

338330



PATENTE DE INTRODUCCION

Le A 7611-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE
CLORURO DE VINILO"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para elaborar nuevos polímeros del cloruro de vinilo, así como a composiciones para moldear correspondientes elastómeras o termoplásticas.

5. Ya se sabe que polimerizando compuestos



338339

- vinílicos en presencia de otros compuestos macromoleculares se pueden obtener productos de copolimerización de injerto que, por sus propiedades, se distinguen más o menos fuertemente de los homopolímeros como también de los copolímeros que presentan una correspondiente composición en monómeros. Empero, las propiedades de estos polímeros de injerto no proporcionan siempre ventajas con relación a los homopolímeros o también a los copolímeros. Por el contrario se ha comprobado que por lo general los inconvenientes de los polímeros de injerto sobrepasan sus ventajas hasta el punto de que, en la actualidad, solamente un número reducido de copolímeros de injerto ha alcanzado realmente cierta importancia práctica.
5. También ya se han realizado con el cloruro de vinilo ensayos destinados a preparar polímeros de injerto, tal como con el poliestireno, o igualmente a injertar sobre el cloruro de polivinilo otros monómeros como el acetato de vinilo. Tampoco estos productos no
10. presentan ventajas particulares con relación al cloruro de polivinilo puro.
- 15.
- 20.

Ahora bien, en conformidad con esta invención se ha encontrado que resulta posible preparar copolímeros de injerto de cloruro vinílico polimerizando el cloruro de vinilo mediante un mecanismo de radicales en presencia de copolímeros de etileno y de ésteres de vinilo.

25.

Los copolímeros de etileno y de ésteres de vinilo que pueden servir para este procedimiento característico provisto por el invento, son en parti-

30.



338339

- cular los copolímeros en donde la porción éster de vinilo contiene radicales alquilo o arilo inferiores, de preferencia un radical alquilo con 2 a 6 átomos de carbono. Se pueden mencionar como ejemplos los
5. copolímeros del etileno con el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo o el benzoato de vinilo.
- Se pueden impartir propiedades particularmente ventajosas a los tipos de copolímero de injerto obtenidos si se emplean copolímeros de etileno y de acetato vinílico que contienen 20-80 y preferentemente 30-70 % de acetato vinílico. Además, se ha comprobado que resulta particularmente conveniente no usar copolímeros etileno/acetato de vinilo de pesos extremadamente elevado o extremadamente bajo, sino que más bien los de una viscosidad intrínseca de 0,2-
10. 1,5.
- En las mezclas de polimerización, por 1 parte de copolímero etileno/éster de vinilo se pueden introducir 0,5-99 partes en peso de cloruro de vinilo por polimerizar, pero de preferencia por 4-15 partes en peso de copolímero etileno/acetato de vinilo se introducen 85-96 partes en peso de cloruro de vinilo. Debe tenerse en cuenta que cuando la conversión del cloruro vinílico es incompleta, las proporciones de
15. 20. copolímero etileno/éster de vinilo en el producto final son más elevadas que en la mezcla inicial de polimerización.
- Constituyen productos particularmente interesantes los productos de polimerización del clo-
25. 30.



137

- 4 -

338339

ruro vinílico que contienen copolímeros de injerto en una proporción que corresponde a 5-10 % en peso de copolímero etileno/éster de vinilo.

