

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	450267	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			29 JUL. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 34 013.0		30 de Julio 1975		Alemania. República Federal

37	FECHA DE PUBLICIDAD	38	CLASIFICACION INTERNACIONAL	39	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L		

44	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE MOLDEO TERMOPLASTICAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Dietrich Hardt, Dr. Gert Humme, Dr. Karl. Heinz Ott. Ing. Hans-Eberhard Braese.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Gomez-Acebo.

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a la obtención de masas de moldes termoplásticas, resistentes al impacto, de polímero de cloruro de vinilo de alta tenacidad, excelentes propiedades de procesamiento y alta estabilidad a la luz y al envejecimiento.

5 Las masas de moldeo de la presente invención comprenden

- 1) 75 - 99 partes en peso de polímeros de cloruro de vinilo conteniendo 1 - 10 % en peso de copolímeros de éster de vinilo de etileno,
- 2) 1 - 25 partes en peso de polímeros de injerto de estireno y/o metacrilato de metilo ó de estireno y acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo sobre un caucho terpolímero de etileno-propileno.

10

A) Polímeros de cloruro de vinilo

En el contexto de la invención los polímeros de cloruro de vinilo conteniendo de un 1 a 10 % en peso de copolímero de éster de vinilo de etileno son:

15

- a) las mezclas físicas de cloruro de polivinilo (o de sus copolímeros) con la cantidad correspondiente de copolímero de éster de vinilo de etileno,
- b) los polímeros de injerto de cloruro de vinilo con la cantidad correspondiente de copolímero de éster de vinilo de etileno, ó
- c) las mezclas de cloruro de polivinilo (o de sus copolímeros) y b) con el correspondiente contenido en copolímero de éster de vinilo de etileno.

20

Con preferencia se usa el homopolímero de cloruro de vinilo. Sin embargo, también es posible emplear copolímeros conteniendo hasta un 20 % en peso de otros monómeros copolimerizables. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, éster de vinilo de ácidos monocarboxílicos, diésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, sus anhídridos, sus amidas simples y sustituidas, acrilonitrilo y cloruro de vinilideno.

25

30

Los polímeros de cloruro de vinilo que contienen de un 1 a 10 % en peso de copolímero de éster de vinilo de etileno tienen unos valores K (según Fikentscher, Zeitschrift für Cellulose-Chemie 13, 1932, pág. 58) de 50 a 85. Se pueden obtener en forma conocida por polimerización en suspensión, en emulsión o en masa. Los polímeros de injerto b) se obtienen preferentemente por polimerización en suspensión.

B) Copolímeros de éster de vinilo de etileno.

Los copolímeros de éster de vinilo de etileno dentro del contexto de la presente invención son preferentemente copolímeros de un 80 - 20 % en peso, especialmente un 75 a 45 % en peso de etileno y en forma correspondiente de un 20 a 80 % en peso, con especial preferencia de un 25 a 55 % en peso de éster de vinilo con viscosidades según Mooney (ML-4' a 100°C) de 5 a 60 y valores η (dimetilformamida, 25°C) de 0,2 a 5,0 [100 cc/g]. Se pueden obtener en forma conocida, por ejemplo, por polimerización en emulsión, en solución, en masa, suspensión o precipitación o por combinación de estos procedimientos. El éster de vinilo preferente es acetato de vinilo.

C) Polímeros de injerto de estireno y/o metacrilato de metilo ó de estireno y acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo en cauchos terpolímeros de etileno-propileno.

Las bases de injerto de estos productos son los así llamados cauchos de terpolímero de etileno-propileno, referidos en forma abreviada como cauchos EPDM (monómeros de dienos de etileno-propileno). Son copolímeros de etileno y propileno en proporción en peso de 75 : 25 hasta 40 : 60, que contienen copolimerizado un dieno no conjugado. Este dieno está copolimerizado en tales cantidades de manera que en polímero, por 1000 átomos de carbono, estén presentes aproximadamente unos 1 a 15 enlaces dobles C=C, correspondiente a un índice de iodo de aproximadamente 2 a 30.

Dienos no conjugados, especialmente preferentes, son dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilidennorborneno o sus homólogos (otros alquiliden-norbornenos, triciclopentadieno, heptadieno, octadieno), bien individualmente o en combinación. Tienen preferencia los cauchos EPDM con viscosidades según Mooney (ML-4'; 100°C) entre 20 y 150. También es posible emplear mezclas de cauchos EPDM y copolímeros de éster de vinilo de etilideno y mezclar los polímeros de injerto obtenidos con cloruro de polivinilo.

Monómeros de injerto son:

- a) estireno y/o metacrilato de metilo, ó
 10 b) estireno, acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo.

Las mezclas de monómeros no deberán contener mas de un 50 % en peso de acrilonitrilo. El estireno puede estar sustituido total ó parcialmente por α -metilestireno. Tienen especial preferencia las mezclas de estireno y acrilonitrilo.

