

05602

-7 ENE. 1973

P.-58.895

HA Patente  
OZ 74 002

Int. Cl. C08 F14/06

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez. Köln, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
DE POLI(CLORURO DE VINILO)"  
(Clase Internacional C08f)

8-11-74

- 1 -

Es conocido que en la preparación de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en suspensión, para el empleo de PCV duro, se pueden añadir a la carga de polimerización sustancias auxiliares de transformación, tales como estabilizadores, materiales de carga, pigmentos colorantes y componentes polímeros que comunican resistencia al impacto. Estos son los mismos aditivos que se mezclan con el PCV puro para la transformación ulterior habitual. Si se logra añadir al polímero, ya en el autoclave, todos los aditivos que son necesarios para la transformación, se hace innecesaria una operación de mezclado efectuada por separado antes de la conformación.

La forma y el tamaño de las partículas de la composición de PCV son de importancia para el industrial transformador. El producto debe fluir bien. Grandes cantidades de partículas inferiores a 50  $\mu$  reducen la capacidad para fluir y son por lo tanto indeseables. Además, han de ser evitadas las porciones con forma de hilos o de costras, puesto que en muchos casos conducen a motas en artículos extruídos y en láminas. Si del autoclave hay que sacar una composición de PCV lista para su transformación, se añaden la carga de la polimerización, dependiendo del campo de empleo posterior, una multiplicidad de sustancias. Es evidente que el peligro de la

5 formación de formas y tamaños de partículas indeseables se ofrece en grado especial en este modo de procedimiento, puesto que las fuerzas intersuperficiales del sistema cloruro de vinilo-agua, decisivas para la forma posterior de las partículas, resultan influenciadas más o menos intensamente por las sustancias añadidas.

10 En las porciones finas del polímero existe además el peligro de que se trate de aditivos que habían sido suspendidos en la fase acuosa. Estas porciones finas pueden separarse en procesos de transporte neumático y conducir así a fenómenos de separación de la mezcla en sus componentes. También por esta razón es de la mayor importancia un tamaño de granos lo más regular que sea posible y una composición uniforme de los granos individuales.

15 Por estas razones, los procedimientos conocidos hasta ahora de polimerización de composiciones de PCV-S están asociados con defectos decisivos y por ello son poco utilizados en la práctica, o están limitados a productos especiales y sencillos.

20 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que por adición de copolímeros de etileno y éster vinílico con 30 a 60 % en peso de éster vinílico, a la carga de polimerización, se pueden evitar las anteriores

dificultades referentes al tamaño y la forma de los granos. Con el empleo de estos copolímeros, solubles en cloruro de vinilo, las partículas de la composición acabada son compactas, de una forma uniformemente redonda, poseen una distribución estrecha de tamaños de granos y una buena capacidad para fluir.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de composiciones de poli(cloruro de vinilo) capaces de fluir y exentas de motas, listas para la transformación, por polimerización de cloruro de vinilo o de mezclas de monómeros que contienen cloruro de vinilo, con adición de vehículos de suspensión, catalizadores solubles en los monómeros, y sustancias auxiliares de transformación o aditivos tales como estabilizadores, lubricantes, materiales de carga y pigmentos, que está caracterizado porque se disuelven copolímeros de etileno y éster vinílico en los monómeros antes del comienzo de la polimerización y la polimerización se lleva a cabo en presencia de las sustancias auxiliares de transformación y de los aditivos.

Sorprendentemente se efectúa con ello la formación de un grano de composición compacto, uniformemente redondo, con una estrecha distribución de tamaños de granos, de forma que se pueden preparar composiciones de polimerización considerablemente mejoradas o,

por primera vez, las composiciones con una utilidad ilimitada.

5 Los polímeros formados son composiciones acabadas, listas para su transformación, que no necesitan de ninguna operación posterior de mezclado antes de la conformación.

Como copolímeros de etileno y éster vinílico se entienden en especial los de acetato de vinilo, y eventualmente también los de propionato de vinilo.