- En la copolimerización de injerto y en
5. la homopolimerización del cloruro de vinilo que se desarrolla generalmente de modo paralelo en cierta medida, se puede partir de los copolímeros etileno/éster de vinilo bajo forma de latex y polimerizar por injerto el cloruro de vinilo en emulsión. Por otra
 10. parte, también se puede realizar una disolución conjunta, en disolventes, del copolímero/éster de vinilo y del cloruro de vinilo, los disolventes utilizables tales como alcoholes alifáticos primarios o terciarios de bajo peso molecular que contienen por lo menos 2
 15. átomos de carbono como el etanol o el butanol terciario, o también el tetrahidrofurano o hidrocarburos cicloalifáticos y aromáticos, como el ciclohexano o el benceno, y finalmente cetonas como la acetona. Por fin también resulta posible introducir en el cloruro vinílico monó-
 20. mero el copolímero etileno/éster de vinilo bajo forma finamente dividida. Empero este último procedimiento es posible solamente con copolímeros cuyo contenido en acetato de vinilo es inferior al 25 %. Conforme a una modalidad de realización preferida del procedimiento,
 25. se disuelven en cloruro vinílico monómero los copolímeros etileno/éster de vinilo al mismo tiempo que un formador de radicales que sea soluble en el monómero y se polimeriza esta solución tras dispersión bajo las condiciones usuales de una polimerización en suspensión
 30. del cloruro vinílico con la ayuda de auxiliares de



338339

dispersión usuales como la gelatina, el alcohol polivinílico o la metilcelulosa. Según este último procedimiento, se pueden obtener los grados de injerto más altos.

5. Como iniciadores de polimerización se pueden usar tanto formadores de radicales del tipo soluble en el monómero o del tipo hidrosoluble, tales como peróxidos orgánicos como el peróxido de laurilo, el peróxido de benzoilo, los peroxidicarbonatos etc., o también compuestos nitrogenados fáciles de descomponer como el alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo. Los iniciadores solubles en el monómero se aplican de preferencia en la forma de polimerización en suspensión mientras que los iniciadores hidrosolubles, en particular
10. los persulfatos o el agua oxigenada, eventualmente en presencia de reductores como el piro-sulfito sódico o de pequeñas cantidades de sales de metales pesados, convienen particularmente para la polimerización en emulsión. Estos iniciadores de polimerización se usan de preferencia a razón de 0,1-3 %, aproximadamente, sobre el peso del monómero por polimerizar.

Las temperaturas de polimerización se encuentran en el intervalo usual para la polimerización del cloruro de vinilo, de preferencia entre 20 y 80°C.

25. En la polimerización según este procedimiento, se obtiene un polímero de injerto de cloruro de vinilo sobre copolímero de etileno que puede contener además cloruro de polivinilo puro, según la cantidad de copolímero etileno/éster vinílico agregada, y que presenta apreciables ventajas con relación al cloruro de
- 30.



- 6 -

338339

- polivinilo o a copolímeros de cloruro de vinilo correspondientes. Una ventaja particular lo constituye una mejora notable de la resiliencia sobre barra entallada que puede ascender aproximadamente 3 cm.kg/cm^2 para los
5. polímeros obtenidos gracias al procedimiento característico de esta invención. Otra ventaja notable es la mayor extensibilidad de los polímeros provistos por el invento, junto a una mayor flexibilidad de las piezas moldeadas a partir de los mismos. Una mezcla de cloruro
10. polivinílico y de los copolímeros de injertos es mucho más fácil de trabajar que el cloruro polivinílico puro, por ejemplo, cuando se desea incorporar por laminación otros aditivos tales como estabilizantes, pigmentos u otros compuestos macromoleculares.
15. Por otro lado, la mezcla de cloruro de polivinilo y del copolímero de injerto resulta tan compatible que las correspondientes piezas moldeadas homogéneas son transparentes. También resulta posible fabricar películas transparentes sin plastificantes
20. que resultan extensible y que pueden contraerse de nuevo a temperaturas elevadas, de suerte que convienen particularmente para la fabricación de películas enco-gibles destinadas a fines de embalaje. Por el contrario, los copolímeros obtenidos por injerto de otros monóme-ros como el estireno sobre copolímeros etileno/acetato
25. de vinilo, dan masas frágiles no transparentes, de calidad inferior.
30. Las propiedades de los productos de poli-merización están fuertemente influenciadas por la pro-porción de copolímero injertado. Cuanto mayor sea esta