15 Copolímeros de injerto particularmente preferentes de este tipo son aquellos en los cuales se mantienen las siguientes proporciones en peso:

$$1 < \frac{\text{estireno}}{\text{acrilonitrilo}} < 9$$

$$0,3 < \frac{\text{base de injerto}}{\text{monomero de injerto}} < 4$$

20 en particular

$$1,5 < \frac{\text{estireno}}{\text{acrilonitrilo}} < 4$$

$$0,5 < \frac{\text{base de injerto}}{\text{monomero de injerto}} < 2,5$$

Polimerización de injerto

Polimerización de injerto significa la polimerización de los monómeros de injerto en presencia de bases de injerto. Durante la reacción parte de los monómeros se polimerizan en la base de injerto en forma de una cadena lateral. Esta parte del polímero preformado se liga químicamente a la base de injerto. Además, se forma un polímero libre de

monómeros de injerto. La proporción en peso entre el polímero químicamente ligado (injertado) a la base de injero y el polímero libre se conoce como grado de injerto. Este grado de injerto y el peso molecular, tanto de los polímeros injertados como del polímero libre se regulan en escala considerable por las condiciones de polimerización (temperatura, activación, regulación del peso molecular, disolventes, condiciones de la agitación y cantidades de monómero). Por lo tanto, las condiciones de polimerización se han de seleccionar cuidadosamente para obtener productos con propiedades óptimas.

10 El activador de polimerización, la velocidad de polimerización y la temperatura de polimerización están relacionadas entre si. Para una temperatura de polimerización dada es posible seleccionar activadores adecuados a base de los tiempos de valor medio tabulados en la literatura y viceversa.

15 La reacción de polimerización de injerto precisa temperaturas de como mínimo 80°C , preferentemente entre 100 y 140°C , preferentemente entre 110 y 130°C .

Son especialmente adecuados los activadores de peróxido, tales como los peróxidos di-terc.butílicos, hidroperóxidos cuménicos, hidroperóxidos terc.butílicos y peróxidos dicumílicos.

20 En los casos donde se agreguen agentes reductores es asimismo posible utilizar activadores en los cuales la proporción de descomposición es demasiado baja a las temperaturas especificadas.

Reguladores del peso molecular adecuados son los mercaptanos de cadena relativamente larga, los terpinolenos y las α -olefinas.

25 El proceso de polimerización empleado de acuerdo con la presente invención es la polimerización en solución, preferentemente en hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición (p.eb. $_{760}$) de 80 a 150°C . Tienen preferencia el benceno y el tolueno.

30 Preferentemente se trabaja con concentraciones, es decir, con

una proporción en peso entre disolvente y monómeros de injerto más base de injerto de 2,5 : 1 a 10 : 1, siendo la proporción preferente para el benceno de ≈ 10 y para el tolueno $< 5:1$.

Aislamiento del polímero de injerto EPDM

5 El polímero de injerto se aísla preferentemente por stripping y concentración por evaporación en tornillos evaporadores.

Preparación de las composiciones de moldeo según la presente invención

10 Para la mezcla y la preparación son adecuados los mezcladores de alta velocidad y los trenes de rodillos usuales. Es posible partir de material pulverulento o de material granulado. Las composiciones plastificadas en rodillos o en amasadoras pueden asimismo ser prensadas o calandradas. Las mezclas pulverulentas y los granulados pueden ser extruidos, moldeados por inyección o sopladas según métodos conocidos.

15 Las composiciones de moldeo según la presente invención pueden contener estabilizadores convencionales, es decir, sistemas de estabilización a base de plomo, bario/cadmio, calcio/zinc, compuestos orgánicos del estaño y estabilizadores orgánicos, por ejemplo, α -fenilindol, difeniltioúrea, ésteres de ácido α -aminocrotónico, ésteres de ácido graso epoxidados, bien individualmente o en combinación. Asimismo es posible agregar lubricantes para el cloruro de polivinilo.

20

Los plastificantes polímeros y monómeros se pueden agregar a las composiciones de moldeo bien individualmente o en combinación. Asimismo es posible agregar agentes de propulsión físicos o químicos para obtener una estructura espumada bajo condiciones de procesamiento adecuadas.

25 Asimismo es posible la adición de los agentes de procesamiento y de agentes auxiliares para el flujo convencionales, al igual que en la elaboración de cloruro de vinilo puro o resistente al impacto. Se pueden emplear igualmente agentes antiestáticos, absorbentes de los rayos

ultravioleta, antioxidantes, agentes inhibidores de la inflamación, pigmentos y materiales de carga.

Las composiciones de moldeo contienen como máximo un 25 % en peso de polímero de injerto EPDM. El máximo contenido en caucho EPDM de las composiciones de moldeo es preferentemente de un 18 % en peso. En lugar de emplear un polímero de injerto también es posible emplear mezclas de polímeros de injerto EPDM con distintas proporciones entre base de injerto y monómero de injerto y/o de distintos cauchos de EPDM.

En lugar de emplear polímeros de injerto EPDM puros es asimismo posible emplear mezclas de los polímeros de injerto con copolímeros de monómeros de injerto.

Propiedades y empleos de las composiciones de moldeo según la presente invención.

Las composiciones según la presente invención se pueden emplear como composiciones de moldeo termoplásticas y representan productos muy tenaces del tipo del cloruro de polivinilo resistentes al impacto. Son extremadamente tenaces, también a temperaturas hasta -40°C . La dureza, resistencia a la tracción, resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad corresponden a las exigencias impuestas al cloruro de polivinilo rígido.

