

416825



416825

P.- 54.838
Case 3168.29-TI

Memoria descriptiva

F.C. 19-6-75

| |
|-----------------------|
| Int. Cl.: <u>C08F</u> |
| |
| |

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC

entidad ~~Nacionalista~~ norteamericana

con domicilio en Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO DE METACRILATO DE METILO Y UN ACRILATO DE ALCOHILO"

(Clase Internacional C08f)

416825



Los polímeros de metacrilato, es decir los polí-
meros que contienen una mayor proporción de un éster de
metacrilato de alcohol se sabe que tienen una amplia
gama de usos comercialmente valiosos. Los polímeros de
5 bajo peso molecular, especialmente los copolímeros de los
ésteres de metacrilato de peso molecular más bajo, más
comúnmente el metacrilato de metilo, con los acrilatos
de alcohol, tales como acrilato de metilo, etilo o pro-
pilo, en menor proporción, se han encontrado útiles para
10 mejorar la susceptibilidad de tratamiento de los políme-
ros de vinilo, por ejemplo mediante calandrado, extrusión,
moldeo por inyección, moldeo por soplado o laminado.

Los polímeros de vinilo no plastificados son
especialmente útiles en los compuestos de vinilo rígidos
15 que contienen, por ejemplo menos del 5% de plastificante;
sin embargo, estos materiales son extremadamente inflexi-
bles y muy difíciles de trabajar. Se ha encontrado, que
la adición de un copolímero de metacrilato al polímero
de vinilo rígido mejora las características de tratamien-
20 to sin plastificación. Así, bajo las condiciones ambien-
tales de uso normal el polímero de vinilo modificado con
metacrilato retiene las ventajas del polímero de vinilo
no plastificado rígido.

Los copolímeros de metacrilato/acrilato que se
25 han encontrado que son los más útiles como auxiliares mo-

416825



dificadores del tratamiento para los polímeros de vinilo se preparan mediante polimerización en emulsión. Estos materiales se ha encontrado que son fácilmente dispersados de manera especial en el polímero de vinilo y forman fácilmente mezclas uniformes con él. Véase por ejemplo la Patente de EE.UU. Nº 3.373.229 de Philpot y otros.

El peso molecular de los copolímeros de metacrilato es especialmente importante para determinar su utilidad como auxiliares del tratamiento para los polímeros de vinilo. La técnica ha reconocido que generalmente el peso molecular se puede cambiar mediante la variación de la temperatura de polimerización, la concentración del catalizador y la concentración del agente de transferencia de cadena. Específicamente, una disminución en la temperatura, una disminución en la concentración del catalizador y una disminución en la concentración de los agentes de transferencia de cadena, conducen todas a incrementos en el peso molecular. Aunque estos parámetros han permitido a la técnica fijar generalmente los pesos moleculares de los copolímeros de metacrilato que se han utilizado como aditivos de los polímeros de vinilo, las variaciones en el peso molecular de los materiales comerciales han sido relativamente grandes. Un objeto de esta invención es el permitir un riguroso control del peso molecular de los copolímeros acrílicos.

416825



Los fabricantes comerciales modernos han seleccionado como catalizador de polimerización de preferencia el llamado catalizador de radicales libres. Los productores anteriores habían considerado el uso de los llamados catalizadores "redox", que comprenden fundamentalmente un peróxido orgánico, más un agente reductor, tal como la benzoína, más una pequeña cantidad de una sal metálica soluble tal como una sal de hierro. Estos catalizadores, sin embargo, son extremadamente sensibles al pH y requieren un cuidadoso control por tamponación. Por lo tanto, en un procedimiento comercial, son extremadamente difíciles de manejar y requieren controles mucho más complejos. Estos catalizadores "redox" por consiguiente no son preferidos como materiales comercialmente útiles. Además, los polímeros preparados utilizando los catalizadores "redox" no son fácilmente llevados a un peso molecular específico aunque se habían llevado a cabo trabajos anteriores para limitar el peso molecular máximo mediante el uso de una alta temperatura durante la etapa final del procedimiento de polimerización, es decir, después que por lo menos había reaccionado el 90% del monómero. Véase la Patente de EE.UU. Nº 2.628.225. Este procedimiento, sin embargo, daba como resultado una amplia variación del peso molecular en el material del polímero, aunque se redujo el peso molecular máximo. Véase la

416825



Patente de EE.UU. Nº 2.628.225 de Tutwiler.

