

3 NOV 1933

347103

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,  
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA)  
Avenue Matignon, nº 16,

sobre:

"METODO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE POLIMERIZACION  
COMPUESTOS A BASE DE CLORURO DE VINILO CONTENIENDO  
COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO Y DE ETILENO, PARCI  
ALMENTE ENLAZADOS POR EL CLORURO DE VINILO"



La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, obteniéndose productos de polimerización de elevada resistencia al choque.

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contenga copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, que consiste en poner en solución la composición copolímera a base de acetato de vinilo y de etileno en el cloruro de vinilo monómero líquido, después de añadir a dicha solución una cantidad complementaria de composición monómera a base de cloruro de vinilo, para realizar en el medio reaccional así formado una operación de polimerización-enlace en masa en presencia de un sistema catalítico de composiciones de tipo vinílico.

Según una variante de realización del procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización, objeto de la invención, se realiza la solución del copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno en el cloruro de vinilo monómero líquido, a temperaturas del orden de 15 a 30 grados centígrados y de preferencia del orden de 20 a 25 grados centígrados, y esto en presencia del sistema catalítico de polimerización en masa de composiciones de tipo vinílico, después se añade a dicha solución, la cantidad complementaria de composición monómera a base de cloruro de vinilo para preparar de



1967

este modo el medio reaccional antes de sufrir la operación de polimerización-enlace en masa después que se ha llevado dicho medio reaccional a la temperatura de polimerización.

5                   Según otra variante de realización del procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización, objeto de la invención, se realiza la solución del copolímero a base de acetato de vinilo y de estileno en el cloruro de vinilo monómero líquido a temperaturas del orden de 40 a 70 grados centígrados y preferente-  
10                   mente del orden de 50 a 60 grados centígrados, después se añade a dicha solución la cantidad complementaria de composición monómera a base de cloruro de vinilo así como un sistema catalítico de polimerización en masa de  
15                   composiciones de tipo vinílico para obtener el medio reaccionante antes de sufrir la operación de polimerización-enlace..

                  Según un modo de realización del procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización  
20                   de composiciones a base de cloruro de vinilo, que contenga copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno, al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, se efectúa la operación de polimerización-enlace en masa bajo una velocidad de agitación constante.

25                   Según otro modo de realización del procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contiene copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo,  
30                   se efectúa la operación de polimerización-enlace en masa



en dos etapas; la primera etapa que tiene lugar con una agitación turbulenta elevada, la segunda etapa que se realiza con una velocidad de agitación lenta.

5           Según la invención se efectúa generalmente la preparación en masa de productos de polimerización de las composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno, al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo a partir de soluciones, en  
10           el cloruro de vinilo líquido de copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno que contengan del 20 al 80 % de acetato de vinilo y preferentemente del 30 al 50 % de dicho acetato.

          A título de ejemplo se utilizarán ventajosamente copolímeros de acetato de vinilo etileno de  
15           los tipos siguientes:

- un copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno que contenga un 33 % de acetato de vinilo,
- 20           - un copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno que contenga 45 % de acetato de vinilo.

          Según la invención se preparan ventajosamente en masa, los productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contenga copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al  
25           menos parcialmente enlazados por cloruro de vinilo, a partir de 1 a 30 por ciento en peso y preferentemente del 3 al 15 por ciento en peso de copolímero de acetato de vinilo-etileno con relación a la cantidad total  
30



1967

del cloruro de vinilo monómero utilizado a lo largo de toda la preparación.

5 Para una marcha particularmente favorable del procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contenga copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, que son objeto de la invención, se añade a la solución de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno, en cloruro de vinilo monómero líquido, una cantidad complementaria de composición monómera a base de cloruro de vinilo del orden de 30 a 90 por ciento y de preferencia del orden de 40 a 60 por ciento en peso con relación a la totalidad del cloruro de vinilo monómero empleado a lo largo de toda la preparación.

15 Por otra parte, se podría examinar sin salir del cuadro de la invención, el reducir de manera importante el porcentaje de la cantidad complementaria de cloruro de vinilo monómero que se agrega a la solución de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno antes de la polimerización, para eventualmente, en último término realizar la solución directa del copolímero en la totalidad del cloruro de vinilo monómero a utilizar durante la preparación.

20 Se podría igualmente, de una forma eventual, efectuar la adición de la cantidad complementaria de cloruro de vinilo monómero a la solución de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno en varias fracciones.

30



A título de ejemplo de sistemas catalíticos de polimerización-enlace para composiciones de tipo vinílico puestos en práctica según la invención, se pueden citar los catalizadores siguientes; bien tomándoles aisladamente, bien agrupados en el seno de un par catalítico:

- Los catalizadores tales como:

azodiisobutironitrilo, peróxido de lauroilo,

peroxidicarbonato de isopropilo, peróxido de benzoilo,

- Los pares catalíticos constituidos por:

el peróxido de acetyl-ciclohexano-sulfonilo al que se adiciona

azodiisobutironitrilo,

el peróxido de acetyl-ciclohexano-sulfonilo al que se adiciona

peróxido de lauroilo,

el peroxidicarbonato de isopropilo

al que se adiciona azodisobutironitrilo,

el peroxidicarbonato de isopropilo al

que se adiciona peróxido de lauroilo.

La invención tiene por objeto obtener productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, obtenidos por polimerización en masa, con polimerización-enlace, de una composición monómera a base de cloruro de vinilo en contacto con una solución en el cloruro de vinilo líquido monómero de dichos copolímeros a base



IV. 1967

de acetato de vinilo y de etileno.

Bien entendido que no se saldrá del dominio de la invención, preparando dichas soluciones, tanto si se parte de un solo copolímero acetato de vinilo-etileno, como si se parte de varios de ellos.

Entre otras propiedades físicas y mecánicas interesantes de los productos de polimerización obtenidos por el procedimiento objeto de la invención, se pueden citar:

- resistencias al choque elevadas, variables en función del contenido en copolímero acetato de vinilo-etileno de la resina obtenida,
- una buena resistencia a la acción de los disolventes, tales como los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos clorados.

Se dan a continuación a título puramente ilustrativo y no limitativo, ejemplos de aplicación del procedimiento objeto de la invención.

#### EJEMPLO I

En un autoclave vertical de acero inoxidable, de 100 litros de capacidad, provisto de un agitador de cinta helicoidal, se introducen 44 kilogramos de cloruro de vinilo monómero, 2 kilogramos de copolímero etileno-acetato de vinilo que contiene 45 % de acetato de vinilo y 20 gramos de catalizador azodiisobutironitrilo, es decir 0,05% en peso con relación al cloruro de vinilo monómero que queda en el autoclave después de la operación de purga efectuada por desgasificación de 4 kilogramos de cloruro de vinilo monómero. Se efectúa a continuación la disolución de copolímero bajo agitación durante un periodo de 1 hora, a una temperatura de 25 grados centígrados, después se eleva la



temperatura interna del aparato a una temperatura de 62 grados centígrados, lo que corresponde a una presión relativa de 9,3 bars y se la mantienen en este valor durante 10 horas y con el agitador girando a una velocidad de 40 revoluciones por minuto. Al final de la polimerización se elimina por desgasificación el cloruro de vinilo monómero que no haya reaccionado y se recogen 34,8 kilogramos de resina, lo que corresponde a un rendimiento del 82 % con relación al cloruro de vinilo monómero empleado.

La resina obtenida contiene 5,7 % de copolímero etileno-acetato de vinilo y presenta una masa volumínica aparente de 0,56.

La repartición granulométrica está indicada en el cuadro I:

CUADRO I

Mallas de los tamices, (micras)	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos,	73	69	68	66	59	53	40	29

Los productos acabados, obtenidos por calandrado, extrusión u otras transformaciones diferentes, a partir de la resina preparada, según el procedimiento de la invención, presentan una muy buena resistencia al choque, que puede demostrarse mediante el ensayo que se describe a continuación.

Este ensayo consiste en golpear una probeta en forma de placa, entallada en los bordes, por percusión, por medio de una masa que tenga un movimiento pendular, golpeando la probeta en su centro.

El péndulo, es un péndulo de choque de tipo "Charpy".

La probeta se ha obtenido por prensado durante



V. 1367

5 minutos a 160 grados centigrados, de un tubo de 2 milímetros de espesor abierto según una generatriz de las dimensiones siguientes:

- 5                   - longitud: 150 milímetros, ancho 12,5 milímetros, espesor 2 milímetros.

La entalladura se practica en una profundidad de 2,5 milímetros normalmente a la cara de la probeta constituida por el pliegue del tubo inicial y normal a las generatrices de este tubo en su centro a una profundidad de 2,5 milímetros.

El péndulo choca de canto con la probeta que reposa sobre dos apoyos dispuestos a 70 mm. uno de otro, sobre el lado opuesto al que lleva la entalladura con una energía de 40 kilogramos fuerza-centímetro por centímetro cuadrado. Para cada ensayo han sido utilizadas veinte probetas.

La resistencia al choque viene dada por la fórmula  $R = \frac{W}{S}$ ; "R" está expresada en kilogramos fuerza-centímetro por centímetro cuadrado. "W" es la energía absorbida por el choque en kilogramos fuerza centímetro.

$S = h \times l$  fórmula en la cual h es el espesor de la probeta y l la distancia entre el fondo de la entalladura y la cara externa de la pared opuesta o sea 1 centímetro.

Así pues, la resina preparada según el ejemplo I, presenta una resistencia al choque a 20 grados centigrados, de 20 kilogramos fuerza-centímetro por centímetro cuadrado medida según el modo operatorio descrito a continuación.

A título comparativo un homopolímero a base de cloruro de vinilo sometido a la misma prueba no acusa más



que un valor de 6 kilogramos, fuerza-centímetro por centímetro cuadrado.

EJEMPLO II.-

5 Se procede como en el ejemplo I, pero manteniendo la agitación durante 3 horas a una velocidad de 100 revoluciones por minuto, una vez que la temperatura se ha elevado a 62 grados centígrados, después se reduce esta velocidad de agitación a 20 revoluciones por minuto hasta el final de la polimerización.

10 La resina obtenida tiene una masa volumínica aparente de 0,58.

Su distribución granulométrica es la siguiente:

CUADRO II

15	Mallas del tamiz (micras)	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	80	78	75	74	73	50	30	5

Se comprueba que la distribución granulométrica es más reducida que en el ejemplo I, en particular hay menor cantidad de producto fino que pasa por el tamiz de 100 micras.

20 EJEMPLO III.-

En el autoclave descrito en el ejemplo I, se introducen 44 kilogramos de cloruro de vinilo monómero y 2 kilogramos de copolímero etileno-acetato de vinilo que contenga un 45 % en peso de acetato de vinilo. Después se efectúa la purga del aparato por desgasificación de 4 kilogramos de cloruro de vinilo. Se efectúa a continuación la disolución del copolímero bajo una agitación de 40 revoluciones por minuto con una duración de 15 minutos después de haber llevado la temperatura de la mezcla a 60 grados centígrados. Se introduce entonces, utilizando un tamíz,



20 gramos de azodiisobutironitrilo, es decir, 0,05 %  
de catalizador con relación al peso del monómero intro-  
ducido. Se mantiene luego la agitación y la temperatura  
a los mismos valores citados anteriormente durante  
5 10 horas.

Cuando ha transcurrido este tiempo se elimina  
por desgasificación el monómero que no haya reaccionado  
y se recogen 34 kilogramos de resina, lo que corresponde  
a un rendimiento de 80 % con relación al cloruro de vinilo  
10 monómero utilizado.

Esta resina contiene 5,9 % de copolímero etileno-  
acetato de vinilo y presenta unas propiedades muy similares  
a las de la resina obtenida en el Ejemplo I.

EJEMPLO IV.-

15 Se procede como en el ejemplo III para disolver  
2 kilogramos de copolímero etileno-acetato de vinilo con  
45 % de acetato de vinilo, en 40 kilogramos de cloruro de  
vinilo monómero; el autoclave utilizado es el que ya se ha  
descrito en los ejemplos precedentes. Después de la disolu-  
20 ción de este copolímero se introducen 20 gramos de azodiiso-  
butirónitrilo como catalizador o sea una cantidad que corres-  
ponde al 0,05 % con relación al peso del monómero introduci-  
do y se mantiene la velocidad de agitación a 100 revoluciones  
por minuto durante 2 horas. La velocidad de agitación se  
25 reduce en seguida a 30 revoluciones por minuto, manteniéndose  
durante 10 horas a este valor. La temperatura, durante  
toda la duración de la operación que se ha descrito queda  
fija en 60 grados centígrados lo que corresponde a una pre-  
sión de 9,2 bars. Se procede a continuación a la desgasifi-  
30 cación del cloruro de vinilo que no haya reaccionado,



NOV. 1967

después se recogen 34 kilogramos de resina (o sea un  
rendimiento del 80 % con relación al cloruro de vinilo  
monómero sometido a la polimerización). Esta resina presen-  
ta propiedades muy similares a las de la resina obtenida  
5 en el ejemplo III, en lo que concierne a las propiedades  
de resistencia al choque, pero tiene una estructura mejora-  
da debida a la influencia de la doble velocidad de agitación.

N O T A

En resumen, esta patente de invención, se contrae  
10 a las reivindicaciones siguientes:

1a.- Método de preparación de productos de polimerización  
compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo  
copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcial-  
mente enlazados por el cloruro de vinilo, caracterizado  
15 porque consiste en efectuar la solución de la composi-  
ción copolímera a base de acetato de vinilo y de etile-  
no en el cloruro de vinilo monómero líquido, después  
agregar a dicha solución una cantidad complementaria  
de composición monómera a base de cloruro de vinilo,  
20 para realizar en el medio reaccionante así formado  
una operación de polimerización-enlace, en masa, en  
presencia de un sistema catalítico de polimerización  
de las composiciones de tipo vinílico.

