

Docket No. 74-5-SPA
EX-US-II

no. 436.207

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROBEI AND HAAS COMPANY

una corporación organizada bajo las leyes
del Estado de Delaware, Estados Unidos de
América, domiciliada en Independence Mall
West, Filadelfia, U.S.A., relativa a:

**"MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO RELATIVO A SIS
TEMAS MODIFICADORES DE ESPUMA"**

Inventores: Marshall Treservance Purvis y Rollin
Peter Grant

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
453.627 de fecha 22 Marzo 1974.

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a sistemas modificadores para utilizar en la producción de polímeros de cloruro de vinilo en espuma rígida, a procedimientos para la extrusión de espuma rígida de polímeros de cloruro de vinilo, a las espumas modificadas y a procedimientos para preparar los sistemas modificadores. - - - - -

La espuma de cloruro de polivinilo es un material termoplástico interesante, a partir del cual se pueden constituir artículos con varias formas puesto que tiene buenas propiedades físicas, es inerte a un gran número de productos químicos y se quema sólo con dificultad. Constituye, en varias aplicaciones, un interesante sustituto de la madera, dado que es similar en aspecto y ligereza y dado que puede serrarse y clavarse y que puede utilizarse en muchas aplicaciones de decoración. Para mejorar la resistencia al impacto y la tratabilidad se han utilizado comercialmente modificadores, en la manufactura de espuma de cloruro de vinilo. Los coadyuvantes de tratamiento están destinados principalmente a permitir la producción de espuma de densidad inferior y a mejorar el aspecto superficial de la espuma. Los modificadores de impacto han resultado útiles para fabricar perfiles resistentes al partido durante el clavado y al uso

rrado. Sin embargo, los sistemas modificadores conocidos son deficientes en uno o más aspectos. Por ejemplo, muchos de ellos no pueden resistir la intemperie, tienen una inferior estabilidad térmica a altas velocidades de extrusión, no proporcionan espumas de baja densidad dentro de una amplia gama de temperaturas de extrusión o no proporcionan suficiente resistencia al impacto. - - - - -

Los inventores han hallado ahora sistemas modificadores que pueden impartir, a tales espumas, combinaciones relevantes de propiedades deseables, tales como tratabilidad, resistencia al impacto, baja densidad, resistencia a la intemperie y mejor estabilidad térmica a altas velocidades de extrusión. - - - - -

Según la invención se provee un sistema modificador para utilizar en una espuma rígida de polímero de cloruro de vinilo o en su formación que comprende una mezcla íntima de: - - - - -

(A) un primer polímero de núcleo-envolvente que tiene una envolvente dura polimerizada a partir de monómero formador de envolvente que comprenda más de 50% en peso de por lo menos un metacrilato de alquilo con C_1 a C_4 , teniendo la envolvente un peso molecular medio de viscosidad (M_v) superior a 1,3 millones, siendo polimerizada la envolvente en presencia de, pero quedando substancialmente no injerta

- 5. da a₂ un núcleo reticulado polimerizado a partir de monómero formador de núcleo que comprende más de 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C₂ a C₈, y de 0,1 a 5 por ciento en peso, basado en el peso del acrilato de alquilo con C₂ a C₈, de reticulante de dimetacrilato de glicol, siendo la relación de peso de la envolvente al núcleo de 40:60 a 75:25; y - - - - -
- 10. (B) un segundo polímero de núcleo-envolvente que tiene una envolvente polimerizada a partir de monómero formador de envolvente que comprende más de 50% en peso de por lo menos un metacrilato de alquilo con C₁ a C₄, siendo polimerizada la envolvente en presencia de, pero quedando substancialmente no injertada a, un núcleo no reticulado polimerizado a partir de monómero que comprende más de 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C₁ a C₈. - - - - -
- 15.
- 20.

La invención proporciona también un procedimiento para extraer espuma rígida de cloruro de polivinilo que incluye incorporar un agente hinchanto en un polímero de cloruro de vinilo que contiene el sistema modificador según la invención. - - - - -

25.

En esta memoria y en las reivindicaciones la es-

presión "polímero de cloruro de vinilo" o "PVC" significa homopolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con hasta 20% en peso de uno o más otros compuestos copolimerizables que contienen un grupo de la fórmula $H_2C=C<$ (compuestos monovinilidénicos). Los otros monómeros copolimerizables monovinilidénicos incluyen ésteres de vinilo (tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y alquilésteres de ciertos ácidos mono- o dicarboxílicos no saturados (tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico) y olefinas (tales como etileno y propileno). Los homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo con etileno y propileno son los preferidos. -

El agente hinchante puede incorporarse en virtutas o en un polvo del polímero de cloruro de vinilo o, alternativamente, el agente hinchante puede mezclarse con la composición fundida de polímero bajo presión, por ejemplo en el tambor de una extrusora. Usualmente sería apropiadas de 0,1 a 5 partes en peso de agente hinchante por 100 partes de PVC, pero para fines especiales pueden utilizarse cantidades de fuera de esta gama. Son ejemplos de agentes hinchantes adecuados los líquidos y gases orgánicos que pueden ser absorbidos por el cloruro de polivinilo y que tienen puntos de ebullición substancialmente inferiores a la temperatura de tratamiento del PVC y los agentes hinchantes sólidos que se descomponen al calentarlos para proporcionar un gas que es inerte con respecto a la composición modificada de PVC. Algunos ejemplos de los líquidos y gases orgánicos adecuados son los halocarburos, tales como diclorodifluometano,

- diclorofluometano, triclorofluometano, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de vinilo, nitrógeno y éter de di metilo. También son adecuadas las mezclas de estos agentes hinchantes con otros compuestos orgánicos fácilmente volátiles, tales como hidrocarburos alifáticos u olefínicos que, por sí mismos, tienen sólo un pequeño efecto hinchante sobre el PVC. Los ejemplos de los agentes hinchantes sólidos adecuados incluyen los compuestos que liberan nitrógeno al calentarse, por ejemplo los compuestos azo (tales como azo-diisobutironitrilo y azo-bis-formamida), los compuestos hidrazo y los compuestos que contienen el grupo nitroso. - -
- 5.
- 10.

- La manera de añadir el sistema modificador al cloruro de polivinilo no es crítica en tanto se obtenga una mezcla final. Por ejemplo, puede añadirse a la mezcla de polimerización de cloruro de vinilo al principio del proceso de polimerización o hacia el final del proceso o en cualquier punto intermedio adecuado. El sistema modificador puede también añadirse en la etapa de secado, por ejemplo por adición del mismo, en forma de un látex, al producto de la polimerización del cloruro de vinilo, secándose luego conjuntamente los dos polímeros, por ejemplo en un secador por atomización. El modificador y el PVC pueden mezclarse en forma seca, por ejemplo en un molino de dos rodillos o en una mezcladora Banbury, o mezclarse por tratamiento en tabor o en una extrusora con un cabezal mezclador. - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

La cantidad de modificador que debe mezclarse con el polímero de cloruro de vinilo a fin de lograr el efecto

- deseado puede determinarse por simple experimentación de en
sayo y error. Para las condiciones óptimas, los inventores
prefieren que el modificador constituya de unos 5 a 15% en
peso de la cantidad total de PVC y de modificador. Usualmen
te, no se utilizan más de 25 partes en peso de modificador
ni menos de aproximadamente 1 parte del modificador por 100
partes del PVC y el modificador y se ha hallado que las con
tidades de 3 a 20 partes por 100 partes son muy eficaces pa
ra la mayoría de las aplicaciones. - - - - -
- 5.
10. La relación del primer polímero de núcleo-envol
vente respecto al segundo puede variar dentro de una amplia
gama. Para la mayor parte de los objetivos será apropiada
una relación de 20:1 a 2:1, preferentemente, de 13:1 a 4:1
y, más preferentemente, de 10:1 a 5:1. - - - - -
15. La envolvente del primer polímero de núcleo-envol
vente, que se polimeriza a partir de un sistema monomérico
que comprende, en su mayor parte, un metacrilato de alquilo
con C₁ a C₄, es dura. Los sistemas monoméricos preferidos
para formar la envolvente son el metacrilato de metilo solo
y las mezclas de metacrilatos de alquilo. Son también adecu
das las mezclas de metacrilato de alquilo con ciertos otros
componentes copolimerizables monocetilénicamente insaturados,
tales como ésteres acrílicos, nitrilos, haluros de vinilo,
ésteres de vinilo, estirenos y viniltoluenos. Se prefiere
que el sistema monomérico de la envolvente sea en su totali
dad acrílico; sin embargo es esencial que tenga un peso mo
lecular medio de viscosidad (\bar{M}_v) superior a 1,5 millones.
- 20.
- 25.

- Preferentemente, el peso molecular medio de viscosidad del polímero de envoltente del primer polímero de núcleo-envoltente es superior a 2 millones. El polímero de envoltente se polimeriza en presencia de un polímero reticulado de núcleos pero queda substancialmente no injertado en el mismo.
5. El monómero o la mezcla monomérica del núcleo comprende más de 50% en peso de uno o más acrilatos de alquilo con C_2 a C_8 , opcionalmente con uno o más otros monómeros monoetilénicamente insaturados copolimerizables con aquél, tales como ésteres metacrílicos, nitrilos, estireno y estireno sustituido, y de 0,1 a 5 por ciento en peso basado en el sistema monomérico del núcleo de dimetacrilato de glicol como agente reticulante. El agente reticulante preferido es dimetacrilato de 1,3-butilenglicol. La relación preferida de peso de la envoltente al núcleo es de 40:60 a 75:25 y la relación más preferida es de 65:35 a 75:25. - - - - -
- 10.
- 15.

- En cuanto al grado de injertado entre la envoltente y el núcleo la expresión "substancialmente no injertado" significa un injertado inferior a unos 20% según se determina por medio del método descrito posteriormente. Preferentemente, el injertado es inferior a 10% y, más preferentemente, hay fijado menos de 5% en peso. El injertado o grado de fijación se determina por medio de extracción con disolventes del polímero de envoltente, secado del extracto, sustracción del peso del extracto seco respecto al peso total de la envoltente y división por el peso total de la envoltente. - - - - -
- 20.
- 25.

- El segundo polímero de núcleo-envolvente tiene una envolvente polimerizada a partir de una mezcla monomérica que comprende más del 50% en peso de uno o más metacrilatos de alquilo con C_1 a C_4 . También aquí, el metacrilato preferido es el metacrilato de metilo. El sistema monomérico de la envolvente puede también contener otros monómeros copolimerizables monosustitucionalmente insaturados que incluyen los mencionados para el primer polímero de núcleo-envolvente. El peso molecular medio de viscosidad (\bar{M}_v) del polímero de envolvente es preferentemente lo más alto posible y usualmente de por lo menos 450.000 y la envolvente se polimeriza en presencia de un polímero de núcleo como se describe posteriormente, pero queda substancialmente no injertada en el polímero de núcleo. El polímero de núcleo se polimeriza a partir de un monómero o mezcla monomérica que comprende más de 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C_1 a C_3 . Pueden incluirse otros monómeros copolimerizables monosustitucionalmente insaturados, por ejemplo cualesquiera de los mencionados para el primer polímero de núcleo-envolvente. En contraposición al núcleo del primer polímero de núcleo-envolvente, el núcleo del segundo polímero no contiene agente reticulante y por lo tanto puede determinarse su peso molecular. Preferentemente, el peso molecular medio de viscosidad (\bar{M}_v) del núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es bajo y, preferentemente, inferior a 100.000 y, más preferentemente, inferior a unos 50.000. Es particularmente adecuado un núcleo que tenga un peso molecular medio de viscosidad de por lo menos 5.000 y la gama
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

óptima de peso molecular es de 10.000 a 50.000. - - - - -

5. La relación de peso de la envolvente al núcleo en el segundo polímero de núcleo-envolvente puede variar ampliamente y, en algunos casos, la cantidad de la envolvente puede ser muy pequeña. La gama preferida de relación de peso de la envolvente al núcleo es de hasta 60:40, siendo más preferida la gama de 55:45 a 20:80 y siendo la más preferida de 55:45 a 40:60. - - - - -

10. En una realización preferida, todos los monómeros del sistema modificador son acrílicos. De las realizaciones de la invención, son tales sistemas los que resisten mejor la intemperie, según han comprobado los inventores. - - - - -

15. Además del sistema modificador de la invención y de los agentes hinchantes ya mencionados, pueden utilizarse típicamente otros aditivos tales como estabilizantes, lubricantes, pigmentos y agentes de nucleación. - - - - -

20. Los ingredientes de la formulación pueden mezclarse en una mezcladora de alta intensidad e introducirse en una extrusora que se haya ajustado a un perfil adecuado de temperaturas en sus distintas zonas. En general, existe una contrapresión en la matriz de la extrusora de aproximadamente 1.000 a 1.500 psi (aprox., de 70 a 100 kg/cm²). La formulación se extruye a través de la matriz en forma del perfil acabado deseado y, en general, se introduce después en un dimensionador al vacío para acabar el artículo extruido. Las

25.

5. temperaturas típicas de extrusión son del orden de 250 a 400°F (aprox., de 121 a 204°C), siendo la gama más usual superior a 300°F (aprox., 149°C) y, en el caso de homopolímeros de cloruro de vinilo, del orden de 370° a 380°F (aprox., de 188 a 193°C). - - - - -

Como se ha indicado, el modificador de la invención, es realmente una mezcla de dos polímeros de núcleo-envolvente. - - - - -

10. Preferentemente, los dos polímeros de núcleo-envolvente se coagulan y más preferentemente se coagulan por secado por atomización. Por "secado por atomización" se designan finalmente emulsiones de mezcla de los dos polímeros de núcleo-envolvente y el aislamiento del componente polimérico de la mezcla por secado por atomización. Alternativamente, las emulsiones de los dos polímeros de núcleo-envolvente pueden mezclarse finalmente con una emulsión del polímero de cloruro de vinilo y esta mezcla puede secarse por atomización, pero esta técnica es menos preferida. Además, los dos polímeros pueden coagularse conjuntamente, secarse por congelación o aislarse de otras formas. Debido a que las envolventes de los dos polímeros de núcleo-envolvente pueden ser idénticas, según una técnica alternativa pueden prepararse los dos polímeros simultáneamente por polimerización de las envolventes a partir de un solo sistema monomérico formador de las envolventes, en presencia de una mezcla de las emulsiones de los dos núcleos, "coencapsulándose" con ello. - - - - -

15.

20.

25.

Se indicarán ahora algunas realizaciones preferidas de la invención, solamente con fines de ilustración, en los siguientes Ejemplos, algunos de los cuales son comparativos. En los Ejemplos, la barra (/) se utiliza para separar cada monómero o catalizador en una fase y las dobles barras (//) se utilizan para indicar fases separadas. Se escribe primero la primera fase (núcleo) y las demás abreviaturas utilizadas tienen el siguiente significado: BA es acrilato de butilo, EMA es metacrilato de metilo, BEMA es dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, St es estirano y EA es acrilato de etilo. - - - - -

5.
10.
15.
20.
25.

EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra la preparación de una realización del primer polímero de núcleo-envolvente. - - - - -

En un reactor adecuado, provisto de un agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno, se introducen 733 partes de agua desionizada y 0,08 partes de ácido acético glacial. En la mezcla se burbujea nitrógeno durante 30 minutos y la temperatura se ajusta a 12°C. Se añade una disolución, acabada de preparar, de 0,36 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico en 2 partes de agua y se detiene el burbujeo de nitrógeno. En un período de 15 minutos se añaden entonces 45 partes de mezcla monomérica emulsionada (MME) compuesta por 335 partes de BA, 3,5 partes de BEMA, 0,5 partes de hidropéroxido de cumeno, 6,4 partes de lauril sulfato sódico y 83 partes de agua. La temperatura asciende

- y alcanza una punta; después de la punta, se añade el resto de la MMA en un período de 100 minutos. La emulsión se enfría a 45°. Se añade una disolución de 1,6 partes de lauril sulfato sódico en 156 partes de agua desgasada y deionizada, a lo que sigue la adición, en un período de 30 minutos, de una mezcla de 593 partes de MMA y 69 partes de EA. Se añade una disolución de 5 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico en H₂O; en un período de 15 minutos, se añaden 0,27 partes de hidróperóxido de cumeno. Después de tres horas, la carga se enfría y se filtra. Los sólidos representan el 49,9%; el teórico es del 50%. La relación núcleo/envolvente es 35//65. El grado de injertado, según se determinó por medio del método de extracción con disolventes, resultó ser aproximadamente del 5%. Se determinó que el peso molecular medio de viscosidad (\bar{M}_v) de la segunda etapa era de entre unos 1,8 y 2,5 millones. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra una preparación para el segundo de polímero de núcleo-envolvente. - - - - -

20. En un reactor adecuado, provisto de agitador, con condensador de reflujo y barrido con nitrógeno, se introducen 197,1 partes de agua y 42 partes de persulfato potásico. La mezcla se calienta, con agitación, a 45°C. Desde un recipiente independiente se cargan, en un período de 10 minutos,
25. 180 partes de MMA compuesta por 327,5 partes de agua, 6,7 partes de laurilsulfato sódico, 1,7 partes de carbonato sódico

dico, 840 partes de B1 y 25 partes de t-dodecilmercaptano. El reactor se calienta hasta que la temperatura alcanza 60°C. La reacción tiene una exotermia a unos 68°C. Diez minutos después de alcanzar la exotermia punta, se añade el resto de la MME en un período de una hora. La temperatura se mantiene a 84-86°C, durante una hora, después de acabada la edición, se enfría a 45°C y se añaden 35 partes de ácido acético glacial. Se prepara una segunda MME, compuesta por 419 partes de B1A y 4,2 partes de Laurilsulfato sódico en 1560 partes de agua. En el reactor se introducen 0,5 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico en 33 partes de agua e inmediatamente se añade la segunda mezcla de MME en un período de 60 minutos. Al mismo tiempo, se añaden 0,8 partes de hidroperóxido de cumeno en un período de 90 minutos. La temperatura asciende a 70°C y se mantiene en este punto durante una hora, después de que se ha acabado la carga de MME. Se añaden durante el período de mantenimiento 0,13 partes de hidroperóxido de cumeno, 0,05 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico y 21 partes de Laurilsulfato sódico. La carga se enfría y se filtra. Los sólidos representan el 36%. La relación de núcleo//envolvente es de 67//33. El grado de injertado entre el núcleo y la envolvente se estimó inferior a 5%. Se determinó que el peso molecular (\bar{M}_n) de la primera etapa era de entre unos 10.000 y 40.000 y que el peso molecular de la segunda etapa era de unos 400.000 a 800.000. * * * * *

EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra una realización del sistema

modificador y un método de coalescimiento de los dos polímeros de núcleo-envolvente. - - - - -

5. Las emulsiones procedentes de los Ejemplos I y II se mezclan en una proporción de 26 partes de I por 4 partes de II. La mezcla polimérica se coagula por secado de atomización para proporcionar un polvo blanco que fluye libremente. - - - - -

EJEMPLO IV

10. Este ejemplo ilustra la preparación de otra realización del sistema modificador de la invención. - - - - -

15. De la manera descrita en los anteriores Ejemplos I y II se preparan un polímero BA/BBOMA/KMA (99/1/100) en una relación de peso de núcleo/envolvente de 30/70 y un polímero de BA/t-dodecilmercaptano/KMA en una relación de peso de núcleo/envolvente de 50/50. Estos polímeros se mezclan en una relación de peso de 13/2 y se coagulan como en el Ejemplo III. - - - - -

EJEMPLO V

20. A. Este ejemplo ilustra la preparación de una formulación modificada de PVC/agente hinchante, según la invención, adecuada para extruir en espuma de PVC. Se preparó, en una mezcladora Henschel, una mezcla en polvo de los siguientes ingredientes: 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo ($K = 61$), 15 partes de sistema modificador del

Ejemplo IV, 1,5 partes de estadió-S,S'-bis-(mercaptacetato de alquilo) de dimetilo como estabilizante; 5 partes de TiO_2 como pigmento, 0,5 partes de estearato bórico como lubricante, 0,5 partes de ácido esteárico como lubricante, 1,5 partes de aceite de soja epoxidado como plastificante y aproximadamente 1 parte de azobisformamida como agente hinchantes. * * * * *

5.

10.

15.

20.

25.

B. (Comparativo) Se repitió el Ejemplo V-A excepto que se substituyó el modificador del Ejemplo IV por el siguiente sistema modificador de la técnica anterior: 8 partes de un polímero de núcleo-envolvente de MMA y BA que tenía una relación total de MMA a BA de 90:10, siendo el peso molecular de la envolvente de aproximadamente 1 millón y siendo el grado de injerto de aproximadamente inferior a 5%, 2 partes de un polímero de núcleo-envolvente que tenía un núcleo de substancialmente copolímero de BA/St y una envolvente de MMA, siendo la relación de núcleo/envolvente de 60:40, un peso molecular de la primera etapa de unos 20.000 y un peso molecular de la segunda etapa de unos 700.000 y 5 partes de un polímero que tenía un núcleo de acrilato de butilo reticulado con diacrilato de glicol, una envolvente de MMA, siendo el peso molecular de la envolvente de unos 200.000 a 400.000, siendo el grado de injerto de unos 80 a 85% y siendo la relación de núcleo a envolvente de 70:30.

C. (Comparativo) Se repitió el Ejemplo V-B excepto que se utilizaron 11,25 partes del primer polímero de núcleo-envolvente en combinación con 3,75 partes del último

polimero de núcleo-envolvente, hallándose anexo el segundo de los tres polimeros descritos en el Ejemplo V-B. - - - -

EJEMPLO VI

Este ejemplo ilustra la eficacia de la formulación de espumas de PVC de la invención que contiene el sistema modificador de la invención. La eficacia del coadyuvante de tratamiento se determinó por medio del aspecto superficial de las muestras extruídas en una extrusora de laboratorio Killion de una pulgada (aprox., 25,4 mm) a alta temperatura de fusión (390°F-aprox., 199°C) y a concentraciones variables. La calidad superficial se valoró según una escala de 1 a 5, siendo el 1 una superficie brillante y lisa excelente y siendo el 5 una superficie picada mala y con vejigas. Las densidades se indican en g/cc. Como se ilustra en la Tabla I, la formulación del Ejemplo V-A tiene la óptima superficie en su más amplia gama de concentración. Dado que la calidad superficial inferior a 3 no se considera comercialmente aceptable, puede también verse de la tabla que la formulación de la invención permite la manufactura de productos aceptables en una gama más amplia de concentraciones de sistema modificador. - - - - -

TABLA I

Concentración (partes en peso/100)

Formulación del Ejemplo	<u>Concentración (partes en peso/100)</u>				
	<u>15</u>	<u>13,5</u>	<u>12,0</u>	<u>10,5</u>	<u>9,0</u>
25. V-A Superficie	1	1	1	2	3
Densidad	0,67	0,65	0,66	0,66	0,65
V-B Superficie	2	2	4	5	(1)
Densidad	0,73	0,67	0,63	0,60	

TABLA I (Continuación)

<u>Formulación del</u> <u>Ejemplo</u>	<u>Concentración (partes en peso/100)</u>				
	<u>15</u>	<u>13,5</u>	<u>12,0</u>	<u>10,5</u>	<u>9,0</u>
V-C Superficie	2	1	4	4	
Densidad	0,67	0,74	0,67	0,68	(1)

5. (1) No se realizó la determinación.

EJEMPLO VII

10. A. La formulación modificada de PVC de la inversión indicada en el Ejemplo V-A se valoró por lo que se refiere a la resistencia al impacto por medida de una pieza moldeada de ríncon, extraída en un equipo comercial, por medio del ensayo del impacto Gardner que implica un peso de 4 libras (aprox., 1,8 kg) con una punta de un diámetro de 1/2 pulgadas (aprox., 12,7 mm) y un orificio de matriz hembra de un diámetro de 5/8 pulgadas (aprox., 15,8 mm) y con valores de fallo definidos por la altura de caída en que aparece el primer agrietado en la cara inferior de la muestra. Los resultados se indican en la Tabla II. - - - - -

20. B. De la misma manera que en el Ejemplo VII-A, se valoró la formulación comparativa indicada en el Ejemplo V-B por lo que se refiere a resistencia al impacto con los resultados indicados en la Tabla II. - - - - -

C. Se preparó una formulación de comparación como sigue: Se repitió la formulación preparada en el Ejemplo V-B excepto que las 5 partes del tercer polímero se substituye-

ron por 5 partes del siguiente modificador del impacto de
 MS: 1,3-butadieno/St//St//MMA que tenía la relación peso
 de 60(78/22)//18//22, siendo 500.000 el peso molecular de
 la fase final. Se midió la resistencia al impacto y los re-
 sultados se indican en la Tabla II. - - - - -

D. Se mantuvieron lo más iguales posible la den-
 dad y el espesor de las tres extrusiones a fin de comparar
 más exactamente la resistencia al impacto y los resultados
 se indican en la siguiente Tabla II. - - - - -

10.

TABLA II

Ejemplo	Densi- dad g/cc	Espesor (mi- lésimas de pulgada) (1)	Temperatura Ambiente (pulgada-libra)(2)		
			Temp. ambiente	200°K(3)	-200°K(4)
VII-A	0,61	195	74 ± 7	44 ± 3	28 ± 3
15. VII-B	0,58	195	54 ± 3	35 ± 3	(5)
VII-C	0,58	175	28 ± 6	24 ± 1	(5)

20.

- (1) 1 milésima de pulgada = 0,025 mm
- (2) 1 pulgada-libra = 0,113 julios
- (3) -66°C
- (4) -28,3°C
- (5) No se realizó la determinación

25.

E. Una pieza de espuma moldeada, producidas a
 partir de los Ejemplos VII-A, B y C, se expusieron durante
 3 meses al exterior en Phoenix, Arizona. Las piezas moldea-
 das VII-A y B no sufrieron cambios por lo que se refiere al
 color, al cabo de 3 meses, mientras que la pieza moldeada

VII-C resultó perjudicada, adquiriendo un color amarillo. Las determinaciones del impacto Gardner en estas mismas piezas molidas presentaron sólo una pérdida del 10% de resistencia al impacto para VII-A y B, mientras que VII-C perdió completamente la resistencia al impacto. - - - - -

5.

EJEMPLO VIII

Se comparó el comportamiento de descomposición de una formulación de espumas de PVC que contenía el sistema modificador de la invención con el de una formulación que contenía otros sistemas modificadores. La formulación de la invención resultó ser por lo menos 50% más eficaz que las formulaciones V-B, V-C ó VII-C, según se determinó por medio del grado de descomposición durante la extrusión bajo severas condiciones de temperatura. - - - - -

10.

EJEMPLO IX

Se repitió el Ejemplo IV y se comparó con una formulación que era idéntica, excepto que el BGDMA del primer polímero de núcleo-envolvente había sido substituido por un peso igual de acrilato de 1,3-butilenglicol. Esta formulación se denominó IX-A. - - - - -

15.

20.

Se preparó otra formulación repitiendo el Ejemplo IV, excepto por lo que se refiere a la eliminación del BGDMA reticulante en el primer polímero de núcleo-envolvente, y esta formulación se denominó IX-B. Las tres formulaciones se extruyeron y se compararon por lo que se refiere a calidad

25.

superficial, resistencia al impacto, densidad mínima y grado de descomposición. El Ejemplo IV tenía la calidad superficial óptima siendo el IX-A y el IX-B aproximadamente iguales entre sí. El Ejemplo IV era aproximadamente igual a IX-A en cuanto a resistencia al impacto, pero ambos eran mucho mejores que el Ejemplo IX-B. Los tres ejemplos eran aproximadamente iguales en cuanto a densidad mínima. Los Ejemplos IV y IX-B tenían mejor estabilidad térmica que el Ejemplo IX-A. - - - - -

10.

EJEMPLO X

Este ejemplo demuestra la mejor tolerancia del modificador de la invención a los cambios de temperatura de extrusión. - - - - -

Se repitieron los Ejemplos V-A, V-B y V-C, excepto que el nivel de modificador se redujo de 15 partes a 12 partes. Sin embargo, las relaciones de las mezclas de modificador se mantuvieron iguales. Las tres formulaciones que contenían los diferentes sistemas modificadores se ensayaron a tres temperaturas diferentes y se determinaron la calidad superficial y la densidad. Las superficies de IV y V, como anteriormente, son totalmente inaceptables desde el punto de vista comercial. - - - - -

20.

TABLA III

<u>Formulación</u>		<u>Superficie/densidad</u>		
		<u>Temperatura</u>		
		<u>130°F (1)</u>	<u>190°F (2)</u>	<u>200°F (3)</u>
25.	V-A	1 0,65	2 0,63	3 0,60
		Superficie		
		Densidad		

TABLA III (Continuación)

	<u>Formulación</u>	<u>Superficie/densidad</u> <u>Temperatura</u>			
		<u>150°C (1)</u>	<u>190°C (2)</u>	<u>204°C (3)</u>	
		5.	V-B	Superficie	2
		Densidad	0,69	0,61	0,72
	V-C	Superficie	2	4	5
		Densidad	0,68	0,61	0,58
10.	(1) 193°C				
	(2) 199°C				
	(3) 204°C				

Como puede verse de la anterior Tabla III sólo la formulación V-A, la de la invención, tiene una superficie y una densidad aceptables por toda la gama de temperaturas de extrusión (temperatura de fusión). - - - - -

EJEMPLO XI

Este ejemplo demuestra que el sistema modificador de la invención da buenas superficie y densidad dentro de una gama más amplia de concentración de agente hinchantes que los de la técnica anterior. Se repitieron los Ejemplos V-A y V-B y en ambos casos el nivel de modificador se mantuvo a 15 partes por 100 partes de PVC. La concentración de agente hinchantes varió de 0,75 a 1,75 partes por 100 partes de PVC y se determinaron la superficie y la densidad. Como puede verse de la siguiente tabla, el modificador de la invención tiene una mayor capacidad para contener el gas ca-

liente generado durante la espumación de PVC. - - - - -

TABLA IV

Concentración de agente hinchanto (partes/100)

Formulación	0,75	1,0	1,25	1,50	1,75
5. Superficie	1	1	1	3,5	3,5
V-A					
Densidad	0,73	0,63	0,50	0,40	0,40
Superficie	2	1	5	5	5
V-B					
Densidad	0,77	0,58	0,54	0,66	0,81

H O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

15. 1.- Mejoras en un procedimiento relativo a sistemas modificadores de espuma, particularmente para utilizar en espuma rígida de polímero de cloruro de vinilo o en su formación, caracterizadas por formar una mezcla íntima de:-

20. (A) un primer polímero de núcleo-envolvente que tiene una envolvente dura polimerizada a partir de monómero formador de envolvente que comprende más de 50% en peso de por lo menos un metacrilato de alquilo con C₁ a C₄, teniendo la envolvente un peso molecular medio de

13

viscosidad (η_{sp}) superior a 1,5 millones, sien-
do polimerizada la envolvente en presencia de,
pero quedando substancialmente no injertada
a, un núcleo reticulado polimerizado a partir
de monómero formador de núcleo que comprende
más de 50% en peso de por lo menos un acríla-
to de alquilo con C_2 a C_8 , y de 0,1 a 5 por
ciento en peso, basado en el peso del acríla-
to de alquilo con C_2 a C_8 , de reticulante de
dimetacrilato de glicol, siendo la relación
de peso de la envolvente al núcleo de 40:60 a
75:25; y - - - - -

5.

10.

(B) un segundo polímero de núcleo-envolvente que
tiene una envolvente polimerizada a partir de
monómero formador de envolvente que comprende
más de 50% en peso de por lo menos un metacri-
lato de alquilo con C_1 a C_4 , siendo polimeri-
zada la envolvente en presencia de, pero que-
dando substancialmente no injertada a, un nú-
cleo no reticulado polimerizado a partir de
monómero que comprende más de 50% en peso de
por lo menos un acrílato de alquilo con C_1 a
 C_8 . - - - - -

15.

20.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque el primer polímero de núcleo-envolvente se mezcla
con el segundo polímero de núcleo-envolvente en una rela-
ción de peso de 20:1 a 2:1. - - - - -

25.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el primer polímero de núcleo-envolvente se mezcla con el segundo polímero de núcleo-envolvente en una relación de peso de 10:1 a 5:1. - - - - -

5. 4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el procedimiento comprende - - - - -

10. (A) polimerizar monómero que comprende más de 50% en peso de por lo menos un metacrilato de alquilo con C_1 a C_4 en presencia de un polímero reticulado de monómero que comprende más de 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C_2 a C_3 y de 0,1 a 5% en peso (basado en el peso de acrilato de alquilo con C_2 a C_3) de reticulante de dimetacrilato de glicol para formar un primer polímero de núcleo-envolvente que tiene una envoltura dura de un peso molecular medio de viscosidad superior a 1,5 millones, substancialmente no injertada al núcleo, y que tiene una relación de peso de la envoltura al núcleo de 40:60 a 75:25;-

15.

20.

25. (B) polimerizar monómero que comprende más de 50% en peso de por lo menos un metacrilato de alquilo con C_1 a C_4 en presencia de un polímero no reticulado de monómero que comprende por lo menos 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C_1 a C_3 , para formar un

gundo polímero de núcleo-envolvente que tiene una envolvente substancialmente no injertada al núcleo; - - - - -

(C) formar una mezcla íntima de los mismos. - - -

5.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los dos polímeros de núcleo-envolvente se mezclan íntimamente por secado de atomización de una mezcla de emulsiones de los mismos.- - - -

10.

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque los dos polímeros de núcleo-envolvente se mezclan íntimamente por coagulado de una mezcla de emulsiones de los mismos.- - - - -

15.

7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque los dos polímeros de núcleo-envolvente se preparan conjuntamente por polimerización simultánea de las envolventes a partir de un solo sistema monomérico formador de las envolventes, en presencia de una mezcla de emulsiones de los dos polímeros de núcleo, formándose por ello la mezcla íntima durante el proceso de polimerización. - - - - -

20.

8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la envolvente de cada uno de los polímeros de núcleo-envolvente está fijada al correspondiente núcleo en menos del 10% (según se mide por medio del proceso de extracción con disolventes descrito ante-

25.

riormente), - - - - -

5. 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la relación de peso de la envolvente al núcleo del primer polímero de núcleo-envolvente es de 65:35 a 75:25. - - - - -

10. 10.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la relación de peso de la envolvente al núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es de hasta 60:40. - - - - -

10. 11.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la relación de peso de la envolvente al núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es de 20:80 a 55:45. - - - - -

15. 12.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la envolvente del segundo polímero de núcleo-envolvente está fijada al núcleo en menos del 5% (según se mide por medio del proceso de extracción con disolventes descrito anteriormente). - - - - -

20. 13.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el dimetacrilato de glicol comprende dimetacrilato de 1,3-butilenglicol. - - - - -

14.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la envolvente, en el caso de ambos polímeros de núcleo-envolvente, es un polímero

de monómero que comprende metacrilato de metilo. - - - - -

5. 15.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho monómero de núcleo de acrilato de alquile comprende, en el caso de ambos polímeros de núcleo-envolvente, acrilato de butilo. - - - - -

16.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el peso molecular medio de viscosidad de la envolvente del primer polímero de núcleo-envolvente es de por lo menos 2 millones. - - - - -

10. 17.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el peso molecular medio de viscosidad del polímero de núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es inferior a 100.000. - - - - -

15. 18.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polímeros de núcleo-envolvente se preparan completamente a partir de monómeros que son ésteres de ácido acrílico o metacrílico. - - -

20. 19.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque uno o más de los polímeros contienen unidades procedentes de uno o más de los siguientes otros monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados: otros ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos, nitrilos, estireno, estireno sustituido y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. - - - - -

20.- Mejoras en un procedimiento del tipo general enunciado en la reivindicación 1, para producir una composición espumable, caracterizadas por mezclar 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo con de 1 a 25 partes en peso de un sistema modificador que comprende una mezcla íntima de: - - - - -

5.

(A) un primer polímero de núcleo-envolvente que tiene una envolvente dura polimerizada a partir de monómero formador de envolvente que comprende más de 50% en peso de por lo menos un metacrilato de alquilo con C₁ a C₄, teniendo de la envolvente un peso molecular medio de viscosidad (\bar{M}_v) superior a 1,5 millones, siendo polimerizada la envolvente en presencia de pero quedando substancialmente no injertada a, un núcleo reticulado polimerizado a partir de monómero formador de núcleo que comprende más de 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C₂ a C₆, y de 0,1 a 5 por ciento en peso, basado en el peso del acrilato de alquilo con C₂ a C₆, de reticulante de dimetacrilato de glicol, siendo la relación de peso de la envolvente al núcleo de 40:60 a 75:25 y - - - - -

10.

15.

20.

(B) un segundo polímero de núcleo-envolvente que tiene una envolvente polimerizada a partir de monómero formador de envolvente que comprende más de 50% en peso de por lo menos un metacri

25.

5. late de alquilo con C_4 a C_{12} , siendo polimerizada la envolvente en presencia de, pero quedando substancialmente no injertada a, un núcleo no reticulado polimerizado a partir de monómero que comprende más de 50% en peso de por lo menos un acrilato de alquilo con C_4 a C_8 y de C_1 a 5 partes en peso de un agente hinchante. - - - - -

10. 21.- Mejoras según la reivindicación 20, caracterizadas porque el primer polímero de núcleo-envolvente se mezcla con el segundo polímero de núcleo-envolvente en una relación de peso de 20:1 a 2:1. - - - - -

15. 22.- Mejoras según la reivindicación 20 ó 21, caracterizadas porque el primer polímero de núcleo-envolvente se mezcla con el segundo polímero de núcleo-envolvente en una relación de peso de 10:1 a 5:1. - - - - -

20. 23.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizadas porque la envolvente de cada uno de los polímeros de núcleo-envolvente está fijada al correspondiente núcleo en menos del 10% (según se mide por medio del proceso de extracción con disolventes descrito anteriormente). - - - - -

25. 24.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizadas porque la relación de peso de la envolvente al núcleo del primer polímero de núcleo-envolvente es de 65:35 a 75:25. - - - - -

25.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizadas porque la relación de peso de en envolvente a núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es de hasta 60:40. - - - - -

5. 26.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, caracterizadas porque la relación de peso de la envolvente al núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es de 20:80 a 55:45. - - - - -

10. 27.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, caracterizadas porque la envolvente del segundo polímero de núcleo-envolvente está fijada al núcleo en menos del 5% (según se mide por medio del proceso de extracción con disolventes descrito anteriormente). - - - - -

15. 28.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, caracterizadas porque el dimetacrilato de glicol comprende dimetacrilato de 1,3-butilenglicol. - - - - -

20. 29.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 28, caracterizadas porque la envolvente, en el caso de ambos polímeros de núcleo-envolvente, es un polímero de monómero que comprende metacrilato de metilo. - - - - -

30.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 29, caracterizadas porque dicho monómero de núcleo de acrilato de alquilo comprende, en el caso de ambos polímeros de núcleo-envolvente, acrilato de butilo. - - - - -

25. 31.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones

nes 20 a 30, caracterizadas porque el peso molecular medio de viscosidad de la envolvente del primer polímero de núcleo-envolvente es de por lo menos 2 millones. - - - - -

5. 32.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 31, caracterizadas porque el peso molecular medio de viscosidad del polímero de núcleo del segundo polímero de núcleo-envolvente es inferior a 100.000. - - - - -

10. 33.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 32, caracterizadas porque los polímeros de núcleo-envolvente se preparan totalmente a partir de monómeros que son ésteres de ácido acrílico o metacrílico. - - - - -

15. 34.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 33, caracterizadas porque uno o más de los polímeros contienen unidades procedentes de uno o más de los siguientes otros monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados: otros ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos, nitrilos, estireno, estireno sustituido y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. - - - - -

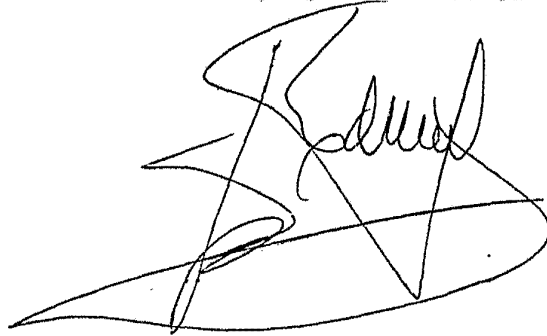
20. 35.- Mejoras en un procedimiento del tipo general enunciado en la reivindicación 1, para extraer espuma, caracterizadas porque, para producir espuma, se introduce una composición obtenida según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 34 en una extrusora y extruirla a una temperatura de unos 250-400°F (aprox., 121-204°C) a través de una matriz.-

25. 36.- " MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO RELATIVO A SIS

TEMAS MODIFICADORES DE ESPUMA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y tres hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 21 MAR. 1975
P.A. M. CURELL SUÑOL

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'P.A. M. Curell Suñol', written over the typed name.