Por consiguiente, la técnica no había tenido éxito previamente en obtener un procedimiento de polimerización utilizando un catalizador de radicales libres en donde el peso molecular de los productos del polímero podría ser controlado con exactitud y de manera reproducible dentro de una estrecha limitación, lo que haría a las propiedades modificadoras del copolímero de metacrilato más fácilmente controlables, creando un producto más útil.

Un problema adicional, que está íntimamente relacionado al del control del peso molecular, es el control de la velocidad de reacción durante la etapa de tratamiento, para evitar una mezcla de reacción fuera de control peligrosamente sobrecalentada. Aunque en su punto extremo, dicha situación podría ser peligrosa para los operarios de la instalación, daría como resultado también, bajo condiciones por debajo de las extremas, un producto que tiene un peso molecular fuera del intervalo deseado, y en verdad un producto que podría ser por otra parte degradado por la acción de temperaturas demasiado altas. Estos dos problemas son mitigados mediante el procedimiento de la presente invención, mientras que se evita una reacción antieconómicamente lenta o de bajo rendimiento.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, una mezcla de metacrilato de metilo y hasta

416825



aproximadamente 20% en moles del total de monómero presente de un éster de acrilato en una emulsión acuosa se hace reaccionar en presencia de un catalizador de radicales li
bres soluble en agua, un agente emulsificante y un agen
5 te de transferencia de cadena, bajo condiciones de emul
sión, en donde la temperatura de la reacción de polimeri
zación se mantiene en el intervalo de aproximadamente 50
a menos de aproximadamente 70°C hasta que aproximadamente
40 a aproximadamente 60% en moles del total de monómeros
10 presentes se hayan polimerizado. Luego se deja aumentar
la temperatura hasta el intervalo de aproximadamente 70
a aproximadamente 100°C, con una elevación de por lo me
nos aproximadamente 10°C, durante un periodo de aproxima
damente 10 a aproximadamente 40 minutos. La temperatura
15 de la segunda etapa se mantiene hasta que la conversión
sea sustancialmente completa, lo cual significa general
mente hasta por lo menos aproximadamente el 98,6% en mo
les de conversión. En un procedimiento óptimo, la tempe
ratura más baja se mantiene hasta que aproximadamente por
20 lo menos alrededor del 50% en moles de los monómeros ha
yan reaccionado y el incremento de temperatura se lleva
a cabo durante un periodo de aproximadamente 20 a aproxi
madamente 40 minutos.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención,
25 la emulsión que contiene el producto polímero es más ven

416825



5 tajosamente secada por pulverización para preparar partículas generalmente esféricas, relativamente uniformes con un tamaño máximo de partículas de aproximadamente 450 micras, pero de manera óptima no por encima de aproximadamente 430 micras. La media promedio del tamaño de las partículas puede ser desde aproximadamente 20 a aproximadamente 70 micras pero preferiblemente desde aproximadamente 25 a aproximadamente 55 micras, y de manera óptima no por encima de aproximadamente 45 micras.

10 Es bien conocido que como regla general el peso molecular de un copolímero de metacrilato, por ejemplo como el preparado de acuerdo con la presente invención, puede ser determinado principalmente por el tipo y proporción del agente de transferencia de cadena, es decir, el alcohol-
15 -mercaptano presente. La temperatura de la reacción y la cantidad de catalizador se sabe que tiene un efecto relativamente menor en el peso molecular del producto. El agente de transferencia de cadena es el factor esencial y se puede obtener un intervalo de pesos moleculares deseados, variando simplemente la proporción del agente de transferencia de cadena en respuesta a cualquier cambio en temperatura, concentración del catalizador o monómero. El presente procedimiento, permite un control muy exacto sobre
20 el peso molecular final.

