

352349



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:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS RETICULADOS
A PARTIR DE COMPOSICIONES A BASE DE CLORURO DE VINILO
QUE CONTENGAN COPOLIMEROS A BASE DE ACETATO DE VINILO
Y DE ETILENO INJERTADOS POR EL CLORURO DE VINILO"



La presente invención trata del procedimiento de fabricación de productos reticulados a partir de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente injertados por el cloruro de vinilo.

La solicitante ha descrito ya, en su solicitud de patente francesa PV nº 83.488 de 14 de noviembre 1966, que tiene por título "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 injertados por el cloruro de vinilo, sus variantes de realización y productos que resultan", 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 injertados por el cloruro de vinilo, que consiste en efectuar la puesta en solución de la composición copolímera a base de acetato de vinilo y de etileno en el cloruro de vinilo monómero líquido, después, 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-injertable en masa en presencia de un sistema catalítico de composiciones de tipo vinílico.

Según una variante de realización, la operación de polimerización-injertable en masa, se realiza en una sola fase bajo velocidad de agitación constante.

Según otra variante de realización, la operación de polimerización-injertable en masa se realiza en un solo



1968

aparato, en dos fases, la primera tiene lugar bajo agitación de turbulencia elevada, la segunda se realiza bajo velocidad de agitación lenta.

Entre otras propiedades físicas y mecánicas interesantes de los productos de polimerización-injertable, obtenidos por el procedimiento de polimerización-injertable y sus variantes ya citadas, se pueden citar:

- Resistencias elevadas al choque.
- Buena conservación de las propiedades mecánicas y en particular de la resistencia al choque después de una exposición prolongada a los rayos ultravioletas.
- Resistencia apreciable a la acción de los disolventes, tales como los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos clorados.

Este conjunto de propiedades ha sido además ampliamente descrito en la solicitud de patente francesa citada anteriormente.

Sin embargo se ha revelado que es conveniente tratar de 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 injertados por el cloruro de vinilo de estructura modificada, que presentan en combinación propiedades mecánicas elevadas y en particular de resistencia al choque, a la compresión, de alargamiento y de 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, teniendo además una buena duración al calor y una buena resistividad eléctrica.

La solicitante ha encontrado ahora que tales



productos podrían obtenerse de una forma en sí muy simple, por reticulación a temperatura elevada de los productos de polimerización injertable en masa antes descritos.

La invención tiene por objeto el procedimiento de preparación de productos industriales de polimerización-injertable-reticulación de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros de acetato de vinilo y de etileno al menos parcialmente injertados por el cloruro de vinilo, obtenidos por polimerización-injertable en masa, bien bajo agitación a velocidad constante en una sola fase, bien bajo agitación de turbulencia elevada, después lenta, en dos fases, en un mismo aparato, y termoreticulados a temperatura elevada, que llevan el contenido en copolímeros acetato de vinilo/etileno, del orden del 1 al 35 por ciento y preferentemente del 3 al 30 por ciento, y que presentan especialmente:

- Una proporción de cloro susceptible de hacer los citados productos difícilmente inflamables, del orden del 40 por ciento o más, y susceptible de alcanzar el 50 por ciento.
- Un alargamiento a la rotura superior al 135 por ciento, y que alcanza valores del orden del 180 por ciento, susceptibles de llegar al 220 por ciento.
- Una carga a la rotura a 20 grados centígrados superior a 135 bars, y susceptible de alcanzar valores del orden de 280 a 380 bars.
- Una temperatura de fragilidad al frío, inferior a -15 grados centígrados y susceptible de alcanzar -50 grados centígrados.
- Un módulo de 100 por ciento de alargamiento del orden de 200 a 350 kilogramos/centímetros cuadrados.



1968

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

- 5 - Dureza Shore D (según la norma ASTM D.314-58) del orden de 70 y mayores; por adición de plastificantes, se podrán rebajar estas durezas Shore D a valores de 20 a 30.
- 10 - Unas consistencias Mooney (Norma ASTM D 1646-61) del orden de 70 a 145.
- 15 - Unas resistencias al desgarramiento (Norma ASTM D 624-54) del orden de 130 a 250 kilogramos/centímetro, y mayores.
- Una resistividad eléctrica importante susceptible de alcanzar $1,5 \cdot 10^{15}$ ohmios por centímetro, y mayores.

La invención tiene igualmente por objeto, el procedimiento de preparación de productos de polimerización-injertable-reticulación, que consiste, en someter los productos de polimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertado por el cloruro de vinilo, preparados por polimerización-injertable en masa en una o dos fases, de soluciones en una composición a base de cloruro de vinilo de composiciones copolímeras a base de acetato de vinilo y de etileno, después la adición de un generador de radicales libres y en particular de un peróxido orgánico elegido en el grupo formado de peróxidos que no se descomponen por debajo de 120 grados centígrados, que



tengan temperaturas de actividad que preferentemente alcancen 180 grados centígrados y mayores, y después de la mezcla eventual de auxiliares clásicos, tales como estabilizantes, plastificantes, antioxidantes, y/o pigmentos, a una operación de termo-reticulación a temperaturas superiores a 180 grados centígrados y susceptibles de alcanzar 200 grados centígrados y mayores.

Entre los peróxidos orgánicos susceptibles de asegurar al máximo la operación de termo-reticulación, en las condiciones operatorias descritas, se pueden citar los peróxidos de acilo tales como los peróxidos de benzoilo y de diclorobenzoilo; los percarbonatos tales como los peroxicarbonatos de isopropilo, de ciclohexilo; peróxidos de alcoilo como el peróxido de dicumilo; peróxidos de arilo tal como el α - α' -di-(tercio-butil-peroxi)-diisopropilbenceno.

Son generalmente utilizados en proporciones del 0,5 al 10 por ciento en peso en relación con la tratada y de preferencia en unas proporciones del 2 al 5 por ciento.

Según una variante del procedimiento de preparación de 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, del generador de radicales libres necesario a la termoreticulación en el momento de la operación de polimerización injertable en masa. Dicha incorporación puede ser indiferentemente efectuada sea al principio de la polimerización-injertable en el momento de una preparación en una fase, sea al principio de la segunda fase de polimerización, y



de una manera general, bien separadamente, bien simultáneamente con la adición del sistema catalítico de polimerización injertable.

5 Entre los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno utilizados favorablemente para la preparación de los productos de polimerización-injertable-reticulación, que son objeto de la invención, se pueden citar en particular :

- 10 - Los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno que contengan del 10 por ciento al 33 por ciento de acetato de vinilo.
- Los copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno que contengan favorablemente 45 por ciento de acetato de vinilo, y susceptibles de alcanzar un contenido del 15 50 por ciento de este compuesto.

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

Se pueden también preparar productos de polimerización-injertable-reticulación, más particularmente apropiados para aislamiento de cables eléctricos a partir de 25 composiciones que contengan favorablemente del 13 al 30 por ciento de copolímero a base de acetato de vinilo y de etileno, que tengan una proporción de 45 por ciento de dicho acetato.

Se pueden igualmente preparar, según la invención, 30 productos de polimerización-injertable-reticulación más



particularmente apropiados a la realización de correas transportadoras, a partir de composiciones que contengan favorablemente del 13 al 30 por ciento de copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno, con adición de un plastificante no inflamable, por ejemplo el fosfato de tricresilo, o un plastificante halogenado clásico.

Se pueden preparar finalmente, según la invención, productos de polimerización-injertable-reticulación particularmente aptos para la realización de revestimientos de suelos, flexibles o semirígidos que poseen buenas propiedades de resistencia a las manchas, a partir de composiciones que contengan 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 ejemplos que resumen las características de los productos preparados así como lo esencial de sus propiedades.

EJEMPLO I.-

Se dispone de dos tipos de resinas, denominadas a continuación, resina A y resina B, que comportan::

- | | | |
|------------|---|-----------------------|
| Resina A : | Policloruro de vinilo | 87 por ciento en peso |
| | Copolímero acetato de vinilo/etileno a 45 por ciento de acetato | 13 por ciento en peso |
| Resina B : | Policloruro de vinilo | 71 por ciento en peso |
| | Copolímero acetato de vinilo/etileno a 45 por ciento de acetato | 29 por ciento en peso |

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



Se realiza en primer lugar por medio de un mezclador interno conocido industrialmente bajo la denominación de mezclador del tipo "Banbury", la mezcla de la resina, de los antioxidantes, de los estabilizantes. La mezcla es enseguida 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 necesario a la termoreticulación, que en este caso es $\alpha - \alpha'$ - (di- (terciobutilperoxidiisopropilbenceno. Las hojas sacadas del mezclador son reticuladas bajo un espesor de 2 milímetros, a una temperatura de 198 grados centígrados, durante 1 minuto.

Se dan a continuación en el cuadro I, las características de las mezclas sometidas a la operación de reticulación, así como sus propiedades esenciales :

CUADRO I

	Mezcla I (partes en peso)	Mezcla II (partes en peso)
Resina A	100	
Resina B		100
Ftalato dibásico de plomo	3	3
Sulfato tribásico de plomo	3	3
Estearato dibásico de plomo	0,6	0,6
1,3 -dihidro-2-2,4 trimetilquinoleína polimerizada	0,5	0,5
$\alpha - \alpha'$ (terciobutilperoxi) diisopropilbenceno	1,2	1,2

Las propiedades mecánicas de los productos son las siguientes :

Producto I Producto II



	Módulo de tracción, en kilogramos/ centímetro cuadrado	17.000	4.000
	Carga a la rotura, en kilogramos/ centímetro cuadrado	380	260
5	Alargamiento a la rotura	175 por ciento	210 por ciento
	Termoplasticidad a 180 grados centígrados bajo 16 bars		
	- Espesor al fin de la compresión	30	40
10	- Espesor al fin de la reacción	60	65
	Resistencia al frío	- 27 grados centígrados	-60 grados centígrados
	Resistividad en corriente continua a 20 grados centígrados y 60 por ciento de humedad relativa, en ohmios por centímetro	1,7 . 10 ¹⁵	5,3 . 10 ¹⁴

EJEMPLO II

Se dispone de una resina que contiene :

	Policloruro de vinilo	94 por ciento en peso
20	Copolímero acetato de vinilo/ etileno a 45 por ciento de acetato de vinilo	6 por ciento en peso.

Se realiza en primer lugar 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 del peróxido necesario a la termo-reticulación, que en este caso es de $\text{Q} - \text{Q}'$ -(ditertiobutilperoxi)-diisopropilbenceno, en una cantidad de 1,2 por ciento en



peso en relación con la resina. Se procede a la mezcla durante 5 minutos.

La hoja obtenida, bajo un espesor de 2 milímetros, es entonces reticulada durante 1 minuto a una temperatura de 195 grados centígrados. Después del enfriamiento y 48 horas de reposo, las probetas de ensayo son preparadas según las características dadas en la norma NFT 46-002.

Se dan a continuación en el cuadro II, las características de las mezclas sometidas a la operación de reticulación, así como sus propiedades esenciales.

CUADRO II

	Mezcla (partes en peso)
Resina	100
15 Ftalato dibásico de plomo	3
Sulfato tribásico de plomo	3
Estearato dibásico de plomo	0,6
1,3-dihidro-2-2-4, trimetilquino-	
leina polimerizada	1
20 α - α ' -(ditertiobutilperoxi)-	
diisopropilbenceno	1,2

Las propiedades del producto reticulado son las siguientes:

Módulo de tracción, en kilogramos/centímetro	
25	cuadrado 30.000
Carga a la rotura, en kilogramos/centímetro	
	cuadrado 485
Alargamiento a la rotura	70 por ciento
Resistencia al desgarramiento	250 kilogramos/centímetro
30 Dureza Shores D	74



EJEMPLO III

Las resinas injertadas siguientes contienen respectivamente:

- 5 Resina A 17 por ciento de copolímero acetato de vinilo/
etileno a 45 por ciento de acetato,
83 por ciento de policloruro de vinilo.
- Resina B 22 por ciento de copolímero acetato de vinilo/
etileno a 45 por ciento de acetato,
78 por ciento de policloruro de vinilo.
- 10 Resina C 24 por ciento de copolímero acetato de vinilo/
etileno a 45 por ciento de acetato,
76 por ciento de policloruro de vinilo.

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

CUADRO III

	<u>Mezcla</u> (partes en peso)
Resina A, B o C	100
20 Ftalato dibásico de plomo	3
Estearato dibásico de plomo	0,5
2-2' metilenebis (4 metil-6	
terciobutil) fenol	0,5
α - α' -(diterciobutilperoxi)-	
25 diisopropilbenceno	1,2

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

Las propiedades de los productos reticulados son las siguientes:

30 Resinas	A	B	C
------------	---	---	---



	Módulos de tracción, en			
	kilogramos/centímetro cuadrado	12.000	11.000	8.700
	Carga a la rotura,			
	kilogramos/centímetro cuadrado	330	310	285
5	Alargamiento, por ciento a la			
	rotura	172	175	180
	Dureza Shore D	65	64	60
	Resistencia al desgarramiento,			
	en kilogramos/centímetro	145		110
10	Módulo al 100 por ciento de alar-			
	gamiento, en kilogramos/centi-			
	metro cuadrado	300		265

N O T A

La presente invención tiene por objeto:

