



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que se refieren a la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10	ES	11	NUMERO	12	A1
			<b>459121</b>		
		21	FECHA DE PRESENTACION		
			25-5-77		

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 26 23 503.0	26-5-76		Rep. Fed. Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA EL INJERTO DE CLORURO DE VINILO SOBRE COPOLIMEROS DE ETILENO/ACETATO DE VINILO O ACRILATO DE ALCOHILO"

71	SOLICITANTE (S)	HA Patente OZ 76 045
	DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Robert Büning, Dr. Kurt Huhn y Dr. Rudolf Rasche

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 65.736)
	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	

1                    Objeto de la invención es un procedimiento -  
para el injerto de cloruro de vinilo sobre copolímeros  
de etileno/acetato de vinilo o acrilato de alcohol, -  
en la fase de gel, en presencia de formadores de radi-  
cales solubles en el monómero.

5                    Es conocido por la DT-OS 2 421 900 utilizar  
con PCV (PCV = poli(cloruro de vinilo)), como componen-  
te para comunicar resistencia al impacto, granulados -  
de polímeros injertados preparados por injerto de clo-  
10                    ruro de vinilo sobre copolímeros granulados de etileno  
-acetato de vinilo, en la fase de gel, con un elevado  
contenido de etileno, por ejemplo entre 97 y 85% en pe-  
so. Como catalizador se utiliza en el ejemplo A peróxi-  
do de dilauroilo. No obstante, la incorporación homogé-  
15                    nea en PCV de tales polímeros injertados en fase de --  
gel, granulados, origina considerables dificultades, -  
sobre todo cuando hay que trabajar a escala técnica. -  
Así por ejemplo, en el tratamiento hay que mantener --  
muy determinadas condiciones de procedimiento -en fun-  
20                    ción de la cantidad de copolímero injertado añadida en  
cada caso, así como de su contenido de cloro-, para --  
que se logren resultados reproducibles y óptimos, en -  
especial en lo que se refiere a la calidad superficial  
de los cuerpos moldeados resultantes.

25                    Si se quieren lograr cuerpos moldeados con -  
superficies lisas, es necesario en el caso de la utili-  
zación de granulados de copolímeros injertados como --  
componente de composición, someter a las composiciones  
de PCV a un proceso de granulación, y transformar es--  
30                    tos granulados en cuerpos moldeados.

1                    En ensayos propios de los inventores se ha -  
comprobado ahora que se llega a cuerpos moldeados con  
buena calidad superficial si se utilizan copolímeros -  
inertados, en forma de polvo, de etileno/acetato de -  
5                    vinilo o acrilato de alcoholito como componente de compo-  
sición para PCV o copolímeros de cloruro de vinilo.

                  Los copolímeros en forma de polvo, de etile-  
no/acetato de vinilo o acrilato de alcoholito no se pue-  
den inertar con cloruro de vinilo de modo análogo a -  
10                   los correspondientes granulados.

                  Si se utilizan, por ejemplo, como polímeros  
base, granulados de copolímeros de etileno/acetato de  
vinilo (por ejemplo granulados con una longitud de - -  
aproximadamente 3,8 a 4,2 mm y un diámetro de aproxima-  
15                   damente 2,8 a 2,9 mm), y como iniciador, por ejemplo,  
peróxido de lauroilo, la transferencia o transposición  
del injerto desde la escala de laboratorio, por ejem-  
plo en un autoclave de 1 litro, a una escala mayor, --  
por ejemplo en un autoclave de 30 litros o de 100 li-  
20                   tros, no origina ninguna dificultad. Agregando de modo  
subsiguiente cloruro de vinilo, sin nueva adición de -  
peróxido de lauroilo, se pueden preparar copolímeros -  
inertados hasta contenidos de 60 a 70 por ciento de -  
cloruro de vinilo incorporado en la polimerización tan-  
25                   to a escala semitécnica como técnica.

                  Si, por el contrario, se utilizan copolíme-  
ros de etileno/acetato de vinilo en forma de polvo - -  
(por ejemplo con tamaños de granos  $< 300 \mu$ ) y se lleva  
a cabo la misma transferencia, entonces surgen dificul-  
30                   tades considerables. Ciertamente se hace posible la --

1        preparación de polímeros injertados con utilización de  
copolímeros de etileno en forma de polvo en un autocla  
ve de 1 litro. No obstante, si se transfieren las mis-  
mas condiciones de procedimiento (temperatura de circu  
5        lación de por ejemplo 68°C y peróxido de dilauroilo co  
mo iniciador) a una carga mayor, por ejemplo una carga  
30 veces mayor con utilización de un autoclave de 30 -  
litros, la polimerización se detiene en el autoclave -  
de 30 litros con un grado de conversión más bajo. Ya -  
10       no es posible un injerto adicional de cloruro de vini  
lo sobre el polímero base en forma de polvo, sin adi--  
ción de más cantidad de iniciador. Si se agrega poste-  
riormente cloruro de vinilo que contiene disuelto el -  
iniciador, se produce ciertamente una polimerización -  
15       adicional. No obstante, en la práctica, las propieda--  
des de transformación de composiciones preparadas a --  
partir de estos copolímeros injertados y PCV no son sa  
tisfactorias. A consecuencia de la mala aptitud para -  
la transformación de las masas de moldeo resultan cuer  
20       pos moldeados, que presentan heterogeneidades, las lla  
madas franjas.

      Si el mismo ensayo se lleva a cabo en un - -  
autoclave con 30 litros de capacidad, pero con utiliza  
ción de percarbonato de dicetilo como iniciador, a una  
25       temperatura de circulación de 45°C, se elevan de nuevo  
los grados de conversión, pero en tal caso se obtienen  
asimismo productos con propiedades para transformación  
insuficientes para fines técnicos.

      Si este ensayo se lleva a cabo, en lugar de  
30       en un autoclave de 30 litros, en un autoclave de 100 -

1           litros, con cantidades correspondientemente mayores, -  
se reduce de nuevo el grado de conversión. En la trans-  
ferencia a una escala aún mayor, por ejemplo en la po-  
limerización de una cantidad de carga correspondiente  
5           en un autoclave de 2 m<sup>3</sup>, se aumentan considerablemente  
las dificultades enumeradas.

          La presente invención se basa en la misión -  
de poner a disposición un procedimiento con el que sea  
posible la preparación a escala técnica de copolímeros  
10          injertados en forma de polvo.

          Se ha encontrado que las dificultades mencio-  
nadas pueden solventarse si en el injerto de cloruro -  
de vinilo sobre copolímeros de etileno/acetato de vini-  
lo o acrilato de alcoholilo, en la fase de gel, se proce-  
15          de, en presencia de formadores de radicales solubles -  
en el monómero, empleando como polímero base copolíme-  
ros en forma de polvo de etileno/acetato de vinilo o -  
acrilato de alcoholilo, y como formador de radicales se  
utilizan combinaciones de al menos dos iniciadores con  
20          temperaturas de descomposición diferentes.

          Polímeros base preferidos son los que contie-  
nen incorporados en la polimerización 0,5 a < 15 por -  
ciento en peso, de preferencia 3,5 a 13 por ciento en  
peso, de acetato de vinilo, y 99,5 a 85 por ciento en  
25          peso, de preferencia 96,5 a 87 por ciento en peso, de  
etileno.

          La reacción se realiza a presiones inferio-  
res a la presión de saturación del cloruro