

REF: Case 3024/3025/3110/3111

Esta solicitud es una divisional de
la solicitud de patente espalola n^o.
414.542 del 8 mayo 1.973

Int. Cl. C O P G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

(Divisional II)

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION.

RESIDENCIA: NIAGARA FALLS, New York, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UN POLIMERO DE HALURO DE VINILO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 251.097 del 8.5.72

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

15

20

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.

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

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-
limeros 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
15 métodos de polimerización en masa, en ausencia de disolventes
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 constituidas 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

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-
nulos. 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,

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

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 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 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 puede ser agregado como tal o puede ser formado in situ durante la formación del polímero que ha de ser dispersado.

15 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 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 silicio) con un tamaño de partícula de 0,015 micras, que se

1 encuentra en el mercado bajo el nombre comercial de "Aero-
sil". El procedimiento descrito proporciona un paso 40 %
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-
5 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.

10 En la solicitud de patente estadounidense copendien-
te número de serie 169.838, presentada el 6 de Agosto de
1971, se describe un método de obtención de polímeros y co-
polímeros de cloruro de vinilo de pequeño tamaño de partícula,
mediante un procedimiento de polimerización que implica
una polimerización en dos etapas, en el que en la primera
15 etapa la polimerización se realiza en contacto con un mate-
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.

25 En la patente estadounidense 3.562.358 se describe
un procedimiento para la preparación de polímeros de haluro
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.

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
5 depósitos sobre el equipo de polimerización es considerable-
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,
10 calculada sobre el monómero y con un parámetro de solubili-
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-
ta una absorción reducida de plastificante. En el proceso,
20 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

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
15 método de obtención de un homopolímero o copolímero de ha-
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
30 método de obtención de un homopolímero o copolímero de halu-
ro de vinilo resistente al impacto, como poli(cloruro de
vinilo) sin sacrificio de otras propiedades físicas, por

1 polimerización en masa de un monómero o comonómeros de halo-
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.

10 Asimismo, esta invención se refiere a un método de
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.

20 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-
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-
25 rante el resto de la reacción. En el procedimiento de la in-
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

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-

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 líquida,
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

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
80 % de haluro de vinilo en presencia de 0,1 a 6 % en peso
aproximadamente, preferiblemente de 0,5 a 4 % aproximadamen-
25 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-

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 olefinacrílicos empleadós en la prác-
tica de esta invención, ilustrados por un copolímero de eti-
leno-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 acrila-
to 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

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
10 con mayor resistencia al impacto y facilidad de transforma-
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
copolímico 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 polímico olefíni-
co que contenga insaturación como resultado de la copolime-
rización o terpolimerización de una olefina u olefinas con
30

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-

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
invencción 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-
15 caso brillo y flexibilidad a altas temperaturas como resul-
tado de la tensión residual en el producto moldeado resultan-
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 tales como cloruro de vinilo y un copolímero de olefina-éster 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 actúa estabilizando una porción del polímero de cloruro de vinilo que constituye la fase dispersa que se encuentra presente 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 mediante el uso de este nuevo mecanismo de estabilización durante la etapa inicial del proceso de polimerización en masa 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 suspensión.

20 Aunque no deseamos quedar limitados por ninguna teoría, 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, el copolímero olefin-acrílico que forma el esqueleto y el catalizador de radicales libres es una solución transparente. Tan pronto como el sistema de reacción se calienta para iniciar la reacción, se convierte en una emulsión lechosa. El aspecto similar al de un sistema de polimerización normal en emulsión acuosa persiste durante 1 hora apro-

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.

10 La porción olefínica del copolímero de olefina-éster
acrílico que es el esqueleto de los copolímeros de injerto
de esta invención, se cree que funciona reduciendo la vis-
cosidad en estado fundido del polímero de injerto de halu-
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 haluro
de vinilo y el índice de refracción del éster acrílico es
muy próximo al del haluro 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 plastifican-
te 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

1 masa en la que la conversión en polímero polimerizado en ma-
sa es del 30 al 80 %. La proporción de monómero añadido es
5 generalmente alrededor de 1 a 200 % del peso del polímero,
preferiblemente alrededor del 2 al 150 % del peso del po-
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/cm²).

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.

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.

