



ESPAÑA

10 ES	11 455416	10 A1
12	FECHA DE PRESENTACION 28 ENE. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 03 992.9	3.2.76	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Wilfried Nolte, Karl-Heinz Ott, Eberhard Müller, Dietrich Hardt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a la modificación de polímeros de cloruro de vinilo, en particular cloruro de polivinilo, por medio de ciertos polímeros de injerto elásticos como goma como aditivos, con el fin de mejorar la resistencia al impacto en pieza entallada y reducir la fractura blanca sin perturbar la transparencia.

Las mezclas de copolímeros de injerto elásticos como goma y polímeros de cloruro de vinilo son básicamente conocidos; por ejemplo, la publicación alemana DAS 1.470.866 señala polímeros de injerto adecuados para la modificación de cloruros de polivinilo. Estos polímeros de injerto se obtienen por polimerización de 80 a 30 partes en peso de una mezcla de 80 a 30 partes en peso de estireno, 10 a 45 partes en peso de metacrilato de metilo y de 10 a 50 partes en peso de acrilonitrilo en presencia de 20 a 70 partes en peso de polibutadieno, o en presencia de un copolímero de 100 a 70 partes en peso de butadieno y de 0 a 30 partes en peso de estireno. El tamaño de partícula es desde 0,02 hasta 0,20 μm .

Los cuerpos conformados obtenidos de las mezclas de polímeros de cloruro de vinilo y estos polímeros de injerto tienen, sin embargo, una calidad superficial pobre si se emplean los métodos usuales para el procesamiento del cloruro de polivinilo. Esta dificultad sólo se puede vencer empleando métodos de homogenización especiales. En ningún caso se le pueden agregar al cloruro de polivinilo pulverulento transparente los aditivos necesarios, tales como estabilizadores, lubricantes y polímeros de injerto similares a goma y después extruir o soplar la mezcla para la producción de artículos moldeados, tales como láminas o botellas.

Los productos obtenidos bajo estas condiciones tienen

en todos los casos una superficie basta, poco vistosa.

La presente invención se basa en el hallazgo de que los polímeros de injerto elásticos como goma, que se han obtenido por un método particular, tienen todos los efectos favorables hasta ahora conocidos sobre los polímeros de cloruro de vinilo, incluyendo el homopolímero cloruro de polivinilo, sin dar lugar a características de superficie malas.

La invención se refiere, por lo tanto, a la modificación de polímeros de cloruro de vinilo, especialmente cloruros de polivinilo, mediante copolímeros de injerto, elásticos como goma, de

- (A) 40 a 70 partes en peso de una mezcla monómera de
 - (i) 40 a 60 partes en peso de estireno,
 - (ii) 40 a 60 partes en peso de metacrilato de metilo y
 - (iii) 0 a 10 partes en peso de acrilonitrilo, sobre
- (B) 60 a 30 partes en peso de un copolímero de
 - (i) 70 a 90 partes en peso de butadieno
 - (ii) 10 a 30 partes en peso de estireno
 - (iii) 0 a 10 partes en peso de acrilonitrilo y
 - (iv) 0 a 2 partes en peso de un monómero reticulador,

cuyos copolímeros de injerto tienen un diámetro de partícula medio (d_{50}) de 0,05 a 0,50 μm , preferentemente 0,08 a 0,20 μm y se obtienen por polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros de (A) en presencia del copolímero (B) en forma de un latex con ayuda de un sistema catalizador, compuesto de un peroxi disulfato y una alcanolamina y un emulsificante, que es activo a valores pH superiores a 7, seguido de aislamiento del copolímero de injerto del latex mediante precipitación con electrolitos a valores pH inferiores a 7.

La invención se refiere asimismo a mezclas de un 98 a

80 % en peso de polímero de cloruro de vinilo, en particular cloruro de polivinilo, y de un 10 a 20 % en peso de los copolímeros de injerto similares a goma arriba descritos.

5 Si los copolímeros elásticos como goma arriba descritos se emplean como agentes modificadores para aumentar la resistencia al impacto en pieza entallada y reducir la fractura blanca en polímeros de cloruro de vinilo, no tienen ningún efecto desfavorable sobre la transparencia del material y la mezcla presenta excelentes propiedades de procesamiento. En particular,
10 se obtienen productos moldeados con superficies lisas y perfectas mediante las técnicas de procesamiento usualmente empleadas para los polímeros de cloruro de vinilo.

15 Los tamaños de partícula arriba indicados para los copolímeros empleados como base para los copolímeros de injerto son necesarios para obtener buena transparencia. La selección de los monómeros está sustancialmente determinada por el índice de refracción del material. En el presente caso, se seleccionan, de manera que exista una amplia concordancia en el índice de refracción con el cloruro de polivinilo, manteniéndose así la
20 transparencia.