- 15 1ª.- Procedimiento de preparación de productos reticulados a partir de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, caracterizado porque consiste, en someter los productos
- 20 de polimerización de las 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 polimerización-injer-
- 25 table en masa en una o dos fases, de soluciones en una composición a base de cloruro de vinilo de composiciones copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno, después la adición de un generador de radicales libres y en particular de un peróxido orgánico
- 30 se descomponen por debajo de 120 grados centígrados,



que tienen temperaturas de actividad que alcanzan preferentemente 180 grados centígrados y mayores, y después la mezcla eventual de adicionantes clásicos tales como estabilizantes, plastificantes, antioxidantes, y/o pigmentos, a una operación de termo-reticulación a temperaturas superiores a 180 grados centígrados y susceptibles de alcanzar 200 grados y mayores.

5

2a.- Procedimiento de preparación de productos reticulados a partir de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, según reivindicación 1a, caracterizados porque la operación de termo-reticulación está realizada en presencia de peróxidos orgánicos escogidos en el grupo formado por 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 - α' -di-(terciobutilperoxi)-diisopropilbenceno.

10

15

20

3a.- Procedimiento de preparación de productos reticulados a partir de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, según reivindicaciones 1a y 2a, caracterizados porque los peróxidos orgánicos que aseguran la operación de termoreticulación son utilizados en unas proporciones del 0,5 al 10 por ciento en peso con relación a la resina tratada y de preferencia en proporciones del orden del 2 al 5 por ciento.

25

30



5 4a.- Procedimiento de preparación de productos reticu-
lados a partir de composiciones a base de cloruro
de vinilo que contengan copolímeros a base de aceta-
to de vinilo y de etileno injertados por el cloruro
de vinilo, según reivindicación 1a, caracterizados
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 una
10 sola fase o en dos fases del generador de radicales
libres necesario a la termo-reticulación.

15 5a.- Procedimiento de preparación de productos reticu-
lados a partir de composiciones a base de cloruro
de vinilo que contengan copolímeros a base de aceta-
to de vinilo y de etileno injertados por el cloruro
de vinilo, caracterizados porque se obtienen por
polimerización-injertable en masa, bien bajo agita-
ción a velocidad constante, en una sola fase, bien
bajo agitación a turbulencia elevada, después lenta,
20 en dos fases, en un mismo aparato, y termoreticu-
ladas a temperatura elevada, que tienen porcentajes
en copolímeros acetato de vinilo/etileno del orden
de 1 al 35 por ciento y de preferencia del 3 al 30
por ciento, y que presentando, un porcentaje en
25 cloro del orden del 40 por ciento y mayores, suscep-
tible de alcanzar el 50 por ciento, un alargamiento
a la rotura superior al 135 por ciento, y que alcanza
valores del orden de 180 al 220 por ciento, estando
dotados de una carga a la rotura a 20 grados centi-
30 grados superior a 135 bars y que alcanza de 280 a



380 bars, poseyendo una temperatura de fragilidad al frío, inferior a -15 grados centígrados, y que alcanza -50 grados centígrados, y con un módulo al 100 por ciento de alargamiento del orden de 200 a 350 kilogramos centímetro cuadrado.

5

6a.- Procedimiento de preparación de productos reticulados a partir de composiciones a base de cloruro de vinilo que contengan copolímeros a base de acetato de vinilo y de etileno injertados por el cloruro de vinilo, caracterizados porque se obtienen por polimerización injertable en masa, bien sea bajo agitación a velocidad constante, en una sola fase, bien sea bajo agitación a turbulencia elevada, después lenta, en dos fases, en un mismo aparato, y termoreticuladas a temperatura elevada, tal como se ha descrito en la reivindicación 5a, y que presentan además las características siguientes tomadas, bien separadamente, o bien en combinación; una dureza del orden de 70 y mayor, con unas consistencias del orden de 70 a 145, y una resistencia al desgarramiento de 130 a 250 kilogramos centímetro y mayores, con resistividades eléctricas que alcanzan $1,5 \cdot 10^{15}$ ohmios por centímetro y mayores.

10

15

20

7a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS RETICULADOS A PARTIR DE COMPOSICIONES A BASE DE CLORURO DE VINILO QUE CONTENGAN COPOLIMEROS A BASE DE ACETATO DE VINILO Y DE ETILENO INJERTADOS POR EL CLORURO DE VINILO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 16 páginas mecanografiadas.

25

Madrid,

3 ABR. 1968

PRODUITS CHIMIQUES,
PECHINEY - SAINT - GOBAIN