10 Los copolímeros de etileno-éster vinílico se agitan durante una a cuatro horas en la carga de sus pensión acuosa en presencia del cloruro de vinilo monómero condensado. En general esto se realiza a temperatura ambiente, aunque para acortar el tiempo de disolución se pueden emplear también temperaturas de hasta 15 40°C.

Los aditivos indicados para la composición, -en tanto que no detengan la polimerización- se pueden añadir conjuntamente con el copolímero, aunque es posible 20 realizar la adición, total o parcialmente, en un momento posterior, eventualmente en varias veces durante el curso de la polimerización. Puesto que se pretende obtener un grano regular se añade preferiblemente una parte mayor de los aditivos al comienzo de la polimerización; en todo caso hacia el final de la polimeriza 25

ción, - a partir de aproximadamente 80 % de conversión - ya no se realiza ninguna adición sustancial, excepto la de los aditivos inhibidores de la polimerización.

5 Durante la agitación, el cloruro de vinilo se transforma a una forma de gotitas y los aditivos se disuelven en el cloruro de vinilo o se dispersan en él. El copolímero de etileno y éster vinílico se disuelve asimismo en el cloruro de vinilo y actúa sobre las gotitas, que en el curso de la polimerización se transforman en granos, de modo que se forman gotitas uniformes, que se transforman en un grano compacto, uniformemente redondo.

10 Durante la polimerización, se injerta cloruro de vinilo total o parcialmente sobre los copolímeros de etileno y éster vinílico. Los copolímeros o polímeros injertados dan lugar en las composiciones, de una forma análoga a la de los polímeros y polímeros injertados conocidos del etileno con ésteres vinílicos, a una mejor resistencia al impacto, sin o con entalladura, que es deseable y ventajosa, por ejemplo, en tuberías de PCV, perfiles para la construcción y recipientes para líquidos.

15 Como monómeros se pueden emplear o bien sólo cloruro de vinilo o bien mezclas de monómeros con 20 99 a 80 % en peso de cloruro de vinilo y 1 a 20% en pe-

so de otros compuestos etilénicamente insaturados, tales como ésteres vinílicos, éteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico, etileno, propileno o compuestos de vinilideno, tal como cloruro de vinilideno.

5 La polimerización se lleva a cabo por lo general con proporciones de los monómeros a agua de 1 : 1 hasta 1 : 2, 5. Como catalizadores solubles en fase oleosa se pueden emplear, por ejemplo, peróxidos, tales como peróxido de dilauroilo o peróxido de dibenzofilo, compuestos azoicos, tales como azobisisobutironitrilo o azodimetilvaleronitrilo, así como peroxidicar-  
10 bonatos, tales como dicitclohexilperóxidicarbonato o bis-(ter-butilciclohexil) peroxidicarbonato.

Como vehículos de suspensión para la estabilización de la dispersión se pueden utilizar, entre  
15 otros, metilcelulosas, hidroxipropilmetilcelulosas, hidroxietilcelulosas y poli(alcoholes vinílicos).

Las temperaturas adecuadas para los sistemas de polimerización descritos están entre 30 y 80°C, pero de preferencia entre 40 y 70°C.

20 La composición de los copolímeros de etileno y éster vinílico es crítica en tanto en cuanto debe estar garantizada su solubilidad en el cloruro de vinilo o en la mezcla de monómeros. Para el caso del polí-  
mero de etileno y acetato de vinilo, existe solubilidad  
25 para proporciones de acetato de vinilo en el copolímero

de 30 a 60% en peso.

5 Si hay que lograr además una elastificación acrecentada de la composición, se prefieren los copolímeros con aproximadamente 32 a 50% en peso de acetato de vinilo, que son los más activos a este efecto.

Para lograr el efecto de la mejora de los granos son utilizables por lo general copolímeros con pesos moleculares de por lo menos 10 000 a 120 000.