Las composiciones de moldeo se pueden procesar a temperaturas hasta 240°C y, por lo tanto, son mucho más seguras en su procesamiento que el cloruro de polivinilo resistente al impacto standard.

Finalmente, tienen una estabilidad especialmente buena a la luz y al envejecimiento.

Las composiciones de moldeo según la presente invención se emplean principalmente para la fabricación de perfiles, láminas extrudidas y artículos moldeados por inyección. La aplicación especial para los perfiles es el sector de la construcción y de los muebles, por ejemplo, per

files de ventanas, marcos de puertas, revestimientos de balcones, canales de tejados, postes de señales, barandillas de escaleras, listones para cortinas, listones para vallas, perfiles de bancos, distintas clases de placas para el revestimiento de paredes, etc. Por moldeo por inyección es posible fabricar, por ejemplo, artículos domésticos y de uso, pequeñas piezas para la industria del automovil, carcasas para máquinas de oficina y apliques eléctricos, así como muebles y partes de muebles. Las aplicaciones potenciales para las películas claudradas se encuentran en el sector del embalaje, mientras películas especialmente coloreadas y muestreadas se pueden emplear como material de revestimiento para tapizados y recubrimientos en la industria del mueble. Por el procedimiento de extrusión se pueden fabricar botellas resistentes al impacto.

Ejemplos

Descripción de los productos de partida empleados en los ejemplos:

15 1. Obtención de los polímeros de injerto EPDM/EVA

Los polímeros EPDM/EVA se obtienen conforme a la siguiente receta general:

E partes en peso de caucho EPDM y, en caso dado,
 V partes en peso de copolímero EVA se disuelven en
 20 L partes en peso de disolvente. Se agregan
 S partes en peso de estireno y
 A partes en peso de acrilonitrilo y la solución se calienta a
 T°C (= temperatura de polimerización). Después de la adición de
 J partes en peso de iniciador, la polimerización se realiza durante
 25 t horas a la temperatura de polimerización arriba indicada.

Las conversiones de monómeros obtenidas ascienden hasta > 98 %. A la solución de polímero se le agregan, referido a la suma E + S + A + V, 0,5 partes en peso de un antioxidante fenólico (2,6-di-terc.butil-p-cresol) y 0,5 partes en peso de un co-estabilizador (tiodipropionato de dilaurilo),

después de lo cual el polímero se aísla por stripping. Los grupos obtenidos se secan a 70°C en un armario secador de vacío.

Recipiente de polimerización: acero V2A, diseñado para presiones de hasta 6 bar, agitador barredor de las paredes, diseñado para viscosidades de > 1000 poises.

5

Stripper: stripper standard de la clase empleada usualmente en la tecnología del caucho.

Los distintos polímeros EPDM y EPDM/EVA se muestran en la tabla 1.

10

Como la transformación de los monómeros asciende a $\geq 98\%$ se supone para la ulterior discusión que el contenido en caucho del polímero de injerto es igual a la cantidad de caucho EPDM ó EPDM/EVA (E) empleado para la reacción de injerto.

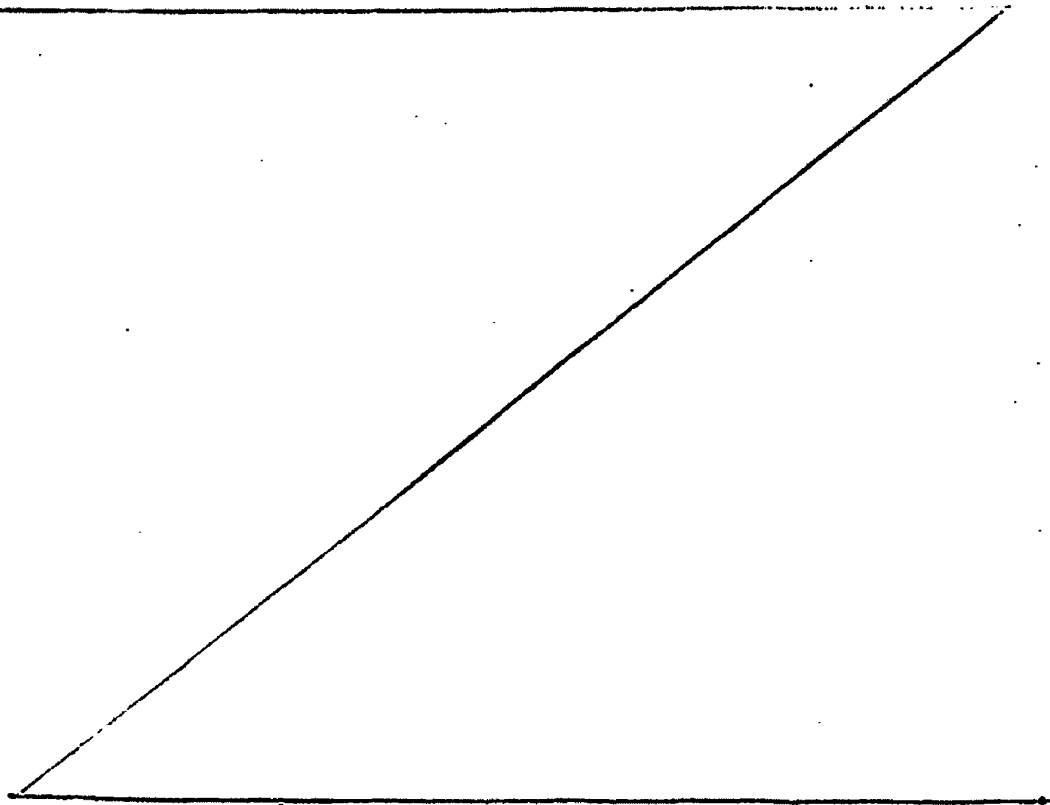


Tabla 1

Número de polímero de injerto EPDM ó EPDM/EVA	1	2	3	4	5
Disolvente (L) *					
Tipo	T	B	T	T	T
Cantidad	300	500	300	300	300
Caucho EPDM (E)					
Cantidad de caucho	50	50	45	30	80
Componente dieno **	DCPD	EN	EN	EN	EN
Índice de iodo	12	24	24	24	24
Valor Mooney (ML 1-4', 100°C)	70	90	90	90	90
Copolímero de etileno/acetato de vinilo (V) del tipo EVA 3	-	-	-	-	-
Monómero de injerto					
Estireno (S)	37,5	37,5	41,3	52,5	15
Acrilonitrilo (A)	12,5	12,5	13,7	17,5	5
Temperatura de polimerización	120	120	120	120	120
Iniciador (J) ***					
Peróxido	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
Cantidad	0,9	0,9	0,9	1,25	0,3
Tiempo de polimerización (t)	14	14	14	14	14

* B = benceno ** EN = 5-etiliden-2-norboneno

*** DTBP = peróxido di-terc.butilico T = tolueno

DEPD = dicitlopentadieno

2. Descripción de los tipos de PVC empleados

Una suspensión de PVC con un valor K de 68 (Vestolit VS 6858, un producto de Chemische Werke Huls) es empleado para la preparación de las composiciones de moldeo termoplásticas. Este PVC en suspensión se pre-estabiliza según se describe más adelante para formar dos tipos distintos y a continuación se procesa para la obtención de las composiciones de moldeo de PVC según la presente invención.

El PVC estabilizado con un compuesto de estaño se obtiene como sigue:

10 Cloruro de polivinilo - tipo Y

100 partes en peso de suspensión de cloruro de polivinilo con un valor K de 68 se mezcla con 1,5 partes en peso de diéster de ácido di-n-octilestannotrioglicólico en un mezclador rápido (2000 rpm) subiendo la temperatura a 120°C. A continuación se enfría a una velocidad de agitación más reducida.

El PVC estabilizado con un compuesto de bario/cadmio se obtiene como sigue:

Cloruro de polivinilo - tipo Z

100 partes en peso de suspensión de cloruro de polivinilo con un valor K de 68 se mezclan durante 5 minutos en un mezclador de alta velocidad (2000 rpm) con 2,5 partes en peso de laurato de Ba/Cd, 0,8 partes en peso de trifenilfosfito, 1,0 partes en peso de aceite de soja epoxidado, 0,5 partes en peso de éster de ácido dicarboxílico, 0,4 partes en peso de éster de ácido montánico, 0,4 partes en peso de cera de polietileno y 3,0 partes en peso de dióxido de titanio, elevando la temperatura a 120°C. A continuación se enfría a temperatura ambiente a una velocidad de agitación más reducida.

3. Descripción del copolímero de etileno/acetato de vinilo empleado

(denominado en forma abreviada copolímero EVA)

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo empleados para la obtención de las mezclas de la presente invención están caracterizados por su contenido en VAC, la viscosidad según Mooney (DIN 53523, ML 4 a 100°C) y su valor η (viscosidad intrínseca, medida en dimetilformamida a 25°C).

Se emplean los productos siguientes:

	Contenido en VAC	Visc. Mooney	Valor η
EVA 1	39	21	1,0
EVA 2	43	18	0,9
10 EVA 3	45	22	1,1
EVA 4	32	11	0,7
EVA 5	51	14	0,8

4. Descripción de los polímeros de injerto de cloruro de vinilo en copolímero de etileno/acetato de vinilo empleados (EVA)

15 a) Polímero de injerto P 1

Este polímero de injerto se compone de un 50 % en peso de un copolímero de acetato de vinilo de etileno con un contenido en acetato de vinilo de un 43 % en peso, tipo EVA 2, y un 50 % en peso de cloruro de polivinilo. Se obtiene según la publicación alemana DOS 1 495 694. El valor K del producto de injerto, medido en ciclohexanona a 25°, es de 75.

b) Polímero de injerto P 2

Este polímero de injerto se compone de un 10 % en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de un 45 % en peso, tipo EVA 3, y un 90 % en peso de cloruro de polivinilo. Se obtiene según la publicación alemana DOS 1 495 694. El valor K del producto de injerto, medido en ciclohexanona a 25°C, asciende a 68.

El polímero de injerto del tipo P 2 se estabiliza previamente análogo al PVC del tipo Z (párrafo 20).

5. Preparación de las mezclas según la presente invención

Para preparar las mezclas según la presente invención, los productos descritos en los apartados 1 a 4 se homogenizan intensamente durante 10 minutos en un tren de rodillos de laboratorio con las proporciones de mezcla señaladas en los ejemplos individuales a temperaturas de 170, 180, 190 y 200°C, a no ser que se indique otra cosa. Las pieles de laminación extraídas a las distintas temperaturas se pre-calientan a continuación a la misma temperatura durante 7 minutos en una prensa bajo ausencia de presión seguido de una conformación bajo presión durante 3 minutos para formar placas que se emplean como probetas de ensayo conforme a lo normalizado.

Para la obtención de las mezclas según la presente invención se puede proceder naturalmente conforme a la tecnología del PVC usual mezclando previamente todos los componentes antes de su alimentación a los rodillos con el estabilizador de PVC (mezclador rápido de laboratorio) después de lo cual se efectúa la homogenización en los rodillos.

6. Realización de los ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos de las mezclas de polímero se efectúan conforme a las Normas citadas a continuación:

20 Resistencia al impacto a_n , DIN 53 453 (kJ/m³)

Temperaturas: temperatura ambiente

Resistencia al impacto en pieza entallada a_k , DIN 53 453 (kJ/m²)

Temperatura ambiente, 0°, -20°C

Temperatura según Vicat: DIN 53 460 (°C)

25 Resistencia a la flexión σ_{bf} : DIN 53 452 (M Pa)

Dureza a la presión de bola $H_{c,30}$: DIN 53 456 (M Pa)

7. Realización de los ensayos de envejecimiento:

Para estos ensayos se emplea el aparato siguiente:

Weatherometer

Condiciones: Lámpara de arco de carbón. Tambor giratorio para las muestras
y grupo pulverizador. Ciclo de riego: 17 min de exposición
3 min de exposición
y pulverización

5

Temperatura del panel negro:

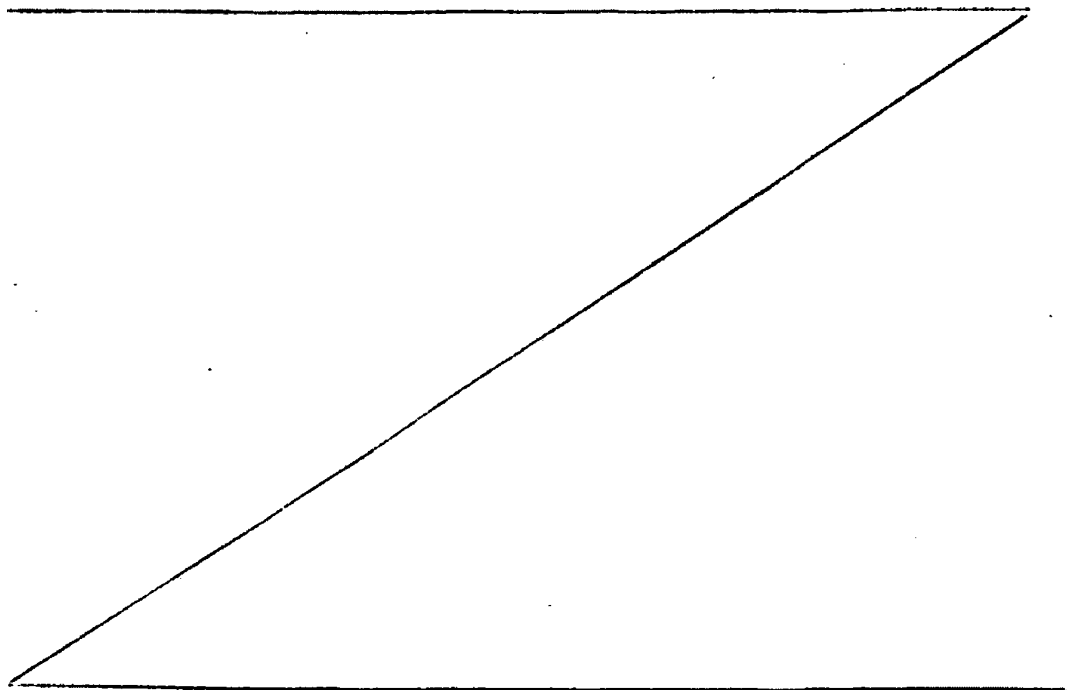
Antes de la pulverización: 42°C

Después de la pulverización: 22°C

Ejemplo 1

10

En el ejemplo a continuación se comparan las propiedades de tenacidad, determinadas en dependencia de la temperatura de elaboración o procesamiento seleccionadas en cada caso, de un cloruro de polivinilo resistente al impacto, obtenido de cloruro de polivinilo y de un polímero de injerto de EVA/PVC (1:1), de la mezcla según la presente invención, que
15 adicionalmente contiene un polímero de injerto EPDM



Mescla	Composición	H _c , 30" (MPa)	a _n 230C (kJ/m ²)	Vicat 9C	δbF (MPa)	Tempera- tura de procesa- miento, 9C
5	I A 1 84 partes en peso de PVC tipo Z	69,1	11	76	48,7	170
	16 partes en peso de polímero de injerto P 1	71,9	43	77	58,8	180
		92,0	14	78	72,6	190
		92,4	9	80	74,2	200
10	I A 2 84 partes en peso de PVC tipo Z	72,3	17	77	49,2	170
	12 partes en peso de polímero de injerto P 1	78,9	47	78	61,2	180
		91,6	39	79	71,3	190
	4 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1	91,5	31	79	73,7	200
15	I A 3 84 partes en peso de PVC tipo Z	74,7	28	78	52,7	170
	8 partes en peso de polímero de injerto P 1	87,6	58	79	68,9	180
		92,9	49	79	72,0	190
	8 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1	92,4	38	79	74,5	200
20	I B 1 88 partes en peso de PVC tipo Z	79,1	9	77	50,1	170
	9 partes en peso de polímero de injerto P 1	94,5	34	78	71,2	180
		102,7	10	80	79,2	190
	3 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 2	101,8	5	80	80,4	200
25	I b 2 88 partes en peso de PVC tipo Z	82,8	12	78	56,4	170
	6 partes en peso de polímero de injerto O 1	97,1	46	79	69,1	180
		99,6	42	80	76,9	190
	6 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 2	101,2	25	81	79,7	200

a_n (kJ/m²) a temperatura ambiente: todos los testigos de ensayo sin romper.

Es evidente por las cifras arriba indicadas que las propiedades de tenacidad a temperaturas crecientes se mejoran según se aumenta la adición de polímero de injerto EPDM. Esto vale para un contenido en elastómero total de un 6 y un 8 % en peso.

Ejemplo 2

Este ejemplo sirve para demostrar el mejor efecto de tenacidad por la adición de un polímero de injerto EPDM a las mezclas de cloruro de polivinilo y un polímero de injerto EVA/PVC con bajo contenido en EVA (proporción entre EVA y PVC \pm 1 : 9)

Mezcla	Composición	H _c , 30" (MPa)	a _k 230C (kJ/m ²)	Vicat 0C	σ _{bF} (MPa)	Temperatura de procesamiento 0C
10	II A 1 80 partes en peso de polímero de injerto P 2	74,1	12	77	48,3	170
		78,5	48	78	55,3	180
	20 partes en peso de PVC tipo Z	92,8	21	79	76,4	190
		92,7	8	79	78,2	200
15	II A 2 60 partes en peso de polímero de injerto P 2	77,5	20	77	50,6	170
		93,6	54	79	71,8	180
	36 partes en peso de PVC tipo Z	99,9	44	79	77,0	190
		104,5	34	80	79,5	200
20	II A 3 40 partes en peso de polímero de injerto P 2	81,7	49	77	57,6	170
		88,9	69	78	64,6	180
	52 partes en peso de PVC tipo Z	96,2	55	79	72,8	190
		101,4	42	80	78,1	200
25	II B 1 60 partes en peso de polímero de injerto P 2	84,5	27	78	59,4	170
		98,2	11	79	70,5	180
	40 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1	102,7	5	80	78,2	190
		101,6	4	79	80,1	200
30	II B 2 45 partes en peso de polímero de injerto P 2	90,8	25	79	62,6	170
		96,9	54	79	75,9	180
	52 partes en peso de PVC tipo Z	96,1	48	80	79,9	190
		106,2	26	81	79,8	200
3 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1						

a_n (kJ/m²) a temperatura ambiente, todos los testigos de ensayo sin romper.

Con contenido en elastómero total mantenido igual de un 8 % en peso aumenta la resistencia al impacto en pieza entallada según se incrementa la proporción en polímero de injerto EPDM; además, se puede apreciar claramente que a temperatura de procesamiento mas alta hasta 200°C el sistema EVA puro pierde gradualmente su tenacidad, los productos de la presente invención, sin embargo, casi no presentan ningun decrecimiento de su tenacidad.

La misma observación se aprecia en una mezcla (II b 1, II b 2) que solo tiene un contenido en elastomero total de un 6 %.

10 Ejemplo 3

También las mezclas resistentes al impacto de cloruro de polivinilo y de copolímeros EVA se mejoran mediante la adición de polímeros de injerto EPDM en su tenacidad absoluta y con respecto a su constancia a la estabilidad al impacto en pieza entallada según se aumenta la sollicitud de la elaboración.

Mezcla	Composición	H _c , 30"	a _k 23°C (kJ/m ²)	a _k +0°C (kJ/m ²)	a _k -20°C (kJ/m ²)	Vicat (°C)	σ _{bf} (MPa)	Temp. de proc. (°C)	
20	III A 1	92 partes en peso de PVC tipo Y	87,0	51	11	7	79	64,0	170
		8 partes en peso de EVA 1	93,0	29	7	4	79	77,0	180
			95,0	10	5	3	80	77,1	190
			96,9	4	4	3	80	80,4	200
25	III A 2	90 partes en peso de PVC tipo Y	84,2	57	14	10	80	68,5	170
		6 parte en peso de EVA 1	95,0	55	13	9	80	75,6	180
		4 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1	94,8	38	9	8	80	76,1	190
			95,7	27	8	7	80	78,7	200
30	III A 3	88 partes en peso de PVC tipo Y	86,5	65	21	14	80	72,2	170
		4 partes en peso de EVA 1	93,7	59	16	12	81	75,1	180
		8 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1	94,1	47	14	11	80	79,4	190
			96,2	41	14	9	80	78,5	200

a_n (kJ/m²) a temperatura ambiente, todos los testigos de ensayo sin romper

Especialmente llamativa es la mejorada resistencia al impacto en pieza entallada a 0°C y -20°C. Mediante cantidades incrementadas de adición de polímero de injerto EPDM se mejora, tal y como demuestran III A 2 y III A 3, también las tenacidades a altas temperaturas de elaboración en comparación con los sistemas de EVA/PVC puros.

A continuación se describen ulteriores mezclas de PVC con tipos EVA de contenidos de VAC distintos, así como su ampliación por los polímeros de injerto EPDM/SAN

Mezcla	Composición	H, 30" (N Pa)	a _n , 23°C (kJ/m ²)	Vicat (°C)	Temp. de proc. °C
10 III B 1	92 partes en peso de PVC tipo Y	94,5	19	80	180
	8 partes en peso EVA 4	96,3	7	81	190
15 III B 2	88 partes en peso de PVC tipo Y	95,1	28	81	180
	4 partes en peso de EVA 4	98,7	25	81	190
	8 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1				
20 III C 1	92 partes en peso de PVC tipo Y	92,4	21	81	180
	8 partes en peso de EVA 5	96,9	5	81	190
25 III C 2	88 partes en peso de PVC tipo Y	99,4	31	81	180
	4 partes en peso de EVA 5	101,2	21	81	190
	8 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1				

a_n (kJ/m²) a temperatura ambiente: todos los testigos de ensayo sin romper.

Ejemplo 4

Mientras en los ejemplos 1 - 3 se muestra que según aumentan las temperaturas de elaboración o procesamiento las tenacidades al impacto en pieza entallada de las mezclas de la presente invención son solo influenciadas en forma muy reducida, el presente ejemplo 4 ilustra sobre la

correlación entre la duración de la procesabilidad a temperatura constante (180°C) y la resistencia al impacto en pieza entallada resultante.

Mezcla	Composición	H _c , 30" (MPa)	a _k 230C (kJ/m ²)	Vicat (°C)	δbF (MPa)	Tiempo de laminado (min)
5	IV A 1 60 partes en peso de polímero de injerto P 2 40 partes en peso de PVC tipo Z	98,2	11	79	70,5	10
		98,6	6	79	72,3	15
		99,5	5	79	71,4	20
		98,7	5	79	71,9	25
		98,7	4	80	72,8	30
10	IV A 2 45 partes en peso de polímero de injerto P 2 52 partes en peso de PVC tipo Z 3 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 1	96,4	49	79	75,9	10
		99,1	42	80	78,9	15
		102,8	33	80	79,1	20
		101,7	17	80	80,3	25
15	IV A 3 30 partes en peso de polímero de injerto P 2 64 partes en peso de PVC tipo Z 6 partes en peso de polímero de injerto EPDM Nº 1	98,0	50	81	76,8	10
		100,4	46	80	81,2	15
		102,3	42	80	81,2	20
		99,7	45	80	79,6	25
20	IV A 4 15 partes en peso de polímero de injerto P 2 76 partes en peso de PVC tipo Z 9 partes en peso de polímero de injerto EPDM Nº 1	98,2	67	79	78,3	10
		100,8	63	80	79,4	15
		100,0	59	80	81,2	20
		101,7	54	82	79,6	25
25		102,0	58	82	79,5	30

a_k (kJ/m²) a temperatura ambiente: todos los testigos de ensayo sin romper.

Mientras en un sistema EVAC/PVC puro con un 6 % de contenido en elastómero ya después de un tiempo de laminación de 15 minutos la resistencia al impacto en pieza entallada ha descendido al nivel del PVC duro, presentan las mezclas preparadas bajo adición de polímeros de injerto EPDM una clara reducción de la sensibilidad al procesamiento durante el tiempo de laminación indicado según aumenta el contenido en EPDM; al mismo tiempo se evidencia también aquí que el nivel absoluto de la resistencia al impacto en pieza entallada se encuentra por encima del sistema EVA/PVC.

Ejemplo 5

El ejemplo siguiente demuestra que la tenacidad de los sistemas EVA/PVC se mejora simplemente mediante la adición de polímeros de injerto EPDM, donde la proporción entre base de injerto y monómero injertado se encuentra dentro del margen reivindicado.

Mezcla	Composición	H _{c,30"} (MPa)	a _k 23oC (kJ/m ²)	Vicat (°C)	σ _{bF} (MPa)	Temperatura de procesamiento (°C)	
10	V A 1	84 partes en peso de PVC tipo Z	69,1	11	76	48,7	170
			71,9	43	77	58,8	180
		16 partes en peso de polímero de injerto P 1	92,0	14	78	72,6	190
			92,4	9	80	74,2	200
15	V A 2	87 partes en peso de PVC tipo Z	101,2	8	79	76,9	170
			99,8	5	80	78,5	180
		8 partes en peso de polímero de injerto P 1	104,1	4	80	81,3	190
		5 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 5	104,0	4	81	84,3	200
20	V A 3	83,1 partes en peso de PVC tipo Z	75,1	22	78	52,4	170
			82,7	48	78	52,4	170
		8,0 partes en peso de polímero de injerto P 1	91,4	38	79	70,0	190
		8,9 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 5	92,9	32	80	75,6	200
25	V A 3	78,7 partes en peso de PVC tipo Z	94,2	7	80	74,7	170
			97,0	6	81	74,2	180
		8,0 partes en peso de polímero de injerto P 1	102,5	4	81	79,1	190
		13,3 partes en peso de polímero de injerto EPDM nº 4	105,4	3	81	82,2	200

a_n (kJ/m²) a temperatura ambiente: todos los testigos de ensayo sin romper.

Por lo tanto, el uso de un polímero de injerto EPDM con un contenido en caucho de un 80 % en peso es inefectivo; lo mismo vale para un polímero de injerto EPDM con un contenido en caucho de solo un 30 % en peso. El ejemplo V A 3 demuestra nuevamente la eficacia de una mezcla comprendida

dentro del margen de la presente invención en comparación con el producto V A 1 sin modificar.

Ejemplo 6

En el ejemplo a continuación se muestra que también los polímeros de injerto obtenidos bajo empleo de mezclas de EPDM y copolímeros EVA como base de injerto son claramente superiores en sus tenacidades a los productos de injerto que solo contienen EVA.

Mezcla	Composición	$H_c 30''$ (MPa)	$a_k, 23^\circ C$ (kJ/m ²)	Vicat (°C)	σ_{bF} (MPa)
10	VI A 1 88 partes en peso de PVC tipo Y 12 partes en peso de polímero de injerto P 1	102,4	5	79	81,5
15	VI A 2 88 partes en peso de PVC tipo Y 12 partes en peso de polímero de injerto EPDM/EVA n° 7	99,1	26	81	80,6
20	VI A 3 88 partes en peso de PVC tipo Y 12 partes en peso de polímero de injerto EPDM/EVA n° 6	98,1	45	80	78,2

a_n (kJ/m²) a temperatura ambiente: todos los testigos de ensayo sin romper

La temperatura de procesamiento para todas las mezclas fué de 180°C (10 minutos rodillo; 10 minutos prensa, como expuesto en los ejemplos anteriores). Mientras bajo las condiciones de procesamiento indicadas, que corresponden totalmente con las de la práctica, la mezcla conteniendo un 6 % de EVA presenta una resistencia al impacto en pieza entallada de solo 5 kJ/m², se logran al emplear los polímeros de injerto según la presente invención resistencias al impacto en pieza entallada de 26 y 45 kJ/m²

Ejemplo 7

Para determinar la estabilidad a la luz y al envejecimiento se sometieron mezclas de la composición a continuación al ensayo en el Weatherometer mencionado en las instrucciones generales en la introducción de los ejemplos.

Mezcla I A 1 según el ejemplo 1

	84 % en peso de PVC tipo Z	84 % en peso de PVC tipo Z
10	16 % en peso de polímero de injerto P 1, conteniendo adicionalmente un 3 % en peso, referido a la mezcla total, de TiO ₂	8 % en peso de polímero de injerto P 1, conteniendo adicionalmente un 3 % en peso, referido a la mezcla total, de TiO ₂
	Temperatura de procesamiento 180°	Temperatura de procesamiento 180°C

Ninguna de las mezclas presenta después de 3000 horas en el Weatherometer variación alguna con respecto al valor 0.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarle en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de masas de moldeo termo-plásticas, caracterizado porque (1) 75 a 99 partes en peso de un polímero de cloruro de vinilo, conteniendo de un 1 a 10 % en peso de un copolímero de éster de vinilo de etileno, se hace reaccionar con (2) 1 - 25 partes en peso de polímeros de injerto de estireno y/o metacrilato de metilo ó de estireno y acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo sobre un caucho terpolímero de etileno-propileno.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de éster de vinilo de etileno es un copolímero de acetato de vinilo de etileno con un contenido en acetato de vinilo de un 20 a 80 % en peso.
10
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero de acetato de vinilo de etileno tiene un contenido en acetato de vinilo de un 25 a 55 % en peso.
15
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo conteniendo de un 1 a 10 % en peso de copolímero de éster de vinilo de etileno es una mezcla de cloruro de polivinilo y el copolímero de éster de vinilo de etileno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo conteniendo de un 1 a 10 % en peso de copolímero de éster de vinilo de etileno es un polímero de injerto de cloruro de vinilo sobre copolímero de éster de vinilo de etileno o una mezcla de cloruro de polivinilo y un polímero de injerto de cloruro de vinilo sobre copolímero de éster de vinilo de etileno.
20
25

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la base de injerto del componente (2) contiene 1 a 15 enlaces dobles C=C por 1000 átomos de carbono.

'5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el terpolímero etileno-propileno constituye como máximo un 18 % en peso de la composición total.

8. Procedimiento para la obtención de masas de moldeo termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10 Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

RODRIGUEZ ACEDO Y BARRAL
Firmados L. García Fernández