338339

- proporción -cuando se encuentra comprendida entre aproximadamente 15 y 66 % en peso -, tanto mayor es la elasticidad y la extensibilidad de los productos, de suerte que convienen muy bien para la fabricación de películas y de productos estratificados. Cosa particularmente sorprendente, se ha encontrado que proporciones muy reducidas de copolímero de injerto, de 4-15 % en peso sobre el producto final, ya originan una mejora muy fuerte de la resiliencia sobre barra entallada, alcanzando un orden de magnitud de 20-30 kg.cm/cm² en vez de aproximadamente 2,8 para el cloruro de polivinilo puro, sin que la dureza de la mezcla de polímero quede rebajada de modo notable en comparación con el cloruro de polivinilo puro, o sea que permanece en la vecindad de 1000 kg/cm² (dureza a la presión mediante bola).
- 5.
- 10.
- 15.

- En las condiciones de polimerización según el procedimiento característico del invento, se obtienen copolímero de injerto de cloruro de vinilo sobre copolímeros etileno/éter de vinilo, como lo muestran por ejemplo los ensayos de extracción del ejemplo y según la cantidad de copolímero etileno/acetato de vinilo agregada, pueden contener proporciones mayores o menores de cloruro de polivinilo. Asimismo eventualmente se puede agregar a los productos de polimerización cloruro polivinílico o pequeñas cantidades de copolímeros etileno/acetato de vinilo. También se puede realizar la copolimerización de injerto bajo condiciones tales que el producto final contenga no solamente cloruro de polivinílico y el copolímero de injerto, sino que también copolímero etileno/acetato de vinilo no modificado.
- 20.
- 25.
- 30.



338339

5. Los productos de polimerización obtenidos gracias al procedimiento reivindicado, convienen muy bien para la fabricación de productos moldeados tales como placas, piezas prensadas, tubos, recipientes, películas, fibras así como para la fabricación de productos estratificados.

10. Para facilitar la comprensión de la puesta en práctica de la presente invención, a continuación se facilitan varios ejemplos de carácter meramente ilustrativo y por ende de ninguna manera limitativos. Las partes son partes en peso, salvo indicación contraria.

EJEMPLO 1

15. En un autoclave agitador, se introducen 150 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que presenta una viscosidad intrínseca de 0,95 (medida en xileno) y que contiene 45 % de acetato de vinilo, 3300 partes de agua, 3 partes de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo, 5 partes de alcohol polivinílico y 20. 1350 partes de cloruro de vinilo. Se agita 5 horas a la temperatura ambiente para obtener la disolución del copolímero en el cloruro de vinilo y después se polimeriza durante 15 horas a 60°C.

25. Se obtienen 1380 partes (92 %) de un producto finamente disperso. Contiene 11% de fracciones de copolímero etileno/acetato de vinilo. El secado se realiza a 60°C bajo vacío. El índice K vale 51.

30. Mediante el producto de polimerización se pueden fundir películas transparentes o fabricar piezas moldeadas que exhiben las siguientes características

338339

mecánicas:

Resistencia a la tracción kg/cm ² según DIN 53504	Alargamiento %	Resiliencia sobre barra entallada, a temperatura ambiente kg.cm/cm ² según DIN 53453
330	135	42,6

15. Sobre el copolímero etileno/acetato de vinilo introducido, cantidades apreciables de cloruro vinílico han sido injertadas como lo muestran los ensayos de extracción y de solubilidad así como el análisis elemental. Cuando se extraen durante 48 horas muestras del producto de polimerización obtenido como indicado más arriba, por una parte con butano terciario, disolvente del copolímero etileno/acetato de vinilo, y por otra parte con una mezcla de butanol terciario y de benceno 1:1, el análisis del extracto da el cuadro siguiente
- 20.

Agente de extracción	oxígeno	cloro	cantidad extraída	solubilidad benceno	solubilidad butanol terciario
butanol terciario	extracto	9,7	15,0	0,22	soluble soluble
butanol terciario y benceno 1:1	extracto	9,9	20,75	3,3	insoluble soluble en gran parte
-	copolímero etileno/acetato de vinilo	16,8	-	-	-



22 MAR. 1967

- 10 -

338339

- Los extractos contienen oxígeno y cloro, por ende no constituyen un copolímero etileno/acetato de vinilo; este resultado es reforzado también por el hecho de que los extractos son homogéneos y no se disuelven en butanol terciario. Ya que el extracto es soluble en benceno, se puede suponer que el extracto no contiene cloruro polivinílico, puesto que este último es insoluble en benceno. Los extractos deben ser considerados desde luego como fracciones de copolímero de injerto particularmente solubles, de bajos pesos moleculares y ricas en oxígeno.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

- En un autoclave agitador, se agitan durante 5 horas a temperatura ambiente 300 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo (viscosidad intrínseca 0,95), 3300 partes de agua, 5 partes de alcohol polivinílico, 5 partes de alfa,alfa'-azo-bis-isobutironitrilo y 1200 partes de cloruro de vinilo y luego se calienta durante 15 horas a 60°C.
- 15.
- 20.

- También se puede comenzar por preparar en el autoclave la solución del copolímero en el cloruro de vinilo agitando varias horas a la temperatura ambiente, y luego introducir bajo presión los otros constituyentes, o también incorporar en la fase acuosa la solución ya lista del copolímero en cloruro vinílico, proveniente de un segundo autoclave de disolución, y comenzar inmediatamente la polimerización. Se obtienen 1260 partes (84 %) de polímero finamente disperso. Contiene 24 % de copolímero etileno/acetato de vinilo.
- 25.
- 30.



338339

El índice K vale 57.

Con el producto se pueden fabricar películas transparentes que presentan gran solidez y gran alargamiento a la rotura; resultan extensibles y presentan, al tratamiento térmico, un encogimiento de casi un 100 %.

5.

Resistencia a la tracción	
kg/cm ² , según DIN 53504	235
Alargamiento:	257 %

10.

EJEMPLO 3

En un autoclave agitador se introducen 75 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 30 % de acetato de vinilo, 3300 partes de agua, 5 partes de alcohol polivinílico, 3 partes de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo y 1425 partes de cloruro de vinilo. Se cierra el autoclave, se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y luego se calienta durante 15 horas a 60°C.

15.

El producto está formado por perlitas incóloras; se lava con agua y se seca bajo vacío a 60°C. Se obtienen 1320 partes (rendimiento 88 %). El índice K vale 56.

20.

El polímero contiene 5,7 % de fracciones de copolímero etileno/acetato de vinilo. El ensaye mecánico indica una excelente resiliencia sobre barra entallada, en comparación con el cloruro de polivinilo, sin que la dureza mediante bola quede rebajada en forma notable.

25.



338339

producto	resistencia a la tracción DIN 53504 kg/cm ²	alargamiento % %	resiliencia sobre barra entallada, a temperatura ambiente DIN 53453 kg.cm/cm ²	dureza mediante bola después de 10 y 60 segundos DIN 53456 kg/cm ²
ejemplo 3	360	74	20,0	1.085/1045
cloruro de polivinilo	610	80	2,8	1.135/1070

EJEMPLO 4

- Conforme al ejemplo 1, se agitan durante 5 horas a temperatura ambiente 75 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 66 % de acetato de vinilo (viscosidad intrínseca 0,72), 3300 partes de agua, 5 partes de alcohol polivinílico, 3 partes de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo y 1425 partes de cloruro de vinilo, y luego se calienta a 60°C durante 15 horas. Se obtienen 1360 partes (90 %) de un polímero de injerto incoloro y bajo forma de partículas finas que se secan a 60°C bajo vacío. Contiene 5,5 % de fracciones de copolímero etileno/acetato de vinilo y se puede transformar en piezas moldeadas transparentes que presentan una gran resiliencia sobre barra entallada así como una grande dureza determinada mediante bola.
- 15.
- 20.
- 25.



338339

producto	resistencia a la tracción DIN 53504 kg/cm ²	alargamiento % to	resiliencia sobre barra entallada, a temperatura ambiente DIN 53453 kg.cm/cm ²	dureza mediana de bola después de 10 y 60 segundos DIN 53456 kg/cm ²
ejemplo 4	351	53	17,1	1.050/965
cloruro de polivinilo	610	80	2,8	1.135/1.070

EJEMPLO 5

15. En un autoclave se agitan vigorosamente durante 5 horas a temperatura ambiente, 750 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 750 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 10 partes de metilcelulosa y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo, para obtener la disolución del copolímero en el cloruro de vinilo. Luego se polimeriza durante 20 horas a 60°C.

20. Se obtienen 1300 partes (86,5 %) de un polímero incoloro bajo forma de perlas finas; se lava con agua y se seca bajo vacío a 50°C. Contiene 58 % de copolímero etileno/acetato de vinilo.

25. A partir de soluciones en una mezcla de tetrahidrofurano y de acetona o en ciclohexanona, se pueden fundir películas flexibles transparentes. (El material conviene de modo excelente para la fabricación de películas sin plastificante así como para finalidades de recubrimiento de textiles).



338339

EJEMPLO 6

- En un autoclave se agitan durante 5 horas a temperatura ambiente 3000 partes de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 5400 partes de cloruro de vinilo, 60 partes de metilcelulosa, 19800 partes de agua y 18 partes de azo-bis-isobutironitrilo. Luego se polimeriza durante 20 horas a 60°C. Se lava con agua el polímero finamente disperso (6650 partes) y se seca bajo vacío a 50°C. Contiene 45 % de copolímero etileno/acetato de vinilo. El índice K vale 41. La materia estabilizada y comprimida mediante laminación se puede extruir y transformar en películas por insuflado o mediante calandria.

EJEMPLO 7

15. A la temperatura ambiente, se agitan vigorosamente en un autoclave, durante 5 horas, 1500 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 30 % de acetato de vinilo, 1500 partes de cloruro de vinilo, 6600 partes de agua, 30 partes de metilcelulosa, 20. 1 parte de productos de sulfonación de parafinas de cadena larga y 6 partes de azo-bis-isobutironitrilo, para obtener la disolución del copolímero en el cloruro de vinilo. Luego se polimeriza 15 horas a 60°C. Se obtienen 2580 partes (86 %) de un polímero finamente disperso que comprende 58 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 42 % de cloruro de vinilo. El material flexible y blando conviene para la fabricación de películas; 25. mezclado con cargas puede formar revestimientos para el suelo. La solidez es de 178 kg/cm², el alargamiento es 30. del 390 %.



338339

EJEMPLO 8

- En un autoclave se agitan durante 5 horas a la temperatura ambiente 600 partes de un copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene 30 % de acetato de vinilo, 900 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 10 partes de metilcelulosa y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo como catalizador, para que el copolímero se disuelva completamente en el monómero.
5. Luego se polimeriza durante 15 horas a 60°C. Se obtienen 1430 partes de un polímero finamente disperso que comprende 42 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 58 % de cloruro de vinilo. Unos cuerpos de ensayo presentan una resistencia de 203 kg/cm² y un alargamiento a la rotura del 163 %. El producto se puede convertir en película, o también confeccionar con el mismo recubrimientos para el suelo, con adición de cargas.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 9

- En un autoclave se agitan a la temperatura ambiente durante 5 horas 150 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 30 % de acetato de vinilo, 1350 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 10 partes de metilcelulosa y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo. Luego se calienta durante 15 horas a 60°C para polimerizar. Se obtiene un polímero bajo forma de perlas finas con un rendimiento del 84,5 %; contiene 12 % de copolímero etileno/acetato de vinilo. El material presenta una resistencia de 312 kg/cm² y un alargamiento a la rotura del 84 %. La resiliencia sobre barra entallada es de 30,6 cm.kg/cm². Sin dificultad se puede trabajar el producto por extrusión o mediante ca-landria, sin adición de plastificante, para obtener masas que exhiben gran resiliencia.
- 20.
- 25.
- 30.



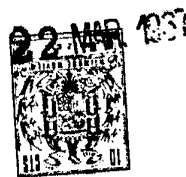
338339

EJEMPLO 10

- En un autoclave se agitan vigorosamente a la temperatura ambiente durante 5 horas 1800 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 1200 partes de cloruro de vinilo, 6600 partes de agua, 30 partes de metilcelulosa, 1 parte del producto de sulfonación de parafinas de cadena larga y 5 partes de peróxido de lauroilo. Luego se polimeriza durante 15 horas a 65°C, igualmente con agitación rápida. Se obtienen 2640 partes (88 %) de un polímero finamente disperso que comprende 68 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 32 % de cloruro de vinilo. El producto es blando y flexible y se puede convertir en películas, aislantes de cables, productos estratificados y revestimientos para el suelo. La resistencia es de 173 kg/cm², el alargamiento a la rotura es del 471 %. En el ensaye de resiliencia sobre barra entallada, el material no se rompe.

EJEMPLO 11

- En un autoclave se agitan durante 5 horas a la temperatura ambiente 1500 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 1400 partes de cloruro de vinilo, 5600 partes de agua, 1 parte del producto de sulfonación de parafinas de cadena larga, 30 partes de metilcelulosa y 6 partes de peroxidicarbonato de diisopropilo. Se hace llegar el peróxido hasta el interior del autoclave con un suplemento de 100 partes de cloruro de vinilo en el cual se encuentra disuelto. Tras la adición de peróxido se sigue agitando durante una hora a



338339

- la temperatura ambiente y se polimeriza después durante 15 horas a 40°C. Se obtienen 2585 partes de un polímero bajo forma de perlas que presenta un índice K que vale 91 y que comprende 58 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 42 % de cloruro de vinilo. La resistencia es de 223 kg/cm², el alargamiento es del 294 %. El material blando, muy elástico, se puede transformar en películas, aislantes de cables y revestimientos protectores contra la corrosión.
- 5.
10. EJEMPLO 12
- Se agitan durante 5 horas en un autoclave a la temperatura ambiente 2,8 partes de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 6 partes de cloruro de vinilo, 20 partes de agua, 0,018 parte de azo-bis-isobutironitrilo, y 0,06 parte de metilcelulosa, y luego se polimeriza durante 15 horas a 60°C, igualmente agitando de modo vigoroso. Se obtienen 8,4 partes de un copolímero de injerto incoloro finamente disperso que contiene 33 % de copolímero etileno/acetato de vinilo. La resistencia es de 212 kg/cm², el alargamiento a la rotura es del 257 %. En el ensaye de resiliencia sobre barra entallada el material no se rompe.
- 15.
- 20.
- EJEMPLO 13
25. En un autoclave agitador, se introducen 4,5 partes de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 25,3 partes de cloruro de vinilo, 66 partes de agua, 0,04 parte de peróxido de benzoilo, y 0,06 parte de alcohol polivinílico; se cierra el autoclave y se agita durante
- 30.



22 MAR 1967

- 18 -

338339

- 5 horas a la temperatura ambiente. Luego se polimeriza durante 15 horas a 65°C agitando vigorosamente. Se obtienen 26,5 partes (86 %) de una materia finamente dispersa que puede ser extruida y moldeada por inyección y que comprende 17 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 83 % de cloruro de polivinilo. En el ensaye de percusión sobre una muestra entallada, el material no se rompe. La resistencia es de 280 kg/cm², el alargamiento a la rotura es del 207 %. Este material se puede extruir o inyectar, obteniendo piezas que resisten al choque.

EJEMPLO 14

- En un autoclave agitador se introducen 2,2 partes de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo, 27,6 partes de cloruro de vinilo, 66 partes de agua, 0,06 parte de alcohol polivinílico, 150 partes de K₂HPO₄ y 0,06 parte de azo-bis-isobutironitrilo. Después se agita vigorosamente durante 5 horas a temperatura ambiente para obtener la disolución del copolímero etileno/acetato de vinilo en el cloruro de vinilo. Luego se polimeriza durante 20 horas a 60°C. El autoclave contiene 29 partes (97,5 %) de un copolímero de injerto finamente disperso; se lava con agua y se seca a 60°C. El producto contiene 7,6 % del copolímero etileno/acetato de vinilo y 93,4 % de cloruro de polivinilo. Se puede moldear por inyección y extruir y se distingue por una gran resiliencia sobre barra entallada.

- La resistencia es de 376 kg/cm², el alargamiento es del 97 %, la resiliencia sobre barra entallada.

**338339**

llada es de 29,6 cm.kg/cm².

EJEMPLO 15

5. En un autoclave se agitan cuidadosamente a la temperatura ambiente durante 5 horas 300 partes de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que contiene 66 % de acetato de vinilo, 1200 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 30 partes de gelatina y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo. Luego se polimeriza igualmente con vigorosa agitación a 60°C durante 15 horas. Se obtienen 1395 partes de un polímero incoloro finamente disperso que comprende 21,5 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 88,5 % de cloruro de vinilo. La resistencia es de 289 kg/cm², el alargamiento es del 220 %.

15. EJEMPLO 16

20. En un autoclave se agitan durante 5 horas a temperatura ambiente 750 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 66 % de acetato de vinilo, 750 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 10 partes de metilcelulosa y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo. Luego se polimeriza durante 15 horas a 60°C. Se obtienen 1300 partes de un polímero finamente disperso que comprende 58 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 42 % de cloruro de vinilo.
25. El producto blando y flexible presenta un índice K de 46 y se puede transformar en películas y en revestimientos para el piso. La resistencia es de 193 kg/cm², el alargamiento es del 340 %.



338339

EJEMPLO 17

5. En un autoclave agitador se agitan vigorosamente durante 5 horas a la temperatura ambiente 4500 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 66 % de acetato de vinilo, 4500 partes de cloruro de vinilo, 20 000 partes de agua, 60 partes de metilcelulosa, 2 partes del producto de sulfonación de parafinas de cadena larga, 120 partes de tricloroetileno como regulador y 20 partes de peróxido de lauroilo, para disolver el copolímero en la fase orgánica. Luego se polimeriza durante 20 horas a 65°C.

10. Se obtienen 7925 partes de un polímero bajo forma de perlas finas que comprende 56,5 % de copolímero etileno/acetato de vinilo y 43,5 % de cloruro de polivinilo. El índice K es de 62. Si se trabaja sin tricloroetileno, se obtiene un producto de misma composición cuyo índice K vale 76,8. La disminución del índice K va ligada a una mejora de la solubilidad y de la facilidad de transformación.

20. EJEMPLO 18

25. En un autoclave se agitan vigorosamente durante 5 horas a la temperatura ambiente 450 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 70 % de acetato de vinilo, 1050 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 20 partes de metilcelulosa y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo. Después se polimeriza durante 15 horas a 60°C. Luego de lavar con agua y de secar se obtienen 1290 partes (86 %) de un polímero incoloro finamente disperso que comprende 35 %
30. de copolímero etileno/acetato de vinilo y 65 % de cloru-



338339

ro de vinilo. La resistencia es de 262 kg/cm^2 , el alargamiento es del 228 %. El material conviene muy bien para la fabricación de películas.

EJEMPLO 19

5. En un autoclave se agitan durante 5 horas a temperatura ambiente 75 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 80 % de acetato de vinilo, 1425 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 20 partes de metilcelulosa, 0,3 parte del
10. producto de sulfonación de parafinas de cadena larga y 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo. Luego se polimeriza durante 5 horas a 60°C . El producto de polimerización finamente disperso se obtiene con un rendimiento del 88,5 % y comprende 5,6 % de copolímero etileno/
15. acetato de vinilo y 94,4 % de cloruro de vinilo. La resistencia es de 518 kg/cm^2 , el alargamiento es del 50 %, la dureza a la bola es de $1270/1180 \text{ kg/cm}^2$, el esfuerzo límite de flexión es de 994 (según norma alemana DIN 53 452). La dureza determinada mediante bola y el es-
20. fuerzo límite de flexión están aumentados en un 10-15 % con relación al cloruro de polivinilo.

EJEMPLO 20

25. En un autoclave se agita vigorosamente durante 5 horas a temperatura ambiente una mezcla que comprende 750 partes de un copolímero etileno/acetato de vinilo que contiene 80 % de acetato de vinilo, 750 partes de cloruro de vinilo, 3300 partes de agua, 20 partes de metilcelulosa, 0,5 parte del producto de sulfonación de parafinas de cadena larga y 3 partes de
30. azo-bis-isobutironitrilo. Después se lleva la tempera-

22 MAR 1967

- 22 -

338339

tura hasta 60°C durante 15 horas. Se obtienen 1300 partes (86,7 %) de un polímero blando incoloro que comprende 58% de copolímero etileno/acetato de vinilo y 42 % de cloruro de vinilo. Por ejemplo este material se puede transformar en películas o en aislantes de cables.

5.

EJEMPLO 21

En un autoclave agitador se polimerizan a 55°C durante 15 horas 2070 partes de un latex de copolímero etileno/acetato de vinilo con 25 % de sólidos y que contiene 48 % de acetato de vinilo sobre el copolímero, el latex conteniendo 9,4 % de éter alquifenólico de poliglicol como emulsionante y presentando un pH de 9, con adición de 520 partes de cloruro de vinilo y 3 partes de peroxidisulfato de potasio. Se obtiene un latex completamente exento de coágulo (2530 partes) que contiene 36,2 % de sólidos; el polímero injertado comprende 51 % de cloruro de polivinilo y 49 % de copolímero etileno/acetato de vinilo de la composición indicada más arriba. El índice K vale 66,4. El latex conviene para impregnar textiles, para mejorar el papel y para pegar capas de fibras.

10.

15.

20.



22 MAR. 1967

- 23 -

338339

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción por 10 años en España, sobre: "Procedimiento para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo", caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo, que contienen un polímero injertado, caracterizado porque comprende disolver copolímeros de etileno/éster de vinilo, y un formador de radicales en cloruro de vinilo monómero, dispersar la solución en un medio acuoso por medio de adyuvantes de dispersión y polimerizar seguidamente dicha dispersión.
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza el cloruro de vinilo por un mecanismo de radicales, en presencia de grupos de copolimerización de etileno y ésteres vinílicos cuyo grupo éster contiene radicales alquilo ó
25. arilo inferiores.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero de etileno contiene de 20 a 80 % de acetato de vinilo incorporado por polimerización.



22 MAR. 1967

- 24 -

338339

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero de etileno tiene una viscosidad intrínseca de 0,2 a 1,5 adicionándose por cada parte en peso de copolímero, de 0,5 a 99 partes en peso de cloruro de vinilo, preferentemente se adiciona de 85 a 96 partes de cloruro de vinilo por cada 4 a 15 partes de copolímero.

10. 5ª.- "Procedimiento para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 MAR. 1967

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz