

352348



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

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

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PRODUCTOS RETICULADOS
RESULTANTES DE COMPOSICIONES A BASE DE CLORURO DE VINI
LO QUE CONTIENEN COPOLIMEROS A BASE DE ACETATO DE VINI
LO Y DE ETILENO INJERTADOS POR EL CLORURO DE VINILO"



La presente invención trata del procedimiento de fabricación de productos reticulados resultantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo.

5 La solicitante ha descrito ya en su solicitud de patente francesa PV número 83.489 depositada el 14 de noviembre 1.966, y que tiene por título "Procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno in-

10 jertados por el cloruro de vinilo", un procedimiento de preparación en masa de productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, que consiste, en realizar por una parte, la puesta en solución de la composición copolímera a base de acetato de vinilo y de etileno en el cloruro de vinilo monómero líquido, en efectuar por otra parte la polimerización parcial hasta un porcentaje de transformación del orden del 7 al 15 por ciento y de preferencia del orden del 8 al 12 por ciento, bajo agitación de turbulencia elevada, de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, después en poner en con-

15 tacto, bajo agitación, la solución de copolímero en el cloruro de vinilo y el polimerizado parcial de la composición a base de cloruro de vinilo, para realizar una fase de polimerización y de injertado finales.

20

25 Entre otras propiedades físicas y mecánicas interesantes de los productos de polimerización-injertable obtenidos por el procedimiento referido anteriormente se pueden citar:

- Unas resistencias al choque particularmente elevadas.
- Una buena conservación de las propiedades mecánicas y en particu-

30 lar de la resistencia al choque después de una exposición prolongada



a los rayos ultravioleta.

- Una buena resistencia a la acción de los disolventes, tales como los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos clorados.

5 Esta diversas propiedades han sido, por otra parte, ampliamente puestas en evidencia en la solicitud de patente francesa antes citada.

Ha parecido, sin embargo, deseable procurar obtener productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, de estructura modificada, que presentan en combinación propiedades mecánicas elevadas, particularmente resistencia al choque, a la compresión, alargamiento y carga a la rotura, una buena resistencia al envejecimiento, a la acción de los disolventes, a la fragilidad al frío, a la inflamabilidad, al ozono, a la abrasión, y que tienen además una buena permanencia al calor, y una fuerte resistividad eléctrica.

La solicitante ha encontrado que tales productos pueden ser obtenidos de una forma, en sí notablemente sencilla, por reticulación a temperatura elevada de los productos de polimerización-injertable descritos anteriormente.

La invención tiene por objeto el procedimiento de fabricación de productos de polimerización-injertable-reticulación de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, obtenidos por polimerización-injertable en masa en dos etapas y termo-reticulados a temperatura elevada que contengan porcentajes en copolímeros acetato de vinilo/etileno del orden del 1 al 35 por ciento y de preferencia del 3 al 30 por ciento, y que presentan particularmente:

30 - Una proporción en cloro susceptible de hacer dichos



productos difícilmente inflamables, del orden del 40 por ciento y mayor, y susceptible de alcanzar el 50 por ciento.

5 - Un alargamiento a la rotura superior al 150 por ciento y que alcanza valores del orden del 200 por ciento, susceptibles de llegar hasta el 250 por ciento.

- Una carga a la rotura a 20 grados centígrados superior a 150 bars y susceptible de alcanzar valores del orden de 350 a 450 bars.

10 - Una temperatura de fragilidad al frío inferior a -25 grados centígrados y susceptible de alcanzar -65 grados centígrados.

- Un módulo de 100 por ciento de alargamiento del orden de 200 a 400 kilogramos por centímetro cuadrado.

15 Los productos de polimerización-injertable-reticulación, obtenidos por el procedimiento objeto de la invención, pueden presentar además, según las proporciones de los copolímeros acetato de vinilo/etileno que entran en su composición, según la proporción en acetato de vinilo de dichos copolímeros, según los pesos moleculares obtenidos, y según las modalidades de reticulación, propiedades tales como:

20 - Dureza Shore D (según la Norma ASTM D 314-58), del orden de 80 y mayores, por adición de plastificantes, se podrán a voluntad rebajar estas Durezas Shore D a valores del orden de 20 a 30.

25 - Consistencias Mooney (Norma ASTM D 1646-61) del orden de 80 a 160.

- Unas resistencias al desgarramiento (Norma ASTM D 624-54) del orden de 150 a 280 kilogramos/centímetro y mayores.

- Resistividades eléctricas particularmente importantes, susceptibles de alcanzar $2 \cdot 10^{15}$ ohm por centímetro y mayores.