25 El producto, preparado de acuerdo con el presente

416825



te procedimiento, se ha encontrado que tiene propiedades superiores a otros tipos similares de copolímeros preparados previamente. Los copolímeros preparados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se ha encontrado que son superiores en su efectividad como aditivos modificadores para los polímeros de cloruro de vinilo. Específicamente, los polímeros preparados de acuerdo con la presente invención, cuando se comparan con polímeros disponibles previamente en forma comercial, muestran un ali-

5

10

samiento mejorado, es decir disminuído, a saber en las composiciones de polímeros de vinilo parcialmente plastificadas flexibles, y un tiempo de fusión más corto con un momento de torsión más bajo en las composiciones de resinas de vinilo rígidas o sustancialmente no plastificadas. Además, hay una mejora en la efectividad de los copolímeros preparados de acuerdo con esta invención como agentes modificadores en los plastisoles de vinilo, en relación con la estabilidad de la viscosidad y características de gelificación en comparación con los copolímeros comerciales disponibles previamente.

15

20

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente en forma una reacción por tandas o discontinua. Como la presión no afecta sustancialmente este procedimiento, la reacción se lleva a cabo preferiblemente bajo presión sustancialmente atmosférica, aunque una

25

416825



5 presión ligeramente positiva puede ser deseable, con el fin de evitar cualquier entrada del oxígeno atmosférico en el recipiente de la reacción. La reacción debe llevarse a cabo bajo condiciones exentas de oxígeno. El recipiente de la reacción se purga del gas que contiene oxígeno y se mantiene una atmósfera inerte exenta de oxígeno, en combinación con preferiblemente un chorro continuo de un gas inerte exento de oxígeno, tal como nitrógeno o argón.

10 La polimerización en emulsión se lleva a cabo generalmente en forma comercial en medio acuoso; el metacrilato de metilo y los ésteres de acrilato de alcohol se emulsifican en el medio acuoso y la emulsión se mantiene mediante agitación continua y mediante la presencia de un agente emulsificante convencional. El metacrilato, de metilo, el acrilato de alcohol, el emulsificante y el agente de transferencia de cadena se mezclan primero con agua para formar una emulsión uniforme, y se calientan luego a la temperatura inicial de la reacción desde aproximadamente 50 a aproximadamente 70°C. Se añade entonces el catalizador con agitación continua y la temperatura se mantiene a una temperatura sustancialmente constante mediante enfriamiento, por ejemplo mediante una camisa de agua alrededor del recipiente de la reacción. Cuando por lo menos aproximadamente el 40% en moles, pero no más del

15

20

25

416825



50% en moles, sino preferiblemente aproximadamente el 50%
en moles de los monómeros han reaccionado para formar un
polímero, la temperatura de la mezcla de reacción se ele-
va en por lo menos aproximadamente 10°C y preferiblemen-
5 te en por lo menos alrededor de 20°C a una temperatura en
el intervalo de desde aproximadamente 70 a aproximadamen-
te 100°C, pero preferiblemente desde aproximadamente 85
a aproximadamente 95°C durante un período de aproximada-
mente 20 a aproximadamente 40 minutos. Esta temperatura
10 se mantiene sustancialmente constante hasta el grado de-
seado de terminación de la reacción. El tiempo total de
la reacción puede ser desde aproximadamente 2 1/2 a 5 1/2
horas, aunque generalmente de 3 a 4 horas es suficiente.

La mezcla de reacción se enfría luego inmediata-
15 mente y la emulsión de látex se seca para formar el polí-
mero sólido fácilmente desmenuzable. Como se ha dicho, el
producto preferido está formado con preferencia por par-
tículas regulares sustancialmente esféricas tales como
las obtenidas mediante el secado por pulverización de la
20 emulsión. Tal secado por pulverización de dichas emulsio-
nes de polímeros es un procedimiento típico usado conven-
cionalmente en la técnica. Sin embargo, de acuerdo con
la presente invención se ha encontrado que se obtiene un
producto preferido cuando el secado por pulverización se
25 lleva a cabo de modo que se formen partículas que tienen

416825



un tamaño máximo de partículas de aproximadamente 450 micras. Para formar un corte neto en el tamaño de partículas máximo conveniente, las partículas, después de ser secadas, se hacen pasar a través de un tamiz o malla para retener las partículas de dimensiones superiores a la deseada.

El procedimiento de la presente invención es especialmente deseable porque permite un fácil control de la reacción, evitando toda "ida fuera de control", o situaciones potencialmente explosivas o de otra forma peligrosas, mientras se obtiene una polimerización sustancialmente completa, es decir mejor del 98% de conversión, y un producto que tiene propiedades superiores para uso como aditivo para las resinas de vinilo con un procedimiento que tiene un valor económico.

En la preparación de estos copolímeros de metacrilato de metilo, se pueden mezclar uno o más ésteres de acrilato en proporciones de hasta aproximadamente 20% en moles del total de monómero presente. Más preferiblemente, sin embargo, está presente por lo menos aproximadamente 1% en moles y hasta aproximadamente 12% en moles pero de manera óptima no por encima de aproximadamente 10% en moles de un éster de acrilato. Los acrilatos que pueden ser copolimerizados con metacrilato de metilo para formar copolímeros de metacrilatos pueden tener la fórmula $R-OOC-\overset{H}{C}=CH_2$, donde R puede ser un grupo alcohol que tenga hasta aproxima

416825



damente diez átomos de carbono pero preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Ejemplos de dichos monómeros de ésteres incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de 2-etil/hexilo, acrilato de isopropilo y acrilato de isobutilo.

Los catalizadores de radicales libres solubles en agua útiles en la presente invención, incluyen por ejemplo, peróxido de hidrógeno y las sales de amonio y de metales alcalinos del ácido persulfúrico. El peróxido de hidrógeno y los persulfatos son generalmente solubles en agua y por consiguiente, son fácilmente dispersables a través del medio de la reacción. El persulfato de potasio y el persulfato de amonio son los más altamente preferidos. Sin embargo, donde se desee o cuando la economía es ventajosa, el persulfato de sodio y el persulfato de litio son también útiles comercialmente. Generalmente, se usa en la reacción de esta invención desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0% de catalizador por peso del monómero.

Los agentes de transferencia de cadena que son altamente eficaces en el procedimiento de la presente invención son los alcohol-mercaptanos que contienen desde aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono,

416825



y preferiblemente desde alrededor de 8 a alrededor de 16 átomos de carbono.

Los agentes de transferencia de cadena especialmente útiles incluyen el n-butylmercaptano, el sec-butylmercaptano, el t-butylmercaptano, el n-decylmercaptano, el n-dodecylmercaptano y el t-dodecylmercaptano. Generalmente, se usa desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% de agente de transferencia por peso del total de monómero, y preferiblemente no más de aproximadamente 0,5% en peso.

Los emulsificantes útiles para mantener la fase dispersada del monómero y el polímero durante la reacción de polimerización de esta invención incluyen cualquiera de los emulsificantes comúnmente disponibles. Generalmente, se añade menos de aproximadamente el 3% en peso de emulsificantes basado en el peso total de la carga de monómeros polimerizables y preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en peso. Los agentes emulsificantes usuales incluyen los jabones de sodio comunes, alcohol-bencenosulfonatos de sodio, tales como el dodecil-bencenosulfonato de sodio, alcohol-fenoles etoxilados, tales como nonilfenoxi-poli(etileno)-etanol, alcohol-sulfatos de sodio, tales como laurilsulfato de sodio, y sales de ácidos carboxílicos y sulfónicos de cadena larga. Generalmente, los emulsifi

416825



5 cantes son compuestos que contienen grupos hidrocarbóna-
dos que tienen desde aproximadamente 8 a aproximadamente
22 átomos de carbono unidos a grupos de solubilización
altamente polares, por ejemplo grupos sulfonato, grupos
de ésteres parciales de fosfato, y otros radicales solu-
bles en agua. Estos agentes emulsificantes son bien cono-
cidos de la técnica y no son parte de la presente inven-
ción.

10 La emulsión del copolímero, subsiguientemente
a la terminación de la reacción de polimerización, puede
mezclarse con un látex de polímero de vinilo, y luego se
car el látex combinado para formar una composición de re-
sina de polímero. Esto es bien conocido en la técnica y
no es parte de la presente invención. Alternativamente,
15 el látex de la emulsión del copolímero de metacrilato
puede secarse separadamente, y luego mezclarse con un po-
límero de vinilo.

En esta memoria descriptiva, el peso molecular
de un polímero se mide en términos de la viscosidad a 20°C
20 de una solución de 0,1 g del polímero en 100 ml de cloro-
formo. La viscosidad medida es la llamada "viscosidad es-
pecífica reducida" (N) que se define como:

$$N = \frac{T - T_0}{T_0 C}$$
 donde C es igual a la concentración
25 de una solución de un polímero expresada en gramos del polí-

416825



mero por cada 100 mililitros de disolvente; T es igual al tiempo de flujo en segundos de la solución del polímero y T_0 es igual al tiempo de flujo en segundos del disolvente.

5 El producto polímero preparado de acuerdo con este procedimiento puede tener una viscosidad específica reducida en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5, pero preferiblemente hasta aproximadamente 4. Sin embargo, se ha encontrado que el procedimiento es especialmente eficaz y se obtiene un producto más preferido con una viscosidad reducida en el intervalo de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 3, los polímeros dentro del intervalo de viscosidad reducida más preferida son especialmente útiles como aditivos de los polímeros de vinilo en cantidades de hasta aproximadamente 20% en peso del copolímero basado en el peso total de la composición de resina del polímero de vinilo. Preferiblemente, sin embargo, está presente por lo menos aproximadamente el 1% en peso y se prefiere hasta aproximadamente el 10% en peso del copolímero de metacrilato para utilizarlo en la calidad de moldeo o extrusión de la resina del polímero de vinilo.

10

15

20

Las resinas de polímero de vinilo en las cuales los copolímeros preparados mediante la presente invención son útiles son generalmente polímeros de cloruro de vini-

25

416825



lo sólo o copolímeros de cloruro de vinilo y hasta aproximadamente 30% de un monómero copolimerizable. Los monómeros copolimerizables incluyen otros polímeros de vinilo tales como los alquenos, por ejemplo etileno, propileno y butileno e isómeros de ellos, así como los materiales sustituidos por halógeno tales como, cloruro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo, ésteres de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo, ésteres de metacrilato de alcohol, ésteres de acrilato de alcohol y ácidos acrílico y metacrílico. Después de halogenados los polímeros de etileno y de cloruro de vinilo pueden también ser modificados utilizando los copolímeros de metacrilato de metilo de la presente invención.

Los copolímeros preparados mediante la presente invención cuando se añaden a las formulaciones de poli(cloruro de vinilo) mejoran las características de fluidez en estado fundido del polímero de vinilo durante el tratamiento. Esta propiedad permite la producción de productos polímero más uniformes, y más transparentes mediante extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado y calandrado.

La efectividad del copolímero de metacrilato preparado mediante esta invención, se pone en evidencia mediante un examen de los artículos fabricados a partir de un polímero de vinilo con y sin el copolímero de

416825



metacrilato. Deseablemente los productos producidos, por ejemplo, mediante moldeo por inyección deben de tener un acabado superficial liso y transparente sin arañazos por marcas ligeras o vetas. Además, un artículo transparente se mide por su claridad. Además, pueden aparecer en la superficie del artículo terminado fisuras o desgarraduras. Más aún, la capacidad para ser tratado del polímero de vinilo es afectada también mediante la adición del copolímero de metacrilato. Cuando se calandra o lamina, por ejemplo, las propiedades tales como el efecto del banco de rodillos, la uniformidad de las láminas, la resistencia al desgarre en caliente y el tiempo de adherencia en el laminador son importantes, y se puede mostrar una mejora definida en ellas mediante la utilización de los copolímeros de metacrilato de la presente invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero intentan ser a modo de ejemplo y no excluyentes del alcance completo de la presente invención.

20

EJEMPLO 1

Los siguientes ingredientes se cargan en el recipiente de reacción equipado con un agitador, una salida de gas, un termómetro y una entrada de gas e incluyen do una camisa de agua de enfriamiento alrededor del ex-

24.8.73.

416825



terior del recipiente.

| | <u>Componentes</u> | <u>Partes en peso</u> |
|----|---|-----------------------|
| | Metacrilato de metilo | 92,5 |
| 5 | Acrilato de etilo | 7,5 |
| | Agua | 184 |
| | n-dodecil-mercaptano | 0,065 |
| | Lauril-sulfato de sodio | 0,7 |
| 10 | Solución acuosa de persulfato de potasio (0,25% en peso) | 2 |

El agua, el metacrilato de metilo y el acrilato de etilo se mezclan completamente con el mercaptano y el lauril-sulfato de sodio en el recipiente de reacción. La atmósfera por encima de la reacción es evacuada por vacío, y se introduce gas nitrógeno en el autoclave. El recipiente de reacción se calienta entonces a 60°C bajo agitación continua en cuyo momento se añade la solución acuosa del catalizador, que contiene 0,005 partes de persulfato de potasio. La mezcla de la reacción se mantiene a 60°C hasta que el 50% de los monómeros se haya convertido. Después de aproximadamente 140 minutos, la temperatura en el recipiente de la reacción se incrementa a 88°C durante un período de 30 minutos, y se mantiene a esa temperatura hasta que se alcanza una conversión del 98,6%. El tiempo total es aproximadamente de 3 a 4

24.8.73.

- 18 -

416825



horas. El polímero tiene una viscosidad específica reducida a 20°C en cloroformo de 2,47.

5 La emulsión de látex del polímero acrílico se enfría luego a la temperatura ambiente y se filtra a través de un tamiz de 1,19 mm de abertura de mallas para conseguir un látex que contiene aproximadamente 35% de sólidos. El látex se seca luego en un secador de pulverización. El látex seco se hace pasar a través de un tamiz de separación (0,420 mm. de abertura de mallas) para separar las partículas de dimensiones superiores a la deseada.

10 El producto seco contiene un material en partículas sustancialmente esféricas, que tiene un tamaño de partícula por debajo del máximo de la malla de 0,420 mm de abertura y una media promedio de aproximadamente 30 micras. El producto se mezcla fácilmente con un polímero de cloruro de vinilo en un laminador de dos rodillos y la mezcla de resinas muestra un efecto del banco de rodillos, una uniformidad de lámina, una resistencia al

15

20

desgarre en caliente de muy buenos a excelentes y un bajo tiempo de adherencia en el laminador cuando se lamina y calandra. Se obtienen partes transparentes y uniformes mediante el calandrado y extrusión de la resinas mezcladas.

25 Un aspecto sorprendente adicional de esta in-

416825



vención se ha puesto de manifiesto mediante ensayos, comparando un polímero de metacrilato auxiliar para el tratamiento, disponible comercialmente (A) con el producto preparado de acuerdo con esta invención. El producto A

5 tenía una media promedio del tamaño de partículas de 50 micras. Con una proporción constante del polímero de metacrilato auxiliar para el tratamiento en la resina de poli(cloruro de vinilo) la velocidad de extrusión Brabender para la resina de PCV fue significativamente mayor.

10 para la resina de PCV que contenía el material de esta invención, y el tiempo de fusión y el momento de torsión requerido en la fusión en un laminador de rodillos Brabender, fue sustancialmente menor con el producto de esta invención. Similarmente, una proporción sustancialmente

15 menor del polímero de metacrilato, auxiliar para el tratamiento, de esta invención, se añadió al PCV para obtener un efecto del banco de rodillos comparado al usar el producto A; un ensayo visual de muestras de hojas laminadas de PCV mostró sustancialmente más coágulos indeseables visibles cuando se usó el producto A que cuando

20 se usó el copolímero de esta invención. Además, la resina de PCV que contenía el producto preparado de acuerdo con el ejemplo anterior tenía una menor tendencia a adherirse a los rodillos del laminador durante el tratamiento.

25

24.8.73.

416825



EJEMPLOS 2 a 5

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, pero utilizando las proporciones de reactivos que aparecen en la Tabla siguiente con los resultados que se muestran.

5

| <u>EJEMPLO</u> | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> | <u>5</u> |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Metacrilato de metilo, partes en peso | 90 | 88 | 88 | 88 |
| Acrilato de metilo, partes en peso | 10 | 12 | 12 | 12 |
| 10 Agua, partes en peso | 186 | 186 | 186 | 186 |
| n-dodecil-mercaptano, partes en peso | 0,065 | 0,040 | 0,0385 | 0,030 |
| Lauril-sulfato de sodio, partes en peso | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 15 Persulfato de potasio, partes en peso | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| Viscosidad específica reducida | 2,59 | 3,08 | 3,35 | 3,95 |

20

Los datos de la tabla anterior muestran el efecto de la disminución de la cantidad de los agentes de transferencia en cadena sobre el incremento del peso molecular como se muestra por el aumento de la viscosidad específica reducida. En cada caso se obtuvo un producto de partículas finas, útil para mezclarlo con una resina del polímero de cloruro de vinilo.

25

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 13 de Julio de

416825



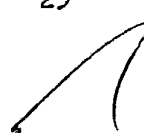
1972, bajo el N^o 271.451, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1^a.- Un procedimiento para la preparación de un copolímero de metacrilato de metilo y un acrilato de alcoholilo, siendo el copolímero especialmente útil como aditivo para los polímeros de cloruro de vinilo, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar en emulsión acuosa una mezcla de metacrilato de metilo y hasta aproximadamente 20% en moles de un acrilato de alcoholilo, en presencia de un catalizador de radicales libres soluble en agua, un agente emulsificante y un agente de transferencia de cadena, bajo condiciones de emulsión, a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 50 a 20 aproximadamente 70^oC hasta que desde aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en moles del total de monómeros pre 25


24.8.73.

416825



5 sentes hayan polimerizados, y permitiendo luego que la temperatura aumente en por lo menos aproximadamente 10°C durante un período de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 minutos, hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 100°C, hasta que haya reaccionado aproximadamente el 98,6% del total de monómeros.

10 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el acrilato de alcoholito tiene la fórmula $R-OOC-\overset{H}{C} = CH_2$, en la cual R es un grupo alcoholito que con tiene hasta aproximadamente 10 átomos de carbono.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual la temperatura es aumentada en por lo menos aproximadamente 20°C durante el procedimiento.

15 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual la temperatura es aumentada después que ha reaccionado aproximadamente el 50% del total de monómeros.

20 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el catalizador es un persulfato de metal alcalino o un persulfato de amonio.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el acrilato de alcoholito es acrilato de etilo.

25 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el agente de transferencia de cadena es un

24.8.73.

416825



alcohol-mercaptano.

5 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el producto del copolímero se seca para formar un sólido en partículas que tiene partículas regulares sustancialmente esféricas con un tamaño de partícula máximo de aproximadamente 450 micras.

10 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual se forma un látex acuoso del copolímero, siendo el látex secado por pulverización para formar un producto sólido en partículas que tiene un tamaño de partículas máximo no mayor de aproximadamente 450 micras.

15 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual el producto tiene una media promedio del tamaño de partícula de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 micras.

11ª.- Un procedimiento para la preparación de un copolímero de metacrilato de metilo y un acrilato de alcohol.

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

27.12.73.

416825



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

Madrid, -5 ENE. 1974
P.A. Oscar de Elizaburu
Por Poder *[Signature]*

MJP/.-
27.12.73.