2a.- Método de preparación de productos de polimerización  
25 compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo  
copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcial-  
mente enlazados por el cloruro de vinilo, según se ha  
reivindicado en el punto anterior, caracterizado porque  
la puesta en solución del copolímero a base de acetato  
30 de vinilo y de etileno en el cloruro de vinilo monómero



NOV. 1967

5 líquido, se ha efectuado a temperaturas del orden de  
15 a 30 grados centígrados y preferentemente del orden  
de 20 a 25 grados centígrados, y en presencia de un  
sistema catalítico de polimerización en masa de compo-  
siciones de tipo vinílico, en las cuales se agrega a  
continuación, la cantidad complementaria de compo-  
sición monómera a base de cloruro de vinilo para prepa-  
rar el medio reaccional antes de sufrir la operación  
de polimerización-enlace en masa después de haber sido  
10 llevada a la temperatura de polimerización.

3a.- Método de preparación de productos de polimerización  
compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo  
copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, par-  
cialmente enlazados por el cloruro de vinilo, según  
15 se describe en la reivindicación 1ª caracterizado  
porque la puesta en solución del copolímero a base  
de acetato de vinilo y de etileno en el cloruro de  
vinilo monómero líquido, se ha efectuado a tempera-  
tura del orden de 40 a 70 grados centígrados y prefe-  
20 rentemente del orden de 50 a 60 grados centígrados  
y en las que se añade a dicha solución la cantidad  
complementaria de composición monómera a base de clo-  
ruro de vinilo, así como un sistema catalítico de  
polimerización en masa de composiciones de tipo vini-  
25 lico para obtener el medio reaccionante antes de su-  
frir la operación de polimerización-enlace.

4a.- Método de preparación de productos de polimerización  
compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo  
copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcial-  
30 mente enlazados por el cloruro de vinilo, según se



describe en las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la operación de polimerización-enlace, en masa, se ha realizado a una velocidad de agitación constante.

5 5a.- Método de preparación de productos de polimerización compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, según se describe en las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la operación de polimerización-enlace en masa se realiza en dos etapas, la primera etapa ha sido realizada con agitación de turbulencia elevada, la segunda etapa se realiza bajo una velocidad de agitación lenta.

15 6a.- Método de preparación de productos de polimerización compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, según queda descrito en las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno utilizados contienen de 20 a 80 por ciento de acetato de vinilo y preferentemente del 30 al 50 por ciento de dicho acetato.

25 7a.- Método de preparación de productos de polimerización compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, según se describe en las reivindicaciones 1, 2, 3 y 6, caracterizado porque el porcentaje de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno está comprendido

30



generalmente entre el 1 y el 30 por ciento y preferentemente entre el 3 y el 15 por ciento en peso de la cantidad total de cloruro de vinilo monómero empleado.

- 5           8a.- Método de preparación de productos de polimerización compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, según se ha descrito en la reivindicación
- 10           1a, caracterizado porque la cantidad complementaria de composición monómera a base de cloruro de vinilo, adicionada a la solución de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno en el cloruro de vinilo monómero líquido, es del orden del
- 15           30 al 90 por ciento y preferentemente del orden del 40 al 60 por ciento en peso con relación a la totalidad del cloruro de vinilo monómero utilizado a lo largo de toda la preparación.
- 20           9a.- Método de preparación de productos de polimerización compuestos a base de cloruro de vinilo conteniendo copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, parcialmente enlazados por el cloruro de vinilo, según se ha descrito en la reivindicación
- 25           1a, caracterizado porque el porcentaje de cantidad complementaria de cloruro de vinilo agregado a la solución de copolímeros, se ha reducido notablemente, el esencial de la cantidad total de cloruro de vinilo monómero utilizado a lo largo de toda la preparación y que sirve para
- 30           la puesta en solución de copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno.



13 NOV. 1967

10a.- "METODO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE POLIMERIZACION  
COMPUESTOS A BASE DE CLORURO DE VINILO CONTENIENDO  
COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO Y DE ETILENO, PARCIAL-  
5 MENTE ENLAZADOS POR EL CLORURO DE VINILO", según  
queda descrito y reivindicado en la precedente memoria  
y nota reivindicatoria, que consta de 16 páginas  
mecanografiadas.

Madrid, 13 NOV. 1967  
PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

*M. Mercurio*