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

15 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-
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-
limeros 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

1 en la invención son los compuestos α -halogenados, etilénicamente insaturados; capaces de entrar en una reacción de polimerización por adición, por ejemplo fluoruro de vinilo, 5 cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, yoduro de vinilo, 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 α -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 30 composición monomérica etilénicamente insaturada copolimerizable con aquél. Preferiblemente, el otro monómero etilénicamente

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 conte-
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 α -alquílicos o arílicos sus-
tituidos en el núcleo, v.g. o-, m-, o p-metil-, etil-,
propil- o butil-estireno; α -metil-, etil-, propil- o butil-
estireno; fenilestireno y estirenos halogenados como α -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-butilaminoacri-
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. α -cloroacetato de vinilo, α -cloropropionato de
vinilo y α -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

1 acetato de alilo y los correspondientes compuestos metalí-
cos; ésteres de alcoholes alquénílicos, v.g. alcohol β -etil-
alílico y alcohol β -propilalílico; haloacrilatos de alquilo,
5 v.g. α -cloroacrilato de metilo y α -cloroacrilato de etilo,
 α -cloroacrilato de metilo y α -cloroacrilato de etilo, α -bro-
moacrilato de metilo, α -bromoacrilato de etilo, α -fluoracri-
lato de metilo, α -fluoracrilato de etilo, α -yodoacrilato de
metilo y α -yodoacrilato de etilo; α -cianoacrilatos de alquilo,
10 v.g. α -cianoacrilato de metilo, y α -cianoacrilato de etilo,
y α -cianoacrilatos de alquilo, v.g. α -cianoacrilato de meti-
lo y α -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-butenoico, 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. β -clo-

1 roetilsulfuro de vinilo, β -etoxietilsulfuro de vinilo y si-
milares. También se incluyen los hidrocarburos diolefínica-
mente insaturados que contienen dos grupos olefínicos conju-
5 gados y sus derivados halogenados, v.g. butadieno-1,3, 2-me-
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-
feriblemente alrededor del 55 al 85 % en peso de dieno. El
30

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, cloroestireno, 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.

Preferiblemente se utiliza un copolímero de estireno/butadieno con una relación porcentual ponderal de 25/75
15 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.

1 La polimerización en masa por radicales libres puede tener lugar de acuerdo con el procedimiento de la invención a temperaturas entre 25 y 90°C. La reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres. Los iniciadores de radicales libres útiles son los peróxidos, persulfatos, ozónidos, hidroperóxidos, perácidos y percarbonatos orgánicos o inorgánicos, compuestos azo, sales de diazonio, diazotados, peroxisulfonatos, sistemas de trialkilborano-oxígeno y óxidos de amina. El azo-bi-isobutironitrilo es especialmente útil en esta invención. El catalizador se utiliza a concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,01 y 1,0 % en peso, calculado sobre el peso total de los monómeros. Para uso en la polimerización en masa, se emplean generalmente los catalizadores que son solubles en la fase orgánica, como peróxido de benzoilo, peróxido de diacetilo, azo-bi-isobutironitrilo o peróxidicarbonato de di-isopropilo, azo-bi(α -metil- γ -carboxibutironitrilo), peróxido de caprililo, peróxido de lauroilo, hidrocloreuro de azo-bi-isobutiramidina, peroxipivalato de terc-butilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, azo-bi(α , γ -dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azo-bi-(2,4-dimetilvaleronitrilo). Preferiblemente el iniciador empleado se selecciona entre un grupo de iniciadores conocido en la técnica anterior por "catalizadores calientes" o aquellos que presentan un alto grado de 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 producir una degradación previa del producto evidenciada por problemas de color, por ejemplo, aparición de un color rosado.

5

10

15

20

25

30

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 dicitropentadieno, 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
5 ser líquido o sólido, a voluntad. Más preferiblemente, el
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-
10 ductos de polimerización pueden ser mezclados con plastifi-
cantes, lubricantes, termoestabilizantes y estabilizantes
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-
15 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
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/cm²) hasta unas 160-265 psi (11,2-18,6 kg/cm²) 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
30 de la post-polimerización, la adición de monómero durante la

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-
nocido 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-

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 monomé-
rica, el contenido de la vasija se transfiere a un polimeriza-
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/cm²), preferiblemente entre 150 y 190° psi (10,5 y
13,4 kg/cm²). 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/cm²), preferiblemente entre unos 90 y 190
psi (6,3 y 13,4 kg/cm²). 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

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-
30 do (4 libras) da un impacto en unidades pies-libras.

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

10

van utilizando alturas mayores de caída del dardo hasta que se registra un fallo. La resistencia al impacto viene dada por el valor máximo del ensayo pasado. Este aparato mide resistencias al impacto de hasta 14 pies-libras (1,9356 kg-m). Se preparan las muestras para el ensayo mezclando un polímero con 3 partes por cada 100 g de polímero de un estabilizante de estaño vendido bajo el nombre comercial de "Thermolite T-31" y moldeando por compresión una lámina de 1/8" (3,17 mm) de espesor a 400°F (204°C).

15

La temperatura de deformación térmica se mide por el método ASTM D-648 a 264 psi (18,5 kg/cm²).

20

La viscosidad en estado fundido se mide a 400°F (204°C) y 63 rpm, utilizando el aparato Brabender Plasticorder. En la cámara del Brabender, que se mantiene a 400°F (204°C) y 63 rpm, se cargan 55 gramos de muestra conteniendo

25

2 partes de un estabilizante de estaño vendido bajo el nombre comercial de "Thermolite T-31" por cada 100 gramos de 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

EJEMPLO 1

1- En un reactor de primera etapa de tipo vertical,
construido en vidrio, provisto de un agitador del tipo de
5 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
10 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
15 "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.
20

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
25 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
30

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

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-

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-
límero 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-
límero de poli(cloruro de vinilo) con 20 g del copolímero
30 granulado obtenido por el procedimiento anterior. Cuando la

1 temperatura asciende a 60°C, se añaden 5 g de un estabili-
zante de estaño. Este se vende bajo el nombre comercial de
"Thermolite T-31". Se continúa mezclando durante 3 minutos.
5 La mezcla se extruye a 400°F (204°C) y se moldea por compresión 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 empleando la mezcla de este ejemplo es de aspecto lechoso.

EJEMPLO 6

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
15 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,
25 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
30

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-
ro de injerto presenta una reducción del 21 % en la viscosi-
dad en estado fundido. Una lámina de 5 mils (0,127 mm) de
20 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

EJEMPLO 8

1 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
5 turbina radial, se introducen 52 g de un terpolímero de etileno-propileno modificado con un dieno (EPDM) de un peso molecular medio ponderal de 160.000. El polímero 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
10 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 peróxidicarbonato de di-2-tilhexilo 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
15 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
20 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 ($11,7 \text{ kg/cm}^2$).
25 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
30 1 libra (454 g) para eliminar el aire del reactor. La mez-

1 cla se calienta hasta una temperatura de la camisa de 47°C
y la presión se eleva hasta 104 psi (7,3 kg/cm²). 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

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

1 excepción de que se omite el terpolímero de etileno-propileno
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/cm²) 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/cm²) durante un periodo de

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 %, con-
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.

Se ha encontrado que el poli(cloruro de vinilo)
15 (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-

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

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 termoelectrico, 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

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-
sión relativa de 143 psi (10,0 kg/cm²) durante 5 horas mien-
10 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 contienien-
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

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.

10 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

EJEMPLO 17

1 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 Ejem-
5 plo 6, a excepción de que se emplean 25 g de caucho de eti-
lino-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 análi-
sis 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 Ejem-
plo 7, a excepción de que se utilizan 25 g de caucho de eti-
lino-propileno en lugar de 20 g. La reacción se lleva a ca-
bo 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 Ejem-
plo 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
30 $3 \pm 0,5$ % de norborneno. Se utilizan 0,2 g adicionales de

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

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-
25 cal libre utilizada en el Ejemplo 5, se emplean también
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.

EJEMPLO 22

1
5
10
15
20
25
30

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 "Tyryn", 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.

EJEMPLO 23

15

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

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"
(3,17 mm) de espesor. Utilizando esta lámina de resina, se
5 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

TABLA I

Producto del Ejemplo	Polímero del esqueleto, %	Viscosidad relativa en solución	Viscosidad en estado fundido. Par de equi librio, m ⁻³	R. impacto, dando en caída libre ft.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 9,0	2,00	935	>14 (1,9356)
9	EPR 8,8	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	PP 9,0	1,72	325	-
14	CPE 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 (0,1105)

1

5

10

15

20

25

30

TABLE

1

<u>Producto del Ejemplo</u>	<u>Polímero del esqueleto, %</u>	<u>Viscosidad relativa en solución</u>
-----------------------------	----------------------------------	--

6	EPR 6,7	2,08
---	---------	------

5

7	EPR 6,1	2,19
---	---------	------

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
----	---------	------

Homopolímero de cloruro de vinilo

A	-	1,87
---	---	------

15

B	-	1,94
---	---	------

C	-	2,11
---	---	------

D	-	2,48
---	---	------

20

25

30

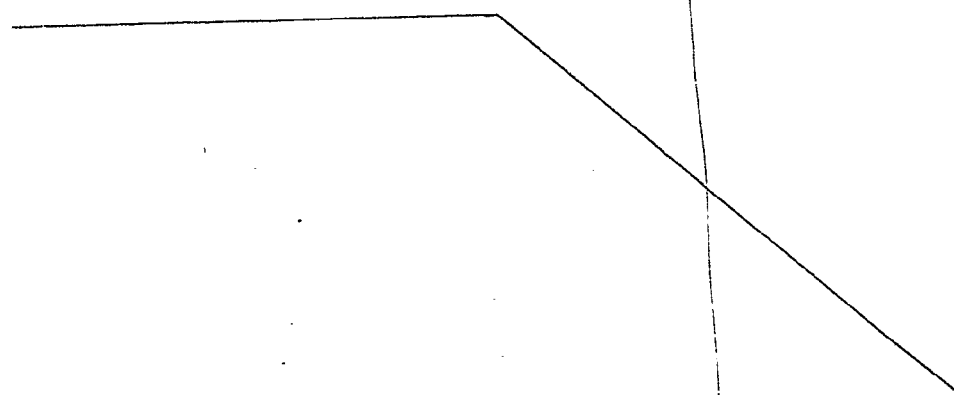
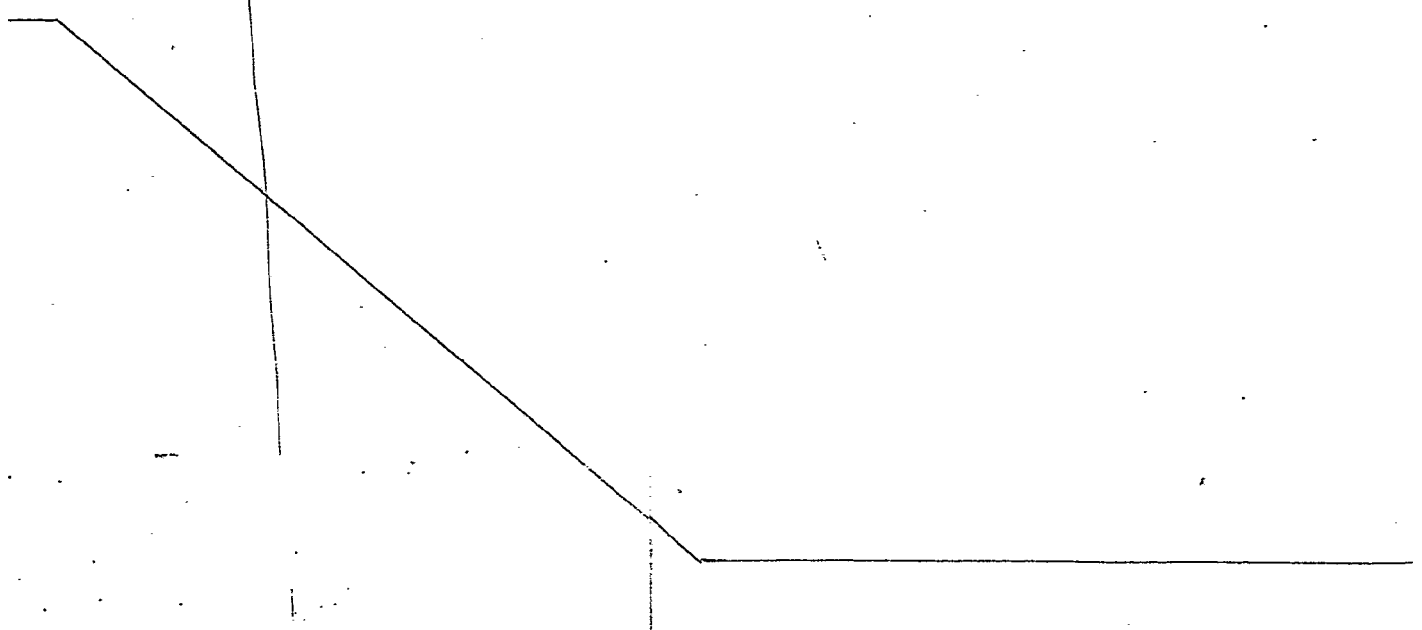


TABLA I

<u>al</u> <u>%</u>	<u>Viscosidad relativa</u> <u>en solución</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>	
7	2,08	1280	4,0	(0,5530)
1	2,19	1595	>14	(1,9356)
0	2,00	935	>14	(1,9356)
8	1,84	800	8,3	(1,1475)
5	1,93	846	>14	(1,9356)
4	2,02	821	6,0	(0,8295)
0	1,72	325	-	
7	2,25	1405	-	
	1,87	860	1,3	(0,1797)
	1,94	1045	1,3	(0,1797)
	2,11	1518	1,2	(0,1659)
	2,48	1700	0,8	(0,1106)



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.

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 peroxidicarbonato 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 167 psi (11,7 kg/cm²).

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-

1 pulsar el aire del reactor. La mezcla se calienta a 50°C y
la presión se eleva a 105 psi (7,4 kg/cm²). 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 sepa-
rar 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 nitró-
10 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
del 63 % en peso, calculado sobre el peso del monómero dispo-
nible 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 es-
tireno-butadieno, siendo la proporción de estireno a buta-
dieno de 25:75, 1,2 ml de una solución al 29 % de peróxido
25 de acetilciclohexano-sulfonilo en ftalato de dimetilo, ven-
dida bajo el nombre comercial de "Lupersol 228P" por la
Lucidol Division de la Pennwalt Company y 3,7 ml de una so-
lución al 40 % de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo en
esencia mineral, vendida bajo el nombre comercial de "Lu-
30 persol 223M" por la Lucidol Division de la Pennwalt Company.

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
1,5 libras (680 g) del cloruro de vinilo monómero para ex-
5 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/cm²).

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/cm²). 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/cm²) 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-

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,

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/cm²).

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 expulsar el aire del reactor. La mezcla se calienta a 50°C y la presión se eleva hasta 105 psi (7,4 kg/cm²). Estas condiciones se mantienen durante un periodo de 4,5 horas. Después la mezcla se calienta y se mantiene durante 2 horas una presión de 170 psi (11,9 kg/cm²). El monómero que no ha reaccionado se expulsa y se recoge en un circuito 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 1 atmósfera de nitrógeno entre ambas 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 (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 vinilo) polimerizado en masa por el procedimiento de esta invención, utilizando las mismas proporciones de ingredientes

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 ± 0,3°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	<u>Plastisol preparado utilizando la resina del</u>	<u>Viscosidad Brookfield (centipoises)</u>
	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-

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/cm² relativos) con nitrógeno. Se repite este proceso y después se añaden 0,5 ml
5 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 suspensión se calienta a una temperatura de 72°C dentro del
10 reactor. Transcurrido un periodo de 2 horas a esta temperatura, el reactor se enfría a 30°C y el cloruro de vinilo se destila del reactor durante un periodo de 2 horas. Se obtiene 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 partes 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 centipoises, medida en un viscosímetro Brookfield LVT, husillo nº 3, velocidad 12 rpm, a 25°C y después de un tiempo de envejecimiento de 2 horas. Un plastisol similar preparado utilizando el producto del procedimiento de post-polimerización
30

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 ftala-
to 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/cm²).
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 acétilciclohexanosulfonilo 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

1 monómero en una bomba de acero presurizada con nitrógeno a 200 psig (14,1 kg/cm² relativos). En el momento de la adición, se abren dos válvulas que conectan la bomba presurizada y el reactor para completar la adición.

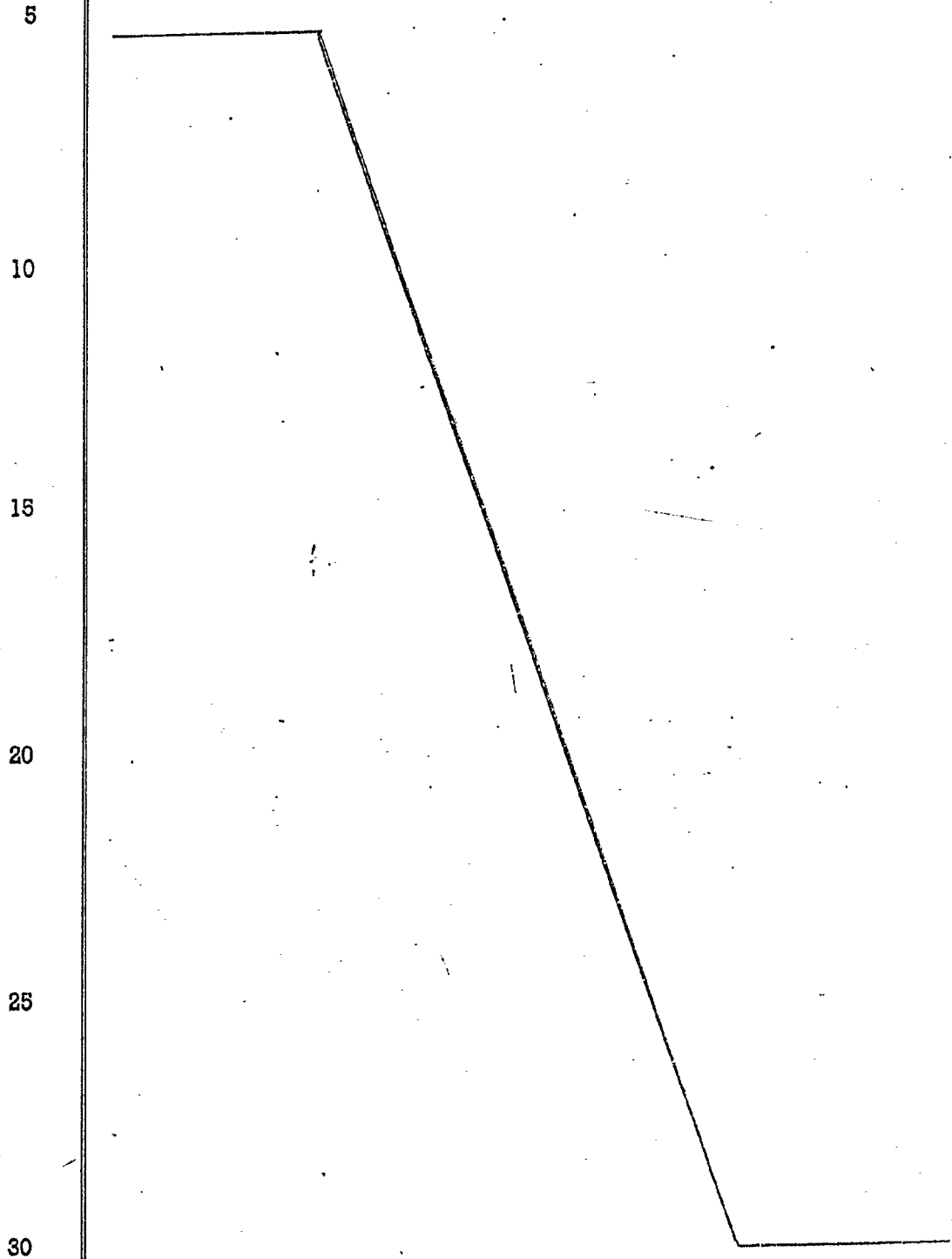


TABLA II

Ej. n ^o	Monómero, % (sobre el ciclo ruro de vinil lo cargado)	Monó- mero adicio- nal	Rendi- miento %	Peso mo- lecular medio ponde- ral	Densi- dad apa- rente, (g/ml)	Tempe- ratura de tra- sición vítreo °C	Viscosidad en estado fundido ¹ (0,2 y 2,0 pul- gadas/min.) (5,1 y 50,8mm/ minuto	Viscosidad del plastisol ² (Viscosímetro Brookfield IVT, husillo n ^o 3, 12 rpm, Después de 250C) Después de 2 horas 4 horas
29	ninguno	ninguno	70	83.200	0,46	73	8,65 x 10 ⁻⁴ 1,9 x 10 ⁻⁴	6500 7700
30	2	acrilato de metilo	70,2	84.800	0,53	65	8,04 x 10 ⁻⁴ 1,89 x 10 ⁻⁴	5200 6200
31	3,6	acrilato de metilo	71,4	95.600	0,66	60	7,05 x 10 ⁻⁴ 1,38 x 10 ⁻⁴	3300 3800

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

2 Viscosidad del plastisol calculada sobre un plastisol normal conteniendo 70 partes de poli(cloruro de vi- nilo) polimerizado en emulsión, 60 partes de ftalato de di-isooctilo y 30 partes del polímero a evaluar.

1

5

10

15

20

25

30

1

TAB

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 ap- rente (g/ml)</u>
29	ninguno	ninguno	70	83.200	0,46
30	2	acrilato de metilo	70,2	84,800	0,53
31	3,6	acrilato de metilo	71,4	95.600	0,66

10

1 Viscosidad en estado fundido evaluada sobre el polí-
de dibutilestafío, vendido bajo el nombre comercial
utilizando un reómetro Instron colocado a 200°C.

15

2 Viscosidad del plastisol calculada sobre un plasti-
nilo) polimerizado en emulsión, 60 partes de ftala

20

25

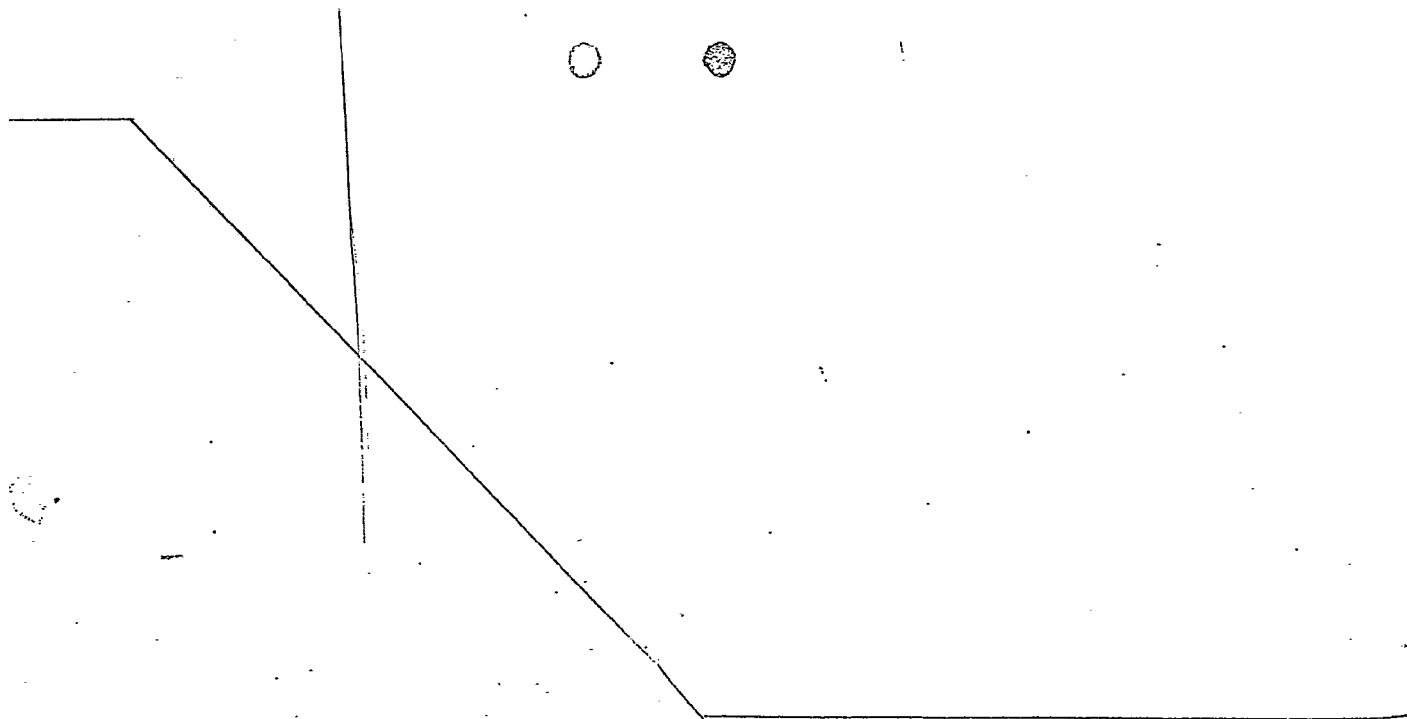
30

TABLA II

S- o l	Rendi- miento %	Peso mo- lecular medio ponde- ral	Densi- dad apa- rente, (g/ml)	Tempe- ratura de tran- sición vítrea °C	Viscosidad en estado fundido ¹ (0,2 y 2,0 pul- gadas/min.) (5,1 y 50,8 mm/ minuto)	Viscosidad del plastisol ² (Viscosímetro Brookfield LVT, husillo nº 3, 12 rpm, 25°C)	
						Después de 2 horas	Después de 4 horas
uno	70	83.200	0,46	73	8,65 x 10 ⁻⁴ 1,9 x 10 ⁻⁴	6500	7700
lato etilo	70,2	84,800	0,53	65	8,04 x 10 ⁻⁴ 1,89 x 10 ⁻⁴	5200	6200
lato etilo	71,4	95.600	0,66	65	7,05 x 10 ⁻⁴ 1,08 x 10 ⁻⁴	3300	3800

Fundido evaluada sobre el polímero conveniendo 2 % de S,S-bi-isooctilmercaptoacetato
tido bajo el nombre comercial de "M. & T-31", por la M & T Chemicals, Inc. Company,
Instron colocado a 200°C.

sol calculada sobre un plastisol normal conteniendo 70 partes de poli(cloruro de vi-
emulsión, 60 partes de ftalato de di-isocetilo y 30 partes del polímero a evaluar.



EJEMPLOS 32-33

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/cm²) 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.

TABLA III

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

<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

1 Aunque esta invención ha sido descrita haciendo referencia 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. Un procedimiento para la preparación de un polímero de haluro de vinilo, caracterizado por una gran productividad del reactor, por una absorción reducida de plastificante por parte del polímero, por una densidad aparente mejorada y por una mayor resistencia al impacto, que comprende la polimerización en masa de por lo menos un monómero de haluro de vinilo o un monómero que se polimerice a la misma o
15 a mayor velocidad que el cloruro de vinilo, en presencia de un polímero de base de haluro de vinilo.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho polímero de base está seleccionado entre los polímeros preparados por procedimientos de polimerización en emulsión, en suspensión y en masa.

25 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, que comprende un proceso de polimerización en masa en dos etapas, en cuya primera etapa una mezcla de reacción es sometida a agitación a gran velocidad hasta que alrededor del 3 al 15 % en peso de dicha mezcla de reacción se ha convertido en polímero y en el que la mezcla de reacción resultante es sometida en una segunda etapa a agitación a baja velocidad hasta que alrededor del 30 al 80 % en peso de dicha mezcla de reacción se ha convertido en polímero.

30 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el

1 que se añade de 1 a 200 % en peso de dicho monómero, calculado sobre el peso del polímero convertido resultante y la mezcla se somete a agitación a baja velocidad hasta que se ha completado la post-polimerización.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que dicho polímero de base de haluro de vinilo es poli(clo-
ruro de vinilo) y dicho monómero es cloruro de vinilo.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que dicho polímero a base de haluro de vinilo es poli-
(cloruro de vinilo) y dicho comonómero está seleccionado entre el grupo formado por ácido acrílico, acrilato de butilo, ácido metacrílico y metacrilato de metilo.

7. Un procedimiento para la preparación de un polí-
mero de cloruro de vinilo que consiste en:

15 (1) Polimerizar cloruro de vinilo en masa en dos etapas, sometiendo en la primera etapa la mezcla de reacción a agitación a gran velocidad hasta que alrededor del 3 al 15 % en peso de dicha mezcla de reacción se ha convertido en polímero y sometiendo la mezcla de reacción resultante a
20 agitación a baja velocidad en una segunda etapa hasta una conversión de alrededor del 30 % como mínimo y

(2) Introducir cloruro de vinilo adicional en la mezcla de reacción en una proporción de aproximadamente 1 a 200 % en peso, calculado sobre el peso del polímero producido en la etapa (1).
25

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE HALURO
DE VINILO.
30

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

5 Madrid, 16 septiembre 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30