25 Los métodos para la preparación de los copolímeros que constituyen la base para los copolímeros de injerto y los métodos para preparar los mismos copolímeros de injerto ya son conocidos. En el presente caso, los factores decisivos que determinan si los copolímeros de injerto se pueden emplear como agentes modificadores para los polímeros de cloruro de vinilo, son la selección correcta del catalizador y emulsificante así como el método correcto de procesamiento. El catalizador empleado ha de ser una combinación de un peroxidisulfato, preferentemente
30 peroxidisulfato potásico o amónico, o una alcanolamina, prefe-

rentemente trietanolamina o dietanolamina. Las proporciones de los componentes del catalizador son preferentemente de 1 : 1 y la cantidad de catalizador empleada es preferentemente de 0,3 a 0,5 % en peso, calculado sobre la cantidad de los reactantes.

5 Emulsionantes adecuados son las sales de ácidos grasos de cadena larga o ácidos resínicos, preferentemente las sales sódicas y potásicas del ácido abiético desproporcionado (alquilsulfatos y alquilsulfonatos no son adecuados) o sus combinaciones.

10 Los compuestos empleados como electrolitos para la precipitación son preferentemente ácidos, en especial ácido acético diluido.

15 Si el copolímero, que forma la base del copolímero de injerto, ha de estar reticulado, el monómero reticulador preferente será divinilbenceno.

20 Los copolímeros de injerto se pueden emplear para la modificación de cualquier polímero de cloruro de vinilo, pero son especialmente adecuados para los cloruros de polivinilo y los copolímeros de cloruro de vinilo, en particular con cloruro de vinilideno, ésteres de vinilo, tales como acetatos de vinilo, ácido acrílico o ácido metacrílico o los ésteres de los mismos, nitrilos y amidas, derivados de ácido maléico, ésteres de vinilo e hidrocarburos olefínicamente insaturados, tales como etileno, propileno y butileno.

25 Un producto será transparente e incoloro naturalmente sólo si el índice de refracción del polímero de cloruro de vinilo corresponde como mínimo aproximadamente al del copolímero de injerto.

30 El método en particular empleado para la preparación del polímero de cloruro de vinilo es generalmente inmaterial,

pero se pueden emplear los procesos de polimerización en emulsión, en suspensión o en masa usuales.

Método de procedimiento general

5 Para comprobar las características de la superficie se preparan mezclas pulverulentas de 88 partes en peso de cloruro de polivinilo, 12 partes en peso de un polímero de injerto, 1,5 partes en peso de éster del ácido di-n-octilestannoditioglicólico, 1,0 partes en peso de estearato isotridecílico y 0,2 partes en peso de éster de ácido montánico y la mezcla se moldea
10 por soplado en una extrusionadora de un solo trayecto para producir películas tubulares.

La calidad de la superficie de la película se enjuició visualmente.

15 Para comprobar la resistencia al impacto en pieza entallada (DIN 53 453) la transparencia (expresado en términos de la proporción de luz dispersada según el método de ensayo ASTM D 307) y la fractura blanca (enjuiciamiento visual), se homogenizaron mezclas de 85 partes en peso de cloruro de polivinilo, 15 partes en peso de un polímero de injerto, 1,5 partes
20 en peso del éster del ácido di-n-octilestannoditioglicólico y 0,2 partes en peso de éster de ácido montánico en laminadores a 180°C y se prensó a placas. El cloruro de polivinilo empleado era un producto con un valor K de 57 obtenido por polimerización libre de disolvente.

25 Preparación de los polímeros de injerto

Base de injerto 1 ó 2 se introdujo en forma de un latex aproximadamente al 50 % en un recipiente de reacción dotado de agitador, termómetro, condensador de reflujo, una entrada para nitrógeno y embudos de goteo, y se agregó suficiente agua

libre de sal para dar un total de 200 partes en peso. Se introdujeron 0,01 partes en peso de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, el oxígeno se sustituyó por nitrógeno y la mezcla de reacción se calentó a 65°C. Se agregaron entonces 0,3
5 partes en peso de peroxidisulfato potásico en 13 partes en peso de agua, seguido, en el transcurso de 4 horas, de la mezcla de monómeros, emulsificador, solución de hidróxido sódico y trietanolamina. La mezcla se agitó entonces durante otras 4 horas a 65°C y el latex resultante se estabilizó con 0,5 partes en peso
10 de 2,6-di-terc.butil-p-cresol, dispersado en agua.

La base de injerto 1 es un copolímero de un 73 % en peso de butadieno, un 25 % en peso de estireno y un 2 % en peso de divinilbenceno. Se presenta en forma de un latex al 45,9 %. Las partículas tienen un diámetro medio (d_{50}) de 0,12 μ m.

15 La base de injerto 2 es un copolímero de un 70 % en peso de butadieno, 20 % en peso de estireno y 10 % en peso de acrilonitrilo. El diámetro de partícula medio es de 0,08 μ m. La base de injerto se presenta como latex al 40,2 %.

Las proporciones cuantitativas y otros detalles referentes a la preparación de 7 latex de polímero de injerto están
20 resumidas en la tabla 1. Los látices 1 y 2 corresponden a la presente invención, los látices 3 a 7 son productos comparativos. Los látices 1 y 2 se pueden precipitar fácilmente con ácido acético al 2 % y después filtrar, lavar y secar bajo vacío.

25 Los látices 3 a 7 no se pueden elaborar de esta manera y precisan de soluciones salinas para su precipitación.

La tabla 2 indica las propiedades de las mezclas de cloruro de polivinilo y de los productos 1 a 7. Las mezclas se prepararon y ensayaron según los métodos arriba indicados.

30 La tabla 3 da un sumario de los experimentos 8 a 10,

mostrando que la precipitación de látices de polímero de injerto con ácido acético diluido sólo es posible si los latex contienen dialcanolamina como catalizador adicionalmente al peroxidisulfato. La precipitación no es posible si se emplean otras aminas.

Tabla 1: Preparación del latex del polímero de injerto

Partes en peso	Ejemplos			Ejemplos comparativos			
	1	2	3	4	5	6	7
	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
5	50,0	-	50,0	-	50,0	50,0	50,0
	-	40,0	-	40,0	-	-	-
	25,0	30,0	25,0	30,0	25,0	25,0	25,0
	22,5	27,0	22,5	27,0	22,5	22,5	22,5
10	2,5	3,0	2,5	3,0	2,5	2,5	2,5
	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-
	1,5	2,0	1,5	2,0	1,0	1,0	1,0
15	1,25	1,5	1,25	1,5	1,75	0,75	0,75
	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
20	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	-	-
	0,3	0,3	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	3,0	-
25	-	-	-	-	-	-	0,02
	-	-	-	-	-	-	0,9
	-	-	-	-	-	-	0,3
	-	-	-	-	-	1,3	0,1
30							

Tabla. 2: Propiedades de los polímeros de injerto

	<u>Ejemplos</u>			<u>Ejemplos comparativos</u>			
	1	2	3	4	5	6	7
5	Precipitación con ácido acético *)						
	+	+	-	-	-	-	-
10	Agente de precipitación usado						
	ácido acético	ácido acético	NaCl	CaCl ₂	NaCl	NaCl	CaCl ₂
15	Mezcla de CPV:						
	Calidad de las superficies de las láminas (mezcla de CPV)						
	muy buena	muy buena	moderada	pobre	pobre	pobre	pobre
20	Resistencia al impacto en pieza entallada (mezcla de CPV)						
	46	32	6	6	15	24	4
	Fracción blanca (mezcla de CPV)						
	muy ligera	muy ligera	muy ligera	muy ligera	muy ligera	muy ligera	muy ligera
25	Proporción de luz dispersada (4)						
	5	4	9	5	5	19	6

*) + = fácilmente precipitada

- = ninguna precipitación

Tabla 3: Influencia de varios tipos de aminas

Partes en peso	<u>Ensayo</u>	<u>Ensayo</u>	<u>Ensayo</u>
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Agua desalada	200,0	200,0	200,0
5 Base de injerto 1	50,0	50,0	50,0
Estireno	25,0	25,0	25,0
Metacrilato de metilo	22,5	22,5	22,5
Acrilonitrilo	2,5	2,5	2,5
10 Sal sódica del ácido abiético desproporcio- nado	1,5	1,5	1,5
Solución de hidróxido n-sódico	1,25	1,25	1,25
15 Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético	0,01	0,01	0,01
Peroxidisulfato potásico	0,3	0,3	0,3
Tributilamina	0,37	-	-
Dietilolamina	-	0,21	-
Dietilaminoetanol	-	-	0,24
20 Precipitación con ácido acético	-	+	-

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 modificar polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque polímero de cloruro de vinilo se polimeriza con un copolímero de injerto elástico como goma de

5 (A) 40 a 70 partes en peso de una mezcla de monómero de
40 a 60 partes en peso de estireno,
40 a 60 partes en peso de metacrilato de metilo y
0 a 10 partes en peso de acrilonitrilo sobre

10 (B) de 60 a 30 partes en peso de un copolímero de
70 a 90 partes en peso de butadieno,
10 a 30 partes en peso de estireno,
0 a 10 partes en peso de acrilonitrilo y
0 a 2 partes en peso de un monómero reticulador,

15 habiéndose preparado el copolímero de injerto por polimerización en
emulsión de una mezcla de los monómeros (A) en presencia del
copolímero (B) en forma de un latex con ayuda de un sistema ca-
talizador, compuesto de un peroxidisulfato y una alcanolamina y
de un emulsificante, que sea activo a un pH superior a 7, se-
20 guido de aislamiento de copolímero de injerto del latex mediante
precipitación con un electrolito a un pH inferior a 7.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque el polímero de cloruro de vinilo es el homopolí-
mero cloruro de polivinilo.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque el polímero cloruro de vinilo es un copolímero
de cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno, un éster de vi-
nilo, ácido acrílico o metacrílico o ésteres de los mismos,
un nitrilo, una amida, un derivado de ácido maléico, un éster
30 de vinilo o un hidrocarburo olefinicamente insaturado.

4.- Procedimiento para modificar polímeros de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 ENE. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MUDEI

En. Firmados L. García Fernández