30 La invención tiene por objeto el procedimiento de prepa-



5 ración de productos de polimerización-injertable-reticulación, que
consiste en someter los productos de polimerización de composicio-
nes a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base
de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vi-
nilo preparados por prepolimerización-polimerización-injertable en
masa en dos etapas de soluciones en una composición a base de clo-
ruro de vinilo de composiciones copolímeras a base de acetato de
vinilo y de etileno, después la adición de un generador de radica-
les libres y en particular de un peróxido orgánico escogido en el
10 grupo formado de peróxidos que no se descomponen por debajo de
120 grados centígrados que tengan temperaturas de actividad pre-
ferencial que alcanzan 180 grados centígrados y más, y después de
la mezcla de auxiliares clásicos eventuales, tales como estabili-
zantes, plastificantes, antioxidantes, cargas y/o pigmentos, a una
operación de termo-reticulación a temperaturas superiores a 180 gra-
15 dos centígrados y susceptibles de alcanzar 200 grados centígrados
y mayores.

Entre lo peróxidos orgánicos susceptibles de asegurar
mejor la operación de termo-reticulación, en las condiciones ope-
ratorias descritas, se pueden citar los peróxidos de acilo, tales
20 como los peróxidos de benzoilo y de diclorobenzoilo, los percar-
bonatos tales como los peroxicarbonatos de isopropilo, de ciclo-
hexilo; los peróxidos de alcoilo tales como el peróxido de dicu-
milo; los peróxidos de arilo tales como el α, α' -di - (tercio-
butil-peroxi) diisopropilbenceno.
25

Son generalmente utilizados en proporciones del 0,5 al
10 por ciento en peso en relación con la resina tratada y de pre-
ferencia en unas proporciones del orden de 2 al 5 por ciento.

Según una variante del procedimiento de preparación de
30 los productos de polimerización-injertable-reticulación, objeto de



la invención, se realizará la incorporación directa, a la composición a base de cloruro de vinilo que contenga copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, en curso de polimerización-injertable, del generador de radicales libres necesarios a la reticulación en el momento de la operación de polimerización-injertable en masa en dos etapas.

Entre los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno utilizados en el procedimiento para la preparación de los productos de polimerización-injertable-reticulación, se pueden citar en particular:

- Los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno que contienen del 10 por ciento al 33 por ciento de acetato de vinilo.

- Los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno que contienen favorablemente 45 por ciento de acetato de vinilo y susceptibles de alcanzar un contenido del 50 por ciento de este compuesto.

Según la invención se pueden preparar productos de polimerización-injertable-reticulación más particularmente aplicables a la preparación de crines, fibras y películas, a partir de composiciones que contienen de 6 al 30 por ciento y favorablemente del 10 al 20 por ciento de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno.

Se pueden también preparar por el procedimiento descrito productos de polimerización-injertable-reticulación, más particularmente aplicables al aislamiento de cables eléctricos a partir de composiciones que contienen favorablemente del 13 al 30 por ciento de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno, que tengan una proporción del 45 por ciento de dicho acetato.

Se pueden igualmente preparar, según la invención, pro-



ductos de polimerización-injertable-reticulación más particularmen-
te apropiados a la realización de correas transportadoras, a partir
de composiciones que contienen favorablemente del 13 al 30 por cien-
to de copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno, con
5 adición de un plastificante ininflamable, por ejemplo el fosfato de
tricresilo, o un plastificante halogenado clásico.

Por último se pueden preparar según la invención, pro-
ductos de polimerización-injertable-reticulación particularmente
apropiados a la realización de revestimientos de suelos, flexibles
10 o semirrígidos, que poseen buenas propiedades de resistencia a las
manchas, a partir de composiciones que contienen favorablemente del
10 al 30 por ciento de copolímeros a base de acetato de vinilo y
de etileno.

Se dan a continuación, a título no limitativo, varios
15 ejemplos que dan las características de los productos preparados,
así como lo esencial de sus propiedades.

EJEMPLO I.-

Se dispone de dos tipos de resinas, a continuación de-
nominadas: resinas A y B que comportan:

20	Resina A: policloruro de vinilo	87 por ciento en peso
	- copolímero acetato de vinilo/ etileno a 45 % de acetato	13 por ciento en peso
	Resina B: policloruro de vinilo	71 por ciento en peso
25	- copolímero acetato de vinilo/ etileno a 45 % de acetato	29 por ciento en peso

Estas resinas serán reticuladas por calentamiento a una
temperatura de 195 grados centígrados.

Se realiza primeramente por medio de un mezclador inter-
no, industrialmente conocido bajo la denominación: mezclador tipo
30 "Banbury", la mezcla de la resina, de los antioxidantes, de los



estabilizantes. La mezcla es en seguida enfriada sobre el mezclador de cilindros a una temperatura de 115 grados centígrados, después se procede a la incorporación y a la dispersión del peróxido, que en este caso es el α, α' (ditertio-butyl-peroxi)-diisopropilbenceno.

5 Las hojas sacadas del mezclador son reticuladas bajo un espesor de 2 milímetros a una temperatura de 195 grados centígrados durante un tiempo mínimo de 1 minuto.

Se dan a continuación, en el cuadro I, las características de los productos sometidos a la operación de reticulación, así como sus propiedades esenciales.

CUADRO I

	Mezcla I	Mezcla II
	(partes en peso)	(partes en peso)
Resina A	100	
15 Resina B		100
Ftalato dibásico de plomo	3	3
Sulfato tribásico de plomo	3	3
Estearato dibásico de plomo	0,1	0,6
1,3-dihidro-2-2,4 trimetil-		
20 quinoleina polimerizada	0,5	0,5
α, α' (di-tertiobutilperoxi)-		
diisopropilbenceno	1,2	1,2

Las propiedades mecánicas de estos productos son las siguientes:

	PRODUCTO I	PRODUCTO II
25 Módulo de tracción en kilogramos/centímetro cuadrado	19.000	4.500
Carga a la rotura, kilogramos/centímetro cuadrado	420	300
30 Alargamiento a la rotura	190 %	240 %



Termoplasticidad a 180 grados centígrados

bajo 16 bars:

	- Espesor al final de la compresión	35	45
	- Espesor al final de la reacción	65	75
5	Permanencia al frio	-30 grados	-65 grados
		centígrados	centígrados

Resistividad en corriente continua a

20 grados centígrados y 60 % de humedad

relativa en ohm x cm.	$2 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{14}$
-----------------------	-------------------	-------------------

10 EJEMPLO II.-

Se dispone de una resina que comporta:

- policloruro de vinilo: 94 por ciento en peso,
- copolímero acetato de vinilo/etileno a 45 por ciento: de acetato, 6 por ciento en peso.

15 Se realiza primeramente por medio de un mezclador interno, la mezcla de la resina, de los antioxidantes, de los estabilizantes. La mezcla es en seguida enfriada sobre un mezclador de cilindros a una temperatura de 110-120 grados centígrados, después se procede a la incorporación y a la dispersión del peróxido que

20 es en este caso de α - α ' (ditertiobutilperoxi) diisopropilbenceno, según un porcentaje de 1,2 por ciento en peso con relación a la resina. Se procede a la mezcla durante 5 minutos.

La hoja obtenida es en seguida reticulada durante un lapso de tiempo próximo a un minuto, a una temperatura de 195 gra-

25 dos centígrados, sobre un espesor de 2 milímetros.

Después del enfriamiento y 48 horas de reposo, las probetas de ensayo son cortadas según las características indicadas en la Norma NFT 46-002.

30 Se dan a continuación en el cuadro II, las características de los productos sometidos a la operación de reticulación, así



como sus propiedades esenciales:

CUADRO II

		Mezcla (partes en peso)
	Resina	100
5	Ftalato dibásico de plomo	3
	Sulfato tribásico de plomo	3
	Estearato dibásico de plomo	0,6
	1,3 dihidro-2-2,4 trimetilquinoleina polimerizada	1
10	$\sqrt{-\alpha}$ (ditertiobutilperoxi)-diiso- propilbenceno	1,2

Las propiedades del producto reticulado son las siguientes:

	Módulo de tracción, en kilogramos/ centímetros cuadrados	35.000
15	Carga a la rotura en kilogramos/ centímetros cuadrados	530
	Alargamiento a la rotura	80 %
	Resistencia al desgarramiento	280 kilogramos/centímetro
	Dureza Shore D.	82

20 EJEMPLO III.-

Las resinas injertadas siguientes contienen respectivamente:

Resina A :

17 % de copolímero acetato de vinilo/etileno a 45 % de acetato,
83 % de policloruro de vinilo.

25 Resina B :

22 % de copolímero acetato de vinilo/etileno a 45 % de acetato,
78 % de policloruro de vinilo.

Resina C :

24 % de copolímero acetato de vinilo/etileno a 45 % de acetato,
30 76 % de policloruro de vinilo.



Las mezclas son gelificadas sobre mezclador interno durante 10 minutos a la temperatura de 115 grados centígrados, según las proporciones indicadas en el cuadro III.

CUADRO III

5		Mezcla (partes en peso)
	Resina A - B o C	100
	Ftalato dibásico de plomo	3
	Estearato dibásico de plomo	0,5
	2-2 metileno bis (4 metil-6 terciobutil)	---
10	fenol	0,5
	q'-q ² (ditertiobutilperoxi)-diisopropil-	
	benceno	1,2

Las hojas obtenidas son reticuladas durante 30 segundos a una temperatura de 200 grados centígrados.

15 Las propiedades de los productos reticulados son las siguientes:

<u>Resina</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Módulo de tracción, kilogramo/ centímetro cuadrado	14.000	12.000	9.500
20 Carga a la rotura, kilogramo/ centímetro cuadrado	380	340	320
Alargamiento, % a la rotura	180	185	190
Dureza Shore D	74	70	67
Resistencia al desgarramiento en			
25 kilogramo/centímetro	165		125
Módulo al 100 % de alargamiento en			
kilogramo/centímetro cuadrado	335		295

N O T A

La presente invención tiene por objeto:

30 1ª.- "Procedimiento de fabricación de productos reticulados re-



sultantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo", caracterizado porque se someten los productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, preparados por prepólimerización-polimerización-injertable en masa en dos etapas de soluciones, en una composición a base de cloruro de vinilo de composiciones copolímeras a base de acetato de vinilo y de etileno, después de la adición de un generador de radicales libres y en particular de un peróxido orgánico escogido en el grupo formado por los peróxidos que no se descomponen por debajo de 120 grados centígrados, que tienen temperaturas de actividad preferencial que alcanzan 180 grados centígrados y mayores, y después de la adición eventual de aditivos clásicos tales como estabilizantes, plastificantes, antioxidantes, cargas y/o pigmentos a una operación de termoreticulación a temperaturas superiores a 180 grados centígrados y susceptibles de alcanzar 200 grados centígrados y más.

2ª.- "Procedimiento de fabricación de productos reticulados resultantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo", según se describe en la reivindicación 1ª caracterizado porque la operación de termoreticulación se realiza en presencia de peróxidos orgánicos escogidos en el grupo formado de los peróxidos de acilo tales como los peróxidos de benzoilo y de diclorobenzoilo; los percarbonatos tales como los peroxicarbonatos de isopropilo, de ciclohexilo; los peróxidos de alcoilo tal como el peróxido de dicumilo; los peróxidos de arilo tal como el α - γ -di - (tertio-butyl-peroxi)-diisopropilbenceno.

3ª.- "Procedimiento de fabricación de productos reticulados resul-



tantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo", según reivindicación 1ª y 2ª caracterizado porque los peróxidos orgánicos que aseguran la operación de termoreticulación son utilizados en proporciones de 0,5 al 10 por ciento en peso con relación a la resina tratada y de preferencia en proporciones del 2 al 5 por ciento.

5

4ª.- "Procedimiento de fabricación de productos reticulados resultantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo", según reivindicación 1ª, porque se realiza la incorporación directa, a la composición a base de cloruro de vinilo que contiene copolímeros de acetato de vinilo y de etileno en curso de polimerización-injertable en masa en dos etapas, del generador de radicales libres necesario para la termoreticulación.

10

15

5ª.- "Procedimiento de fabricación de productos reticulados resultantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que contienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo", caracterizado porque se mezclan proporciones de copolímeros acetato de vinilo/etileno del orden de 1 al 35 por ciento y de preferencia del 3 al 30 por ciento presentando una proporción en cloro del orden del 40 por ciento y mayores, susceptibles de alcanzar el 50 por ciento, con un alargamiento a la rotura superior a 150 por ciento que alcanza valores del orden de 200 a 250 por ciento, poseyendo una carga a la rotura a 20 grados centígrados superior a 150 bars y que alcanza de 350 a 450 bars, con una temperatura de fragilidad al frío inferior a -25 grados centígrados y que alcanza -65 grados centígrados, y con un módulo a 100 por ciento de alargamiento del orden de 200 a 400

20

25

30

kilogramos por centímetro cuadrado.

3 ABR.



5 6ª.- "Procedimiento de fabricación de productos reticulados resul-
tantes de composiciones a base de cloruro de vinilo que con-
tienen copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injer-
tados por el cloruro de vinilo", según se describe en reivindica-
ción 5ª porque se les dá además las características siguientes to-
madas, sea separadamente, sea en combinación, dureza del orden de
80 y mayor, consistencias del orden de 80 a 160, y resistencias al
desgarramiento del orden de 150 a 280 kilogramos/centímetro y ma-
yores, con resistividades eléctricas que alcanzan 2.10^{15} ohmios
10 por centímetro y mayores.

15 7ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PRODUCTOS RETICULADOS RESUL-
TANTES DE COMPOSICIONES A BASE DE CLORURO DE VINILO QUE CON-
TIENEN COPOLIMEROS A BASE DE ACETATO DE VINILO Y DE ETILENO INJER-
TADOS POR EL CLORURO DE VINILO", según queda descrito y reivindi-
cado en la presente memoria y nota reivindicatoria que constan de
14 páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 ABR. 1968
PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN