de  
tipo espiral y un par termoeléctrico, se introducen 20 g  
de caucho de etileno-propileno conteniendo 55 % de etileno,  
con un peso molecular medio ponderal de 76.700 y 270 g de  
25     cloruro de vinilo monómero. Para expulsar el aire del reac-  
tor se evacúan alrededor de 20 g de cloruro de vinilo. La  
presión del reactor se ajusta a 2,5 atmósferas por introduc-  
ción de nitrógeno gaseoso. El reactor se calienta a 60°C  
mientras se agita y el caucho se disuelve en un periodo de  
30     media hora. La solución de caucho se enfría a 25°C y después

414542



1 se introducen en el reactor 250 g adicionales de cloruro de  
vinilo junto con 0,03 ml de "Lupersol 228P" y 0,3 g de una  
solución al 75 % de peroxipivalato de terc-butilo en esen-  
5 cia mineral, vendida bajo el nombre comercial de "Luper-  
sol 11". Se evacúan 20 g de cloruro de vinilo para expulsar  
el aire y la presión se ajusta a 2,5 atmósferas por introduc-  
ción de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 65°C  
con agitación. La reacción se lleva a cabo a 65°C y una pre-  
10 sión relativa de 143 psi (10,0 kg/cm<sup>2</sup>) durante 5 horas mien-  
tras se agita a 450 rpm.

Al final del periodo de reacción, la mezcla reaccio-  
nante se enfría a la temperatura ambiente, se elimina la  
presión y después se introducen 300 ml de metanol conteniendo  
0,5 g de di-terc-butil-p-cresol. Después de agitar durante  
15 minutos, se abre el reactor. Se filtra la mezcla de reac-  
ción y el producto de reacción blanco pulverulento se seca  
a vacío durante la noche a 50°C. El producto de reacción no  
contiene incrustaciones de resina. Pesa 300 g, lo que sig-  
nifica un rendimiento del 60 %. El análisis de cloro indica  
20 un 6,7 % de caucho de etileno-propileno.

El producto de reacción se fracciona en una mezcla  
disolvente de dimetilformamida/n-heptano como en el Ejem-  
plo 3 y se encuentra un 89,9 % de porción soluble en DMF  
(PVC libre), un 3,5 % de porción soluble en n-heptano (cau-  
25 cho libre) y un 6,6 % de PVC injertado en caucho conteni-  
do 53 % de esqueleto de PVC.

#### EJEMPLO 15

Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro  
de vinilo) polimerizado en masa por el mismo procedimiento  
30 y con las mismas proporciones de ingredientes que en el

4145<sup>49</sup>42



1 Ejemplo 6, a excepción de que se emplea un caucho de etileno-propileno con un peso molecular medio ponderal de 158.000.

5 Se obtiene un polímero pulverulento que no contiene incrustaciones de resina con un rendimiento del 65 % y un contenido en caucho del 6,1 % en el producto final, determinado por análisis de cloro. El producto de reacción se fracciona en una mezcla disolvente de DMF/n-heptano como en el Ejemplo 3 y se observa que contiene 89,5 % de una porción soluble de DMF como PVC libre, 3,4 % de porción soluble en n-heptano como caucho libre y 7,1 % del PVC injertado en caucho conteniendo 62 % de esqueleto de PVC.

EJEMPLO 16

15 Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa por el mismo procedimiento y con las mismas proporciones de ingredientes que en el Ejemplo 6, a excepción de que el caucho de etileno-propileno es sustituido por 25 g de un terpolímero modificado de etileno-propileno-1,4-hexadieno conteniendo  $3 \pm 0,5$  % de dieno, con un peso molecular medio ponderal de 131.000. La reacción se lleva a cabo a 75°C durante 5 horas.

20 Se obtiene un polímero pulverulento que no contiene incrustaciones de resina, con un rendimiento del 56 % y con un contenido en caucho en el producto final del 9,0 %, determinado por análisis del cloro. El producto de reacción se fracciona con DMF/n-heptano como en el Ejemplo 3 y se encuentra un 86 % de porción soluble en DMF como PVC libre, 4 % de porción soluble en n-heptano como caucho EPDM libre y 10 % de PVC injertado en EPDM, conteniendo 50 % de esqueleto de PVC.

30

414542



1

EJEMPLO 17

5

Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa por el mismo procedimiento y con las mismas proporciones de ingredientes que en el Ejemplo 6, a excepción de que se emplean 25 g de caucho de etileno-propileno en lugar de 20 g. La reacción se lleva a cabo a 75°C durante 5 horas.

10

Se obtiene un polímero pulverulento que no contiene incrustaciones de resina con un rendimiento del 57 %, y con un contenido en caucho del 8,6 %, determinado por el análisis del cloro.

EJEMPLO 18

15

Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa por el mismo procedimiento y con las mismas proporciones de ingredientes que en el Ejemplo 7, a excepción de que se utilizan 25 g de caucho de etileno-propileno en lugar de 20 g. La reacción se lleva a cabo a 75°C durante 5 horas.

20

Se obtiene un polímero pulverulento que no contiene incrustaciones de resina con un rendimiento del 60 % y un contenido en caucho del 8,1 %, determinado por análisis del cloro.

EJEMPLO 19

25

Se prepara un polímero de injerto de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa por el mismo procedimiento y con las mismas proporciones de ingredientes que en el Ejemplo 8, a excepción de que el polímero EPDM utilizado es un terpolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno con un peso molecular medio ponderal de 71.700 y conteniendo 3 ± 0,5 % de norborneno. Se utilizan 0,2 g adicionales de

30

414542



1 peróxido de lauroilo como tercer catalizador de radical li-  
bre.

5 Se obtiene un polímero pulverulento que no contiene  
incrustaciones de resina con un rendimiento del 66 % y con  
un contenido en EPDM del 7,4 %, determinado por análisis del  
cloro.

EJEMPLO 20

10 Se prepara un copolímero de injerto de poli(cloruro  
de vinilo) polimerizado en masa por el mismo procedimiento  
y con las mismas proporciones de ingredientes que en el  
Ejemplo 8, a excepción de que el EPDM se sustituye por una  
cantidad igual de polipropileno amorfo de peso molecular  
medio ponderal 31.900, vendido bajo el nombre comercial de  
"Eastbond M-5W".

15 Se obtiene un polímero pulverulento fino que no con-  
tiene incrustaciones de resina con un rendimiento del 54 %  
y con un contenido en polímero del esqueleto del 8,6 %, de-  
terminado por análisis del cloro.

EJEMPLO 21

20 Un cloruro de vinilo se copolimeriza por injerto em-  
pleando el mismo procedimiento y las mismas proporciones de  
ingredientes que en el Ejemplo 5, a excepción de que el po-  
límero empleado en el Ejemplo 5 se sustituye por 4 % de  
un copolímero de buteno-1-etileno conteniendo 5 % de etile-  
no. Además de la misma proporción de catalizadores de radi-  
cal libre utilizada en el Ejemplo 5, se emplean también  
25 0,5 g de 2,2'-azo-bi-(2,4-dimetilvaleronitrilo). Después de  
un periodo de reacción de 3 horas, se obtiene un rendimien-  
to del 50,5 %. La temperatura de transición vítrea es de  
30 76°C.

414542



1

EJEMPLO 22

5

10

Se prepara un copolímero de injerto polimerizado en masa de cloruro de vinilo y un polímero de polietileno clorado vendido bajo el nombre comercial de "Tyrin", siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6. El polímero no es completamente soluble en cloruro de vinilo pero se hincha en alto grado. El polímero hinchado forma una dispersión fina con el poli(cloruro de vinilo) recién formado. El copolímero de injerto se obtiene con una conversión del 63 % después de polimerizar durante 5 horas a 65°C. En el producto se obtiene un 6,7 % del polímero de polietileno clorado.

15

EJEMPLO 23

Se disuelve en tetrahidrofurano 1 g de cada una de las resinas obtenidas en los Ejemplos 6 a 14 y varios homopolímeros de PVC y la solución se lleva a 100 ml. La viscosidad relativa de cada solución se mide a 25°C.

20

25

Se mezclan 100 partes de cada una de las resinas obtenidas en los Ejemplos 6 a 14 y varios homopolímeros de PVC con 2 partes de un estabilizante de estaño vendido bajo el nombre comercial de "Thermolite T-31" y se mide la viscosidad en estado fundido en equilibrio utilizando el aparato Brabender Plasticorder antes citado. Como el trabajo necesario para transformar el producto aumenta a medida que aumenta el peso molecular del mismo, los pares de torsión de equilibrio deben ser comparados entre sí basándose en la viscosidad relativa que es una medida del peso molecular.

30

Se mezclan 100 partes de cada una de las resinas obtenidas en los Ejemplos 6 a 14 y varios homopolímeros de PVC con 2 partes de un estabilizante de estaño vendido

- 53 -  
414542



1        bajo el nombre comercial de "Thermolite T-31" y se moldea  
a 400°F (204°C) para obtener una lámina de resina de 1/8"  
5        (3,17 mm) de espesor. Utilizando esta lámina de resina, se  
mide la resistencia al impacto mediante el dardo en caída  
libre.

En la siguiente Tabla I se encuentran la viscosidad  
relativa, el par de torsión de equilibrio y la resistencia  
al impacto de un dardo en caída libre comparados con los  
valores para los homopolímeros de cloruro de vinilo. Se  
10        demuestra claramente que el PVC injertado obtenido en esta  
invención presenta una gran mejora en la resistencia al im-  
pacto y en la viscosidad en estado fundido (transformabili-  
dad) sobre el homopolímero de cloruro de vinilo. Por ejem-  
plo, el producto del Ejemplo 8 puede ser comparado con el  
15        homopolímero de cloruro de vinilo de viscosidad relativa  
2,11 ó 1,94. La resistencia al impacto del producto es au-  
mentada en más de diez veces y la viscosidad en estado fun-  
dido es disminuída en un 38 % o un 10 %, respectivamente.

20

25

30

414542

414542

16 SEP 1968



- 24 -

Tabla I

Producto del Ejemplo	Polímero del esqueleto, %	Viscosidad relativa en solución	Viscosidad en estado fundido. Par de equi libro, m-g	R. impacto, dardo en caída libre f.lb (kg.m)
6	EPR 6,7	2,08	1280	4,0 (0,5530)
7	EPR 6,1	2,19	1595	>14 (1,9356)
8	EPDM 8,0	2,00	935	>14 (1,9356)
9	EPR 6,8	1,84	800	8,3 (1,1475)
10	EPR 8,5	1,93	846	>14 (1,9356)
11	EPDM 7,4	2,02	821	6,0 (0,8295)
12	PF 9,0	1,72	325	-
14	OPE 6,7	2,25	1405	-
Homopolímero de cloruro de vinilo				
A	-	1,87	860	1,3 (0,1797)
B	-	1,94	1045	1,3 (0,1797)
C	-	2,11	1518	1,2 (0,1659)
D	-	2,48	1700	0,8 (0,1106)

1

5

10

15

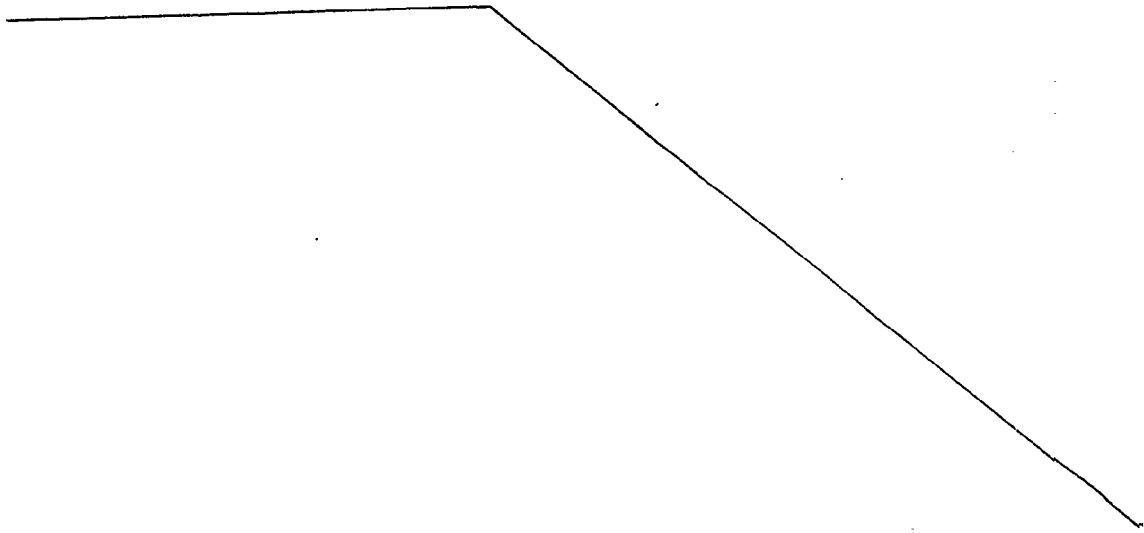
20

25

30

# 414542

TABLE I

	Producto del Ejemplo	Polímero del esqueleto, %	Viscosidad relativa en solución	Viscosidad fundido. 1 libra
1				
	6	EPR 6,7	2,08	1
5	7	EPR 6,1	2,19	1
	8	EPDM 9,0	2,00	
	9	EPR 8,8	1,84	
	10	EPR 8,5	1,93	
	11	EPDM 7,4	2,02	
10	12	PP 9,0	1,72	
	14	CPE 6,7	2,25	1
	<u>Homopolímero de cloruro de vinilo</u>			
	A	-	1,87	
15	B	-	1,94	
	C	-	2,11	
	D	-	2,48	
20				
25				
30				

414542

16 SEP 1978

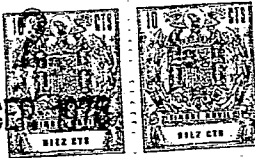


TABLE I

<u>relativa</u> <u>ción</u>	<u>Viscosidad en estado</u> <u>fundido. Par de equi</u> <u>librio, m-g</u>	<u>R. impacto, dardo en</u> <u>caída libre</u> <u>ft.lb (kg.m)</u>	
3	1280	4,0	(0,5530)
9	1595	>14	(1,9356)
0	935	>14	(1,9356)
4	800	8,3	(1,1475)
3	846	>14	(1,9356)
2	821	6,0	(0,8295)
2	325	-	
25	1405	-	
37	860	1,3	(0,1797)
94	1045	1,3	(0,1797)
11	1518	1,2	(0,1659)
48	1700	0,8	(0,1106)



414542

1 Pueden introducirse varias modificaciones en la invención sin apartarse de su espíritu y alcance. Por lo tanto la descripción anterior está destinada a ilustrar la invención pero no a limitarla.

5 EJEMPLO 24 - Control

En un reactor de primera etapa de tipo vertical, con una capacidad de 2,5 galones (9,5 litros) y construido en acero inoxidable, provisto de un agitador del tipo de turbina radial, se introducen 0,77 ml de una solución al 20 % de peróxido de acrilociclohexanosulfonilo en ftalato de dimetilo, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 228P" por la Lucidol Division de la Pennwalt Company y 2,5 ml de una solución al 40 % de peroxidocarbonato de di-2-etilhexilo en esencia mineral, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 223M" por la Lucidol Division de la Pennwalt Company. Se agregan al reactor 13,0 libras (5897 g) de cloruro de vinilo a una temperatura de 20°C y se evacúan a la atmósfera 1,5 libras (680 g) del cloruro de vinilo monómero para expulsar el aire del reactor. Se eleva lentamente la temperatura de la mezcla contenida en el reactor, agitando con un agitador del tipo de turbina radial, a una velocidad de 2000 revoluciones por minuto, hasta una temperatura de 67°C durante un periodo de 1 hora y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de 15 minutos a una presión de reacción de 157 psi (11,7 kg/cm<sup>2</sup>).

Después la mezcla se transfiere a una vasija de reacción de acero inoxidable de 5 galones (18,9 litros) de capacidad, conteniendo 3,9 ml de "Lupersol 228P", 6,3 ml de "Lupersol 223M" y 7,5 libras (3402 g) de cloruro de vinilo. Se evacúan 1,5 libras (680 g) de cloruro de vinilo para ex-

414542



1 pulsar el aire del reactor. La mezcla se calienta a 50°C y  
la presión se eleva a 105 psi (7,4 kg/cm<sup>2</sup>). Estas condicio-  
nes se mantienen durante un periodo de 5 horas. El monómero  
que no ha reaccionado se expulsa y se recoge en un circuito  
5 de condensación que incorpora un filtro con objeto de separar cualquier partícula de polímero arrastrada. Las trazas finales de monómero residual absorbido por las partículas de polímero son eliminadas colocando el polimerizador bajo vacío dos veces sucesivas y cambiando a atmósfera de nitrógeno entre ambas veces. Toda la composición polimérica se  
10 pasa después a través de un equipo de tamizado. De esta forma se obtiene un polímero pulverulento con un rendimiento del 63 % en peso, calculado sobre el peso del monómero disponible para la polimerización. El polímero tiene un tamaño  
15 medio de partícula de 105 micras. La viscosidad relativa de una solución al 1 % de este polímero en ciclohexanona es de 2,56.

#### EJEMPLO 25

20 En un reactor de primera etapa de tipo vertical, construido en acero inoxidable y con una capacidad de 2,5 galones (9,5 litros), provisto de un agitador del tipo de turbina radial, se introducen 10,0 g de un copolímero de estireno-butadieno, siendo la proporción de estireno a butadieno de 25:75, 1,2 ml de una solución al 29 % de peróxido  
25 de acetilciclohexano-sulfonilo en ftalato de dimetilo, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 228P" por la Lucidol Division de la Pennwalt Company y 3,7 ml de una solución al 40 % de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo en  
30 esencia mineral, vendida bajo el nombre comercial de "Lupersol 223M" por la Lucidol Division de la Pennwalt Company.

414542

- 57 -



SEP. 19/6

1 Se añaden al reactor 13,0 libras (5897 g) de cloruro de vi-  
nilo a una temperatura de 20°C y se evacúan a la atmósfera  
5 1,5 libras (680 g) del cloruro de vinilo monómero para ex-  
pulsar el aire del reactor. Se eleva lentamente la tempera-  
tura de la mezcla del reactor mientras se agita utilizando  
un agitador del tipo de turbina radial a una velocidad de  
2000 revoluciones por minuto, hasta una temperatura de 67°C  
durante un periodo de 1 hora y se mantiene a esta temperatu-  
ra durante un periodo de 25 minutos a una presión de reac-  
10 ción de 167 psi (11,7 kg/cm<sup>2</sup>).

Después la mezcla se transfiere a una vasija de  
reacción de acero inoxidable, de 5 galones (18,9 litros),  
conteniendo 3,9 ml de "Lupersol 228P", 6,3 ml de "Lupersol  
223M" y 7,5 libras (3402 g) de cloruro de vinilo. Se eva-  
15 cúan 1,5 libras (680 g) de cloruro de vinilo para expulsar  
el aire del reactor. La mezcla se calienta a 50°C y la pre-  
sión se eleva a 105 psi (7,4 kg/cm<sup>2</sup>). Estas condiciones se  
mantienen durante un periodo de 4,5 horas y después la mez-  
cla se calienta para obtener una presión relativa de 170 psi  
20 (11,9 kg/cm<sup>2</sup>) a lo largo de un periodo de 1,0 horas. El mo-  
nómero que no ha reaccionado se expulsa y se recoge en un  
circuito de condensación, que incorpora un filtro para sepa-  
rar cualquier partícula de polímero arrastrada. Las trazas  
25 finales de monómero residual absorbido por las partículas  
de polímero son eliminadas colocando el polimerizador bajo  
vacío dos veces sucesivas y cambiando a atmósfera de nitró-  
geno entre ambas veces. Toda la composición polimérica se  
pasa después a través de un equipo de tamizado. De esta for-  
ma se obtiene un polímero pulverulento con un rendimiento  
30 del 88 % en peso, calculado sobre el peso del monómero dis-

414542



1 ponible para la polimerización. El producto así obtenido con-  
tiene algo de copolímero de injerto de cloruro de vinilo y  
copolímero de estireno-butadieno. El polímero tiene un tama-  
ño medio de partícula de 31 micras. La viscosidad relativa  
5 de una solución al 1 % de este polímero en ciclohexanona es  
de 2,10.

Pueden introducirse varias modificaciones en la in-  
vención sin apartarse del espíritu de la misma. Por lo tan-  
to, la descripción anterior está destinada a ilustrar la  
10 invención pero no a limitarla.

EJEMPLO 26 - Control

En un reactor de primera etapa de tipo vertical,  
construido en acero inoxidable y con una capacidad de 2,5  
galones (9,5 litros), provisto de un agitador del tipo de  
15 turbina radial, se introducen 5,2 g de sílice vaporizada  
tratada con diclorodimetilsilano, 5,0 g de Triton X-100,  
2,0 g de una solución al 29 % de peróxido de acetilciclohe-  
xanosulfonilo en ftalato de dimetilo, vendida bajo el nombre  
comercial de "Lupersol 228P" por la Lucidol Division de la  
20 Pennwalt Company y 1,0 g de una solución al 40 % de peroxi-  
dicarbonato de di-2-etilhexilo en esencia mineral, vendida  
bajo el nombre comercial de "Lupersol 223M" por la Lucidol  
Division de la Pennwalt Company. Se añaden al reactor 11,0  
libras (4990 g) de cloruro de vinilo a una temperatura de  
25 20°C y se evacúan a la atmósfera 1,0 libras (454 g) del clo-  
ruro de vinilo monómero para expulsar el aire del reactor.  
La temperatura de la mezcla del reactor se eleva lentamente  
mientras se agita utilizando un agitador del tipo de turbina  
radial, a una velocidad de 2000 revoluciones por minuto,

30

414542

- 59 -



1975

1 hasta una temperatura de 67°C a lo largo de un periodo de  
1 hora y se mantiene a esta temperatura durante un periodo  
de 15 minutos a una presión de reacción de 160 psi (11,7  
kg/cm<sup>2</sup>).

5 Después la mezcla se transfiere a una vasija de  
reacción de acero inoxidable, de 5 galones (18,9 litros),  
que contiene 2,2 g de "Lupersol 223M", 3,0 g de peróxido  
de lauroilo y 7 libras (3175 g) de cloruro de vinilo. Se  
evacúan 1,5 libras (680 g) de cloruro de vinilo para expul-  
10 sar el aire del reactor. La mezcla se calienta a 50°C y la  
presión se eleva hasta 105 psi (7,4 kg/cm<sup>2</sup>). Estas condicio-  
nes se mantienen durante un periodo de 4,5 horas. Después  
la mezcla se calienta y se mantiene durante 2 horas una pre-  
sión de 170 psi (11,9 kg/cm<sup>2</sup>). El monómero que no ha reaccio-  
15 nado se expulsa y se recoge en un circuito de condensación  
que incorpora un filtro con objeto de separar cualquier par-  
tícula de polímero arrastrada. Las trazas finales de monó-  
mero residual absorbido por las partículas de polímero son  
eliminadas colocando el polimerizador bajo vacío dos veces  
20 sucesivas y cambiando a 1 atmósfera de nitrógeno entre am-  
bas veces. Toda la composición polimérica se pasa después  
a través de un equipo de tamizado. De esta forma se obtiene  
un polímero pulverulento con un rendimiento de 13 libras  
25 (5897 g) de polímero. El polímero tiene un tamaño medio de  
partícula de 48 micras, indicado por medidas en un aparato  
Coulter Counter.

#### EJEMPLO 27

30 Se prepara un homopolímero de poli(cloruro de vini-  
lo) polimerizado en masa por el procedimiento de esta in-  
vención, utilizando las mismas proporciones de ingredien-



414542

1 del Ejemplo 1, pero se añaden 10,0 libras (4536 g) de monóme-  
 ro desgasificado al cabo de 4,5 horas de polimerización en  
 la segunda etapa y la polimerización se prosigue durante  
 4 horas más. De esta forma se obtiene un polímero pulveru-  
 5 lento con un rendimiento de 20 libras (9072 g). El polímero  
 tiene un tamaño medio de partícula de 51 micras, indicado  
 por medidas en un aparato Coulter Counter.

Utilizando las resinas obtenidas en los Ejemplos 1 y  
 2 anteriores, se preparan unos plastisoles con la siguiente  
 10 formulación: 70 partes de un homopolímero de poli(cloruro de  
 vinilo) polimerizado en emulsión, vendido bajo el nombre co-  
 mercial de "Geon 121" por B.F. Goodrich Chemical Company,  
 30 partes de una resina de poli(cloruro de vinilo) polime-  
 rizada en masa producida en los Ejemplos anteriores y 60 par-  
 15 tes de ftalato de dioctilo. Los plastisoles se preparan en  
 la forma habitual combinando los ingredientes, mezclando has-  
 ta obtener una masa uniforme con un agitador a gran veloci-  
 dad y desaireando para separar el aire atrapado. La viscosi-  
 dad se determina utilizando un viscosímetro Brookfield, Mo-  
 20 delo LVT, manteniendo el plastisol a una temperatura de  
 $25 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ . Se utiliza un husillo del nº 3 y se obtienen los  
 siguientes valores de la viscosidad después de envejecer el  
 plastisol durante 2 horas:

25	Plastisol preparado utilizando la resina del	Viscosidad Brookfield (centipoises)
	Ejemplo 24	5350
	Ejemplo 25	3700

EJEMPLO 28

30 En un autoclave de vidrio de 1 litro, provisto de  
 una paleta de agitación espiral, se introducen 180 g de po-

414542



1 límero de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa. El  
reactor se evacúa hasta una presión de 0,05 mm de mercurio y  
después se presuriza a 100 psig (7,0 kg/cm<sup>2</sup> relativos) con  
5 nítrógeno. Se repite este proceso y después se añaden 0,5 ml  
de una solución al 21 % de peróxido de acetilciclohexano-  
sulfonilo en esencia mineral. El reactor se evacúa y enfría  
a 5-10°C, se añaden 345 g de cloruro de vinilo y se evacúan  
30 g. La camisa del reactor se calienta con agua a 80° y la  
10 suspensión se calienta a una temperatura de 72°C dentro del  
reactor. Transcurrido un periodo de 2 horas a esta tempera-  
tura, el reactor se enfría a 30°C y el cloruro de vinilo  
se destila del reactor durante un periodo de 2 horas. Se ob-  
tiene un rendimiento de 310 g de polímero después de secar  
a 50°C durante 16 horas.

15                   Examinando el cloruro de vinilo en un microscopio  
óptico se observa un tamaño medio de partícula de unas 56  
micras. El polímero inicial polimerizado en masa tiene un  
tamaño de partícula medio de 49 micras. Para evaluar las  
propiedades de absorción de plastificante, se prepara un  
20 plastisol corriente con 70 partes de poli(cloruro de vinilo)  
polimerizado en emulsión, vendido bajo el nombre comercial  
de "Geon 121" por la B.F. Goodrich Chemical Company, 30 par-  
tes del polímero post-polimerizado sometido a evaluación y  
60 partes de ftalato de di-isooctilo. Un plastisol preparado  
25 utilizando el polímero de poli(cloruro de vinilo) inicial  
polimerizado en masa presenta una viscosidad de 4350 centi-  
poises, medida en un viscosímetro Brookfield LVT, husillo  
nº 3, velocidad 12 rpm, a 25°C y después de un tiempo de en-  
vejecimiento de 2 horas. Un plastisol similar preparado uti-  
30 lizando el producto del procedimiento de post-polimerización

414542<sup>62</sup> --



1 de esta invención presenta una viscosidad de 2805 centipoi-  
ses.

EJEMPLO 29 - Control

5 Se prepara un cloruro de vinilo polimerizado en masa  
en dos etapas, utilizando un reactor de acero inoxidable de  
1 litro, agregando una mezcla de 0,10 ml de peróxido de ace-  
tilciclohexanosulfonilo en forma de solución al 29 % en ftalato  
de dimetilo y 0,25 ml de peroxidicarbonato de di-2-etil-  
hexilo en forma de solución al 40 % en esencia mineral. El  
10 reactor es alternativamente evacuado y presurizado con ni-  
trógeno hasta una presión relativa de 150 psi (10,5 kg/cm<sup>2</sup>).  
El reactor se carga con 500 g de cloruro de vinilo monómero  
y la polimerización se efectúa durante 20 minutos a 70°C.  
Después el contenido del reactor se transfiere a un reactor  
15 tubular que contiene 250 g de cloruro de vinilo, 0,20 ml de  
peróxido de acetilciclohexanosulfonilo como solución al 29 %  
en ftalato de dimetilo y 0,5 ml de peroxidicarbonato de di-  
2-etilhexilo en forma de solución al 40 % en esencia mineral.  
La polimerización en este reactor de segunda etapa se efec-  
20 túa durante 5 horas a 65°C. El polímero se aísla después  
evacuando el exceso de cloruro de vinilo y se obtiene en  
forma de polímero seco.

EJEMPLOS 30-31

25 En la siguiente Tabla II se encuentran los diversos  
monómeros que se agregan durante una reacción de polimeriza-  
ción en masa de cloruro de vinilo, en segunda etapa, utili-  
zando los mismos ingredientes, proporciones y condiciones  
de reacción del Ejemplo 4, a excepción de que 2 horas después  
de iniciarse la segunda etapa de polimerización, se agrega  
30 un monómero a la mezcla de polimerización introduciendo el

414542 - 63-



1 monómero en una bomba de acero presurizada con nitrógeno a  
200 psig (14,1 kg/cm<sup>2</sup> relativos). En el momento de la adición,  
se abren dos válvulas que conectan la bomba presurizada y el reactor para completar la adición.

5

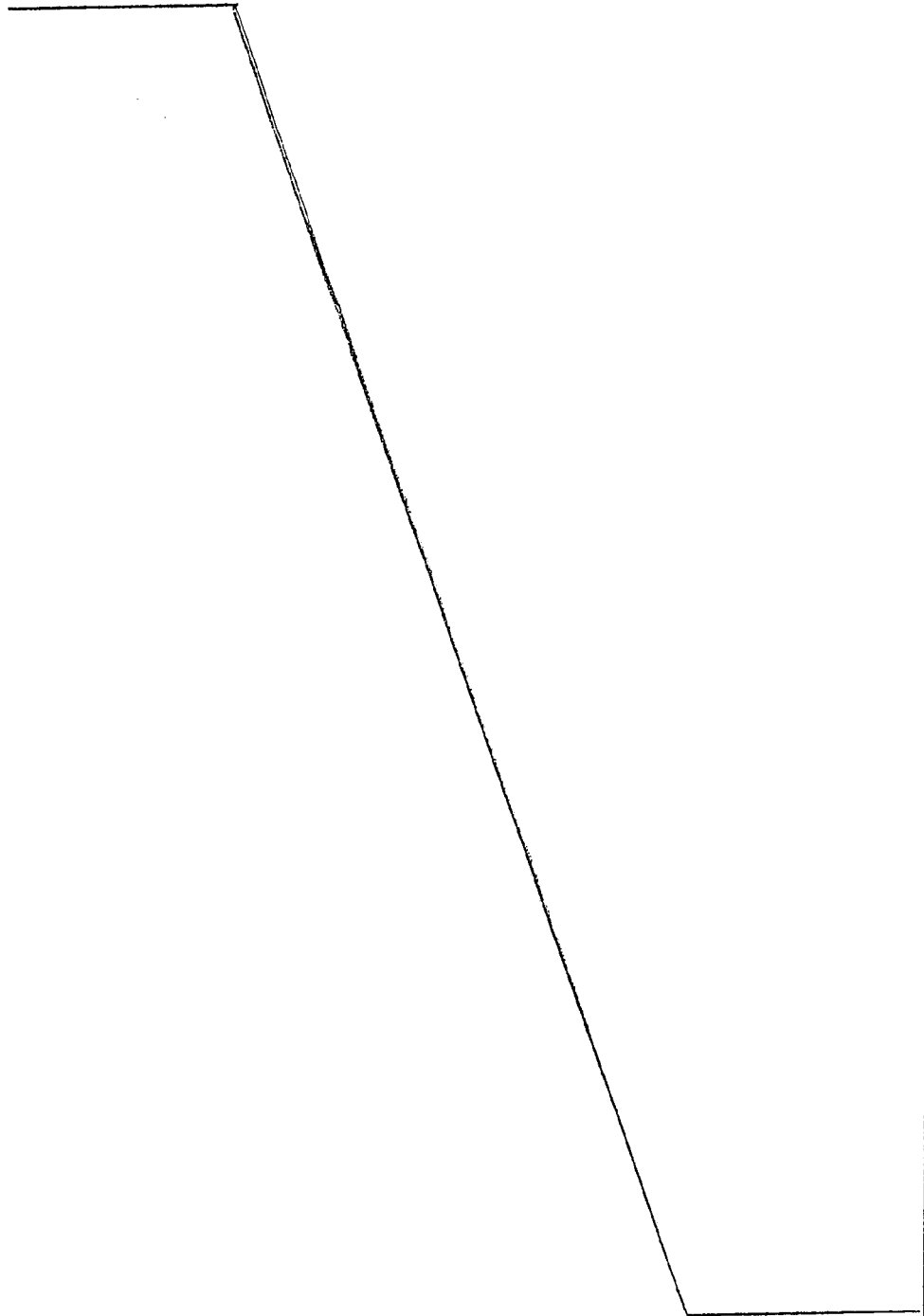
10

15

20

25

30



414542

-64 -

414542

16



TABLA II

Ej. n°	Monómero, % (sobre el clo- ruro de vinil lo cargado)	Rendi- miento %	Peso mo- lecular medio ponde- ral	Densi- dad apa- rente, (g/ml)	Tempe- ratura de tran- sición vítreo OC	Viscosidad en estado fundido <sup>1</sup> (0,2 x 2,0 pul- gadas/min.) (5,1 y 50,8mm/ minuto)	Viscosidad del plastisol <sup>2</sup> (Viscosímetro Brookfield IVT, husillo n° 3, 12 rpm, 25°C)
						Después de 2 horas	Después de 4 horas
29	ninguno	70	83.200	0,46	73	8,65 x 10 <sup>-4</sup> 1,9 x 10 <sup>-4</sup>	6500 7700
30	2 acrilato de metilo	70,2	84.800	0,53	65	8,04 x 10 <sup>-4</sup> 1,89 x 10 <sup>-4</sup>	5200 6200
31	3,6 acrilato de metilo	71,4	95.600	0,66	-	7,45 x 10 <sup>-4</sup> 1,68 x 10 <sup>-4</sup>	3300 3800

<sup>1</sup> Viscosidad en estado fundido evaluada sobre el polímero conteniendo 2 % de S, S-bi-isoocetilmercaptoacetato de dibutilestaño, vendido bajo el nombre comercial de "M. & T-31", por la M & T Chemicals, Inc. Company, utilizando un reómetro Instron colocado a 200°C.

<sup>2</sup> Viscosidad del plastisol calculada sobre un plastisol normal conteniendo 70 partes de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en emulsión, 60 partes de ftalato de di-isoocetilo y 30 partes del polímero a evaluar.

414542

1

TABLA II

5

<u>Ej. nº</u>	<u>Monómero, % (sobre el clo- ruro de vini- lo cargado)</u>	<u>Monó- mero adicio- nal</u>	<u>Rendi- miento %</u>	<u>Peso mo- lecular medio ponde- ral</u>	<u>Densi- dad apa- rente, (g/ml)</u>	<u>Tempe- ratura de tran- sición vítrea °C</u>	<u>Vis- est (C, gad (5, 1,6</u>
29	ninguno	ninguno	70	83.200	0,46	73	8,6 1,9
30	2	acrilato de metilo	70,2	84,800	0,53	65	8,0 1,8
31	3,6	acrilato de metilo	71,4	95.600	0,66	-	7,4 1,6

10

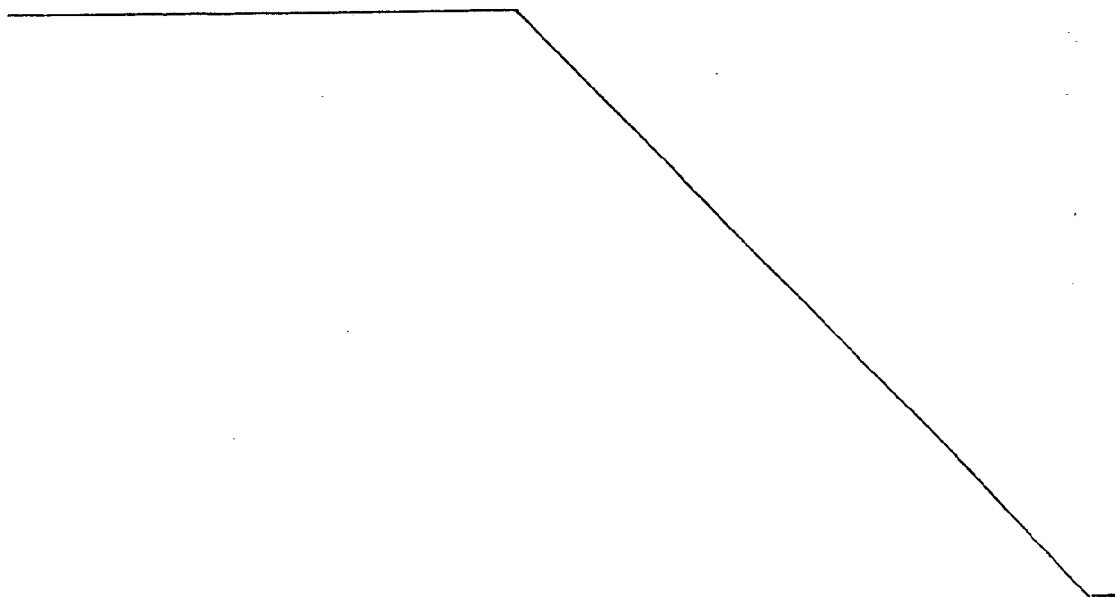
15

- 1 Viscosidad en estado fundido evaluada sobre el polímero conteniendo dibutylestano, vendido bajo el nombre comercial de "M. & T-31" utilizando un reómetro Instron colocado a 200°C.
- 2 Viscosidad del plastisol calculada sobre un plastisol normal (conteniendo nitro) polimerizado en emulsión, 60 partes de ftalato de di-isooct

20

25

30



414542

16 SEP 1966

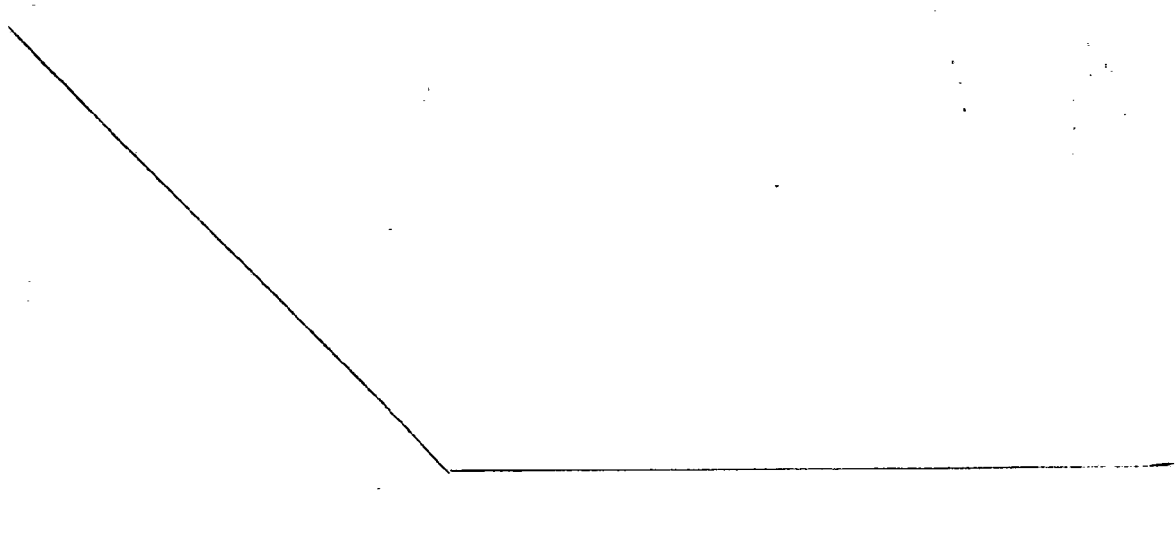


TABLA II

Peso molecular medio ponderal	Densidad aparente, (g/ml)	Temperatura de transición vítrea °C	Viscosidad en estado fundido <sup>1</sup> (0,2 y 2,0 pulgadas/min.) (5,1 y 50,8 mm/minuto)	Viscosidad del plastisol <sup>2</sup> (Viscosímetro Brookfield LVT, husillo nº 3, 12 rpm, 25°C)	
				Después de 2 horas	Después de 4 horas
3.200	0,46	73	8,65 x 10 <sup>-4</sup> 1,9 x 10 <sup>-4</sup>	6500	7700
4.800	0,53	65	8,04 x 10 <sup>-4</sup> 1,89 x 10 <sup>-4</sup>	5200	6200
5.600	0,66	-	7,45 x 10 <sup>-4</sup> 1,68 x 10 <sup>-4</sup>	3300	3800

sobre el polímero conteniendo 2 % de S,S'-bi-isooctilmercaptoacetato comercial de "M. & T-31", por la M & T Chemicals, Inc. Company, a 200°C.

sobre un plastisol normal conteniendo 70 partes de poli(cloruro de vinilo) y 30 partes del polímero a evaluar.





# 414542

1

## EJEMPLOS 32-33

5

En un autoclave de vidrio de 1 litro, provisto de una paleta agitadora espiral, se introducen 180 g de polímero de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa, preparado como en el Ejemplo 4. El reactor se evacúa hasta una presión de 0,05 mm de mercurio y después se presuriza hasta una presión relativa de 100 psi (7,0 kg/cm<sup>2</sup>) con nitrógeno. Se repite este proceso y después se añaden 0,5 ml de una solución al 21 % de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en esencia mineral. El reactor se evacúa y enfría a 5-10°C, se añaden 345 g de cloruro de vinilo y se evacúan 30 g. La camisa del reactor se calienta con agua a 80°C y la suspensión se calienta dentro del reactor a una temperatura de 72°C. Después de un periodo de 2 horas a esta temperatura el reactor se enfría a 30°C y el cloruro de vinilo que no ha reaccionado se destila del reactor durante un periodo de 2 horas. Se repite este proceso para producir un segundo lote de polímero. El grado de post-polimerización, indicado por el efecto sobre la densidad aparente de una masa poco compactada y los tiempos de flujo, está indicado en la siguiente Tabla III.

10

15

20

TABLA III

Efecto de la post-polimerización sobre la densidad aparente de una masa poco compactada y el tiempo de flujo

25

<u>Resina</u>	<u>Post-polimerización, %</u>	<u>Tamaño de partícula</u>	<u>Densidad aparente (g/cc)</u>	<u>Tiempo de flujo (seg.)</u>
Ej. 29	0	115 μ	0,52	7,2
Ej. 32	54	133 μ	0,58	5,6
Ej. 33	55	129 μ	0,59	4,2

30

414



1 Aunque esta invención ha sido descrita haciendo refe-  
rencia a ciertas realizaciones específicas, los expertos en  
la técnica observarán que son posibles muchas variaciones  
sin apartarse del espíritu y alcance de la misma.

5 En resumen, La Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la  
polimerización en masa de un haluro de vinilo monómero para  
producir un polímero de haluro de vinilo que presenta un ta-  
maño pequeño de partícula, características de transformación  
mejoradas y mayor resistencia al impacto sin ser orificio de  
las demás propiedades físicas, caracterizadas porque las me-  
15 joras consisten en polimerizar dicho monómero en presencia  
de una poliolefina.

20 2. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que di-  
cha poliolefina es soluble o parcialmente soluble en el monó-  
mero o monómeros citados y se encuentra en una proporción  
comprendida aproximadamente entre 0,05 % y 20 % del peso de  
dicho monómero o monómeros de haluro de vinilo.

3. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que la  
citada poliolefina está seleccionada entre el grupo formado  
por:

25 (1) Poliolefinas halogenadas de 2 a 8 átomos de car-  
bono en las unidades monoméricas;

(2) homopolímeros poliolefínicos de 3 a 8 átomos de  
carbono en las unidades monoméricas;

(3) copolímeros y terpolímeros poliolefínicos de 2  
a 8 átomos de carbono en las unidades monoméricas.

30 4. Mejoras según la Reivindicación 3, en las que di-

414

-67-

4414554 2



1976

1 chos terpolímeros poliolefínicos contienen un dieno como una  
de las unidades monoméricas.

5 5. Mejoras según la Reivindicación 4, en las que el  
citado dieno está seleccionado entre el grupo formado por ci-  
clopentadieno, butadieno, ciclooctadieno, y dienos no conju-  
gados con cadenas lineales o cíclicas y se encuentra en di-  
cha poliolefina en una proporción de hasta  $5 \pm 0,5$  % en peso.

10 6. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que el  
citado proceso de polimerización en masa comprende la poli-  
merización en una primera etapa, durante la cual la mezcla de  
reacción mencionada es sometida a agitación a gran velocidad  
hasta que alrededor del 3 al 15 % del peso de dicho monómero  
o monómeros se ha convertido en polímero y la polimerización  
de la mezcla de reacción resultante en una segunda etapa du-  
15 rante la cual dicha mezcla de reacción resultante es sometida  
a agitación a baja velocidad hasta que se ha completado  
la polimerización.

20 7. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que  
la citada polimerización en masa comprende la polimerización  
en una sola etapa de una mezcla de reacción que contiene un  
monómero o monómeros de haluro de vinilo en contacto con una  
poliolefina, donde dicha poliolefina es soluble o parcial-  
mente soluble en el monómero o monómeros citados y se encuen-  
tra en una proporción comprendida aproximadamente entre  
25 0,05 % y 20 % del peso de dicho monómero o monómeros de ha-  
luro de vinilo.

30 8. Mejoras según la Reivindicación 2, en las que  
dicho polímero de haluro de vinilo está formado por unidades  
monoméricas que contienen por lo menos 50 % de dicho haluro  
de vinilo monómero y hasta 50 % en peso de otra unidad mono-

414542

- 68 -



1 mérica etilénicamente insaturada, copolimerizable con aque-  
lla y donde dicha poliolefina está seleccionada entre el  
grupo formado por copolímeros de etileno-propileno, terpo-  
limeros de etileno-propileno modificados con un dieno, homo-  
5 polimeros de polipropileno, copolímeros de buteno-1-etileno  
y polimeros de polietileno clorado.

9. Mejoras según la Reivindicación 2, en el que di-  
cho polímero de haluro de vinilo es poli(cloruro de vinilo)  
y dicha poliolefina es un copolímero de etileno-propileno.

10 10. Mejoras según la Reivindicación 2, en las que  
dicho polímero de haluro de vinilo es poli(cloruro de vini-  
lo) y dicha poliolefina es un terpolímero de etileno-propi-  
leno-etilidennorborneno.

15 11. Mejoras según la Reivindicación 2, en las que  
dicho haluro de vinilo es cloruro de vinilo y dicha poliole-  
fina es un caucho de etileno-propileno modificado con dieno  
que contiene hasta  $5 \pm 0,5$  % en peso de un dieno selecciona-  
do entre el grupo formado por 1,4-hexadieno y etilidennor-  
borneno.

20 12. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 6, en  
las que la citada polimerización de dicho monómero en la  
primera etapa mencionada se efectúa en presencia de un cau-  
cho de estireno-butadieno para formar un producto poliméri-  
co de pequeño tamaño de partícula.

25 13. Mejoras según la Reivindicación 12, en las que  
dicho caucho de estireno-butadieno se encuentra en una pro-  
porción comprendida entre 0,05 y 0,5 % del peso de dicho  
monómero, aproximadamente.

30 14. Mejoras según la Reivindicación 13, en las que  
dicho caucho de estireno-butadieno tiene un peso molecular

414542

-69 -



1 medio ponderal de 50.000 a 500.000 aproximadamente y el pro-  
ducto polimérico citado tiene un tamaño medio de partícula  
de 5 a 40 micras aproximadamente.

5 15. Mejoras según la Reivindicación 12, en las que  
dicho polímero de estireno-butadieno presenta una relación  
porcentual ponderal de estireno a butadieno de 25:75 y un  
peso molecular medio ponderal de 50.000 a 500.000 aproxima-  
damente.

10 16. Mejoras según la Reivindicación 12, en las que  
dicho haluro de vinilo es cloruro de vinilo.

17. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARA-  
CION DE UN POLIMERO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de sesenta y nueve  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 mayo 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30