10 Si hay que lograr una elastificación acrecentada son preferidos los copolímeros más activos a este efecto, con pesos moleculares de 35 000 a 120 000, de preferencia de 45 000 a 110 000.

15 Para lograr la mejora de granos deseada es necesario el empleo de 2 a 8 % en peso, de preferencia de 3 a 6 % en peso, de los copolímeros.

20 Otro punto crítico para la mejora de la forma y tamaño de los granos, conseguida por esta invención lo son las cantidades de los aditivos utilizados. Si se sobrepasan los valores dados más adelante para lubricantes, materiales de carga, pigmentos, estabilizadores y agentes polímeros de modificación, se puede llegar a la formación de partículas indeseables de composición, a pesar del empleo de los copolímeros de etileno y éster vinílico.

25

5 Como lubricantes son usuales ceras para-  
fínicas, polietileno de bajo peso molecular, ácidos  
grasos de cadena larga (8 a 20 átomos de carbono) y  
sus sales de aluminio, calcio, plomo y litio. Se han  
acreditado combinaciones de dos lubricantes, que se  
diferencian por su efecto interno y externo. La can-  
tidad total debe estar entre 1 y 4 % en peso, de pre-  
ferencia entre 1 y 3 % en peso.

10 Los materiales de carga empleados de la  
composición de PCV no están limitadas de por sí en  
cuanto al tipo, aunque principalmente se emplea car-  
bonato de calcio, pero también talco o mica.

15 Las cantidades empleadas en el presente  
procedimiento no deben sobrepasar el 10%, de preferen-  
cia están entre el 2 y el 5% en peso.

20 Para la pigmentación son usuales, entre  
otros, pigmentos inorgánicos, como dióxido de titanio  
en forma de brookita o anatasa, así como negro de hu-  
mo o también pigmentos ultramarinos. Las cantidades  
empleadas oscilan normalmente entre 2 y 5 % en peso y  
no deben ser esencialmente mayores.

25 Para la estabilización de las masas de  
PCV frente a temperaturas elevadas y a los efectos de  
la intemperie se conocen una multiplicidad de sustan-  
cias. Son éstas, por ejemplo, sales de bario y/o de

5 cadmio de ácidos carboxílicos de cadena larga, com-  
puestos epoxidados, tales como ésteres de ácidos gra-  
sos epoxidados, alcoholes polivalentes, tales como  
pentaeritrita y trimetilolpropano, compuestos orgá-  
nicos de estaño, antioxidantes fenólicos, tales co-  
mo bisfenol A, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dimetil-ter.-bu-  
til-fenol, hidroquinona, y fosfitos orgánicos, como  
10 por ejemplo fosfitos de difenil-alcohilo con 6 a 18  
átomos de C en el grupo alcohilo o en el grupo isoal-  
cohilo, como entre otros el grupo iso-decilo o el gru-  
po iso-octilo. Los dos últimos grupos de estabilizado-  
res son conocidos porque inhiben el proceso de polime-  
rización o lo hacen detenerse. Por eso sólo son intro-  
ducidos en el autoclave hacia el final de la reacción.

15 Como con los lubricantes, también en el  
caso de los estabilizadores es habitual una combina-  
ción de sustancias estabilizadoras. La cantidad total  
no debe sobrepasar de 6% en peso.

20 Puesto que con los copolímeros de etile-  
no y acetato de vinilo a los que concierne la inven-  
ción, se introduce en la composición de PCV duro un  
componente que la hace resistente al impacto, en la  
mayoría de los casos es innecesaria la adición de otras  
sustancias polímeras que comunican resistencia al im-  
25 pacto. Como agentes mejoradores de la resistencia al

5 impacto, insolubles en cloruro de vinilo, son conocidos polietileno clorado, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y acrilatos o metacrilatos polímeros. Si han de ser empleados conjuntamente con los copolímeros de etileno y éster vinílico, esto es posible sin dificultades. Entonces las cantidades empleadas no deben ser mayores de 4 a 5 % en peso.

10 Es de destacar que por la observancia de los datos anteriores es posible llevar a término la polimerización a pesar de la presencia de las grandes cantidades citadas de aditivos de las más diferentes naturalezas, a saber alcanzar grados de conversión de los monómeros de aproximadamente 95 a 98 %.

15 Debe entenderse que los aditivos durante la polimerización y los componentes de la composición no pueden estar limitados a las sustancias mencionadas, puesto que, por una parte, el número las más usuales de estas sustancias es muy grande y, por otra parte, la realización del procedimiento es posible en igual forma con sustancias no mencionadas expresamente aquí.

20 Las cantidades están referidas, siempre que no se indique lo contrario, a los monómeros empleados.

25 Las composiciones preparadas son utilizables, sobre todo, como composiciones de PCV duro, aun-

que también es posible la adición de plastificantes durante la polimerización o después de la misma.

Es muy digno de mención que, según el procedimiento, se pueden preparar composiciones de poli(cloruro de vinilo) que, en comparación con las composiciones habituales de PCV, tienen contenidos de cloruro de vinilo monómero muy reducidos, con lo que se disminuyen considerablemente los riesgos durante la transformación.

10

Ejemplo 1

En un autoclave esmaltado se disponen 95 partes de agua, además 5 partes de una solución acuosa al 2% en peso de metilhidroxipropilcelulosa y 0,05 partes de una mezcla (50 : 50 partes en peso) de dicitclohexilperoxidicarbonato y de peróxido de dialauroílo como catalizador. Se añaden a esto 3,5 partes de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con 45% de acetato de vinilo (Levapren 450 N de la firma Bayer AG), 1,5 partes de un estearato de bario y cadmio, 0,5 partes de aceite de haba de soja epoxidado, 1 parte de parafina, 0,5 partes de  $\text{CaCO}_3$  y 3 partes de  $\text{TiO}_2$ . Después se cierra el autoclave. Se pone en vacío, se suprime de nuevo la depresión con cloruro de vinilo gaseoso y se establece otra vez el vacío.

15

20

25

Después se introducen 50 partes de cloruro de vinilo y

se agita toda la carga a temperatura ambiente durante 2,5 horas. En este tiempo el copolímero de etileno y acetato de vinilo se ha disuelto en el cloruro de vinilo. Asimismo los aditivos se han repartido bien en el monómero. Después la carga de polimerización se calienta a 53°C y se mantiene a esta temperatura hasta el final de la reacción. Al principio la presión de cloruro de vinilo que se establece es de 8,4 atmósferas manométricas.

Al cabo de un tercio del tiempo total de reacción empieza a descender la presión. Después de 7 a 8 horas se alcanza un grado de polimerización de 95% y la presión ha caído a 4 atmósferas manométricas.

En este momento se introducen 0,6 partes de un fosfito orgánico, que hace detenerse a la reacción, ya de por sí muy debilitada. Unos 15 minutos después de la adición de este último aditivo se enfría el autoclave. El polímero se separa por centrifugación, tiene una humedad residual de 16 a 17%, pasa por un secador con circulación corriente de aire y sale de éste con menos de 0,1 % de humedad. La composición de PCV duro preparada de este modo se puede transformar bien en perfiles.

Ejemplo 2 :

El ejemplo 1 se repite con la diferencia de que 2,5 partes del copolímero de etileno y acetato de vinilo, con 45% en peso de contenido de acetato de vinilo (Levapren 450 N de la firma Bayer AG), se disuelven en cloruro de vinilo en un recipiente de presión, por agitación durante 2,5 horas, y esta solución se introduce a presión en el autoclave, lleno con agua y todos los aditivos, en el que se ha hecho el vacío, y, agitando, el contenido del autoclave se lleva a la temperatura de reacción. La reacción transcurre como en el ejemplo 1. Cuando la presión cae a 4 atmósferas manométricas se introducen 0,6 partes del fosfito orgánico. Después de otros 15 minutos se enfría y se transforma la composición. Este modo de procedimiento acorta el tiempo en el que el recipiente de reacción está ocupado para la polimerización de una determinada cantidad de composición, y de esta forma aporta ventajas económicas.

20 Ejemplo 3:

Se emplean 2,6 partes de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con 30 a 33 % en peso de acetato de vinilo ("Lupolen KR 1201" de la firma BASF). El resto de la receta del ejemplo 1 permanece inalterado. El curso de la polimerización y la trans-

formación de la composición son idénticas a las del ejemplo precedente. Al ensayar los perfiles extru-  
dos a partir de la composición se muestra una tena-  
5 ciedad al impacto modificada frente a la del ejemplo  
1, por variación del agente que comunica resisten-  
cia al impacto. El efecto del copolímero de etileno  
y acetato de vinilo que influye sobre el grano de la  
composición es claramente pronunciado como muestra  
la tabla, de manera similar al ejemplo 1.

10

Ejemplo 4:

Correspondiente al ejemplo 1, aunque con  
adición de 3,5 partes de un copolímero de etileno y  
acetato de vinilo con 39 a 42 % en peso de acetato de  
15 vinilo (Elvax 40 de la firma Dupont) y, en lugar del  
vehículo de suspensión metilhidroxipropil-celulosa, 5  
partes de una solución acuosa al 2 por ciento de metil-  
celulosa. Con la receta por lo demás inalterada, se ob-  
tiene una composición con buena capacidad para fluir,  
20 con las características de medición indicadas en la ta-  
bla.

Ejemplo 5:

Correspondiente al ejemplo 1, pero con  
25 3,5 partes de un copolímero de etileno y acetato de

vinilo con 50 % en peso de acetato de vinilo ("Leva-  
pren KA 8114" de la firma Bayer AG) y como vehículo  
de suspensión 5 partes de una mezcla (50 : 50) de  
los derivados celulósicos metilcelulosa y metilhi-  
5 droxipropilcelulosa, como solución al 2 por ciento  
en peso, se prepara una composición de PCV en una  
reacción por lo demás similar. En los copolímeros de  
etileno y acetato de vinilo con 50 % en peso y más  
de acetato de vinilo hay que cuidar de que los pro-  
10 ductos fácilmente pegajosos existentes en la forma  
de granulado no se aglomeren en grandes grumos duran-  
te la introducción en el autoclave, ya que de lo con-  
trario es problemática una disolución completa de los  
copolímeros en el cloruro de vinilo.

15 Con la observación de esta circunstancia se obtienen composiciones con los valores de la  
tabla.

Ejemplo 6 (ejemplo de comparación):

20 La receta corresponde a la carga del ejem-  
plo 1. Faltan únicamente las 3,5 partes de copolímero  
de etileno y acetato de vinilo. A causa de ello se su-  
prime también la agitación de 2,5 horas a temperatura  
ambiente. Después de haber introducido todos los com-  
25 ponentes se lleva el contenido del autoclave a la tem

peratura de reacción. El tiempo de reacción permanece inalterado. Cuando la presión cae a 4 atmósferas manométricas se introduce el fosfito orgánico, se enfría y se conduce el polímero a la transformación.

5

Ejemplo 7 (ejemplo de comparación):

El copolímero de etileno-acetato de vinilo del ejemplo 1 se reemplaza por un polietileno clorado (27 % en peso de cloro), como componente que comunica resistencia al impacto. Para estar seguro de que sólo el copolímero de etileno-acetato de vinilo, y no el tiempo de agitación a temperatura ambiente, influya favorablemente en la formación posterior de los granos, en este ejemplo se agita el conjunto de la carga, como en el ejemplo 1, durante 2,5 horas a temperatura ambiente y sólo después se calienta. La reacción transcurre por lo demás como en los ejemplos precedentes.

10

15

Ejemplo 8 (ejemplo de comparación):

El copolímero de etileno-acetato de vinilo del ejemplo 1 se reemplaza por 3,5 partes de un copolímero ABS (21 % en peso de acrilonitrilo, 15 % en peso de butadieno 64 % en peso de estireno), que comunica resistencia al impacto. No obstante este copolímero sólo puede introducirse en el autoclave hacia el

20

25

5 final de la reacción, conjuntamente con el fosfito orgánico, en forma de una suspensión metanólica, puesto que cuando se añade al comienzo de la reacción, retrasa sensiblemente el curso de la polimerización. También en este ensayo, antes del comienzo de la polimerización, se agita durante 2,5 horas a temperatura ambiente.

10 Ya en los tratamientos de los ejemplos 6 a 8 son apreciables diferencias en comparación con los ejemplos 1 a 5. A causa de las proporciones de sustancias finas, la centrifugación de las cargas 6 a 8 origina dificultades: se depositan partículas finas sobre la tela filtrante y dan lugar a tiempos de centrifugación considerablemente más largos. En el proceso de secado en el secador con circulación de corriente de aire, en el caso de los ejemplos 6 a 8 cantidades considerables del polímero se depositan sólo en el filtro del aire de salida del secador, mientras que el polímero de los ejemplos 1 a 5 se retira casi cuantitativamente por un ciclón dispuesto antes del filtro del aire de salida. Estas verificaciones se pueden explicar por los análisis granulométricos realizados en la siguiente tabla.

15

20

TABLA

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Componente que comunica resistencia al impacto	Levapren 450 N	Levapren 450 N	Lupolen KR 1201	Elvax 40	Levapren KA 8114	--	Polietileno clorado	Polímero ABS
Agitación a temperatura ambiente (horas)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	--	2,5	2,5
Tamaños de partículas en %								
> 250 $\mu$	--	--	1	3	3	7	12	5
> 200 $\mu$	2	10	8	5	3	13	8	18
> 150 $\mu$	42	38	42	51	47	36	24	21
> 100 $\mu$	46	42	35	24	31	25	19	27
> 63 $\mu$	7	9	10	15	10	8	17	13
< 63 $\mu$	3	1	4	2	6	11	20	16
Valores de fluidez en segundos	23	27	32	24	29	58	no fluye	no fluye

La proporción de partículas inferiores a 63  $\mu$  es en los ejemplos 6 a 8 considerablemente más elevada que en los ejemplos 1 a 5, y conduce a los fenómenos descritos. La proporción superior a 250  $\mu$  consiste, en parte, en partículas en forma de costra y, en parte, en partículas aglomeradas. En una pieza de material sintético extruída, inyectada o calandra

5 da, puede conducir a motas y a superficies irregulares.

10 La capacidad para fluir se determina por el método de salida desde un embudo, con 135 g de composición de PCV y una boquilla de salida de 8 mm de ancho. Son conocidas las ventajas de una buena capacidad para fluir para la transformación ulterior, por

15 ejemplo en extrusores.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 8 de Enero de 1974, bajo el número P 24 00 611.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto

20 sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva,

que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

1ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones de poli(cloruro de vinilo) listas para su transformación, capaces de fluir y exentas de motas por polimerización de cloruro de vinilo o de mezclas de monómeros que contienen cloruro de vinilo, en un medio acuoso, con adición de vehículos de suspensión, catalizadores solubles en el monómero y sustancias auxiliares de transformación o aditivos tales como estabilizadores, lubricantes, materiales de carga y pigmentos, caracterizado porque antes del comienzo de la polimerización se disuelven en el monómero copolímeros de etileno y éster vinílico y la polimerización se lleva a cabo en presencia de las sustancias auxiliares de transformación y aditivos.

10

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como copolímero de etileno y éster vinílico se emplea 2 a 8 % en peso, referido al poli(cloruro de vinilo), de copolímero de etileno y acetato de vinilo.

25

3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque los co-

polímeros de etileno y éster vinílico contienen de 30 a 60 % en peso de acetato de vinilo.

4ª.-"Procedimiento para la preparación de composiciones de poli(cloruro de vinilo)".

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 ENE. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu

8-11-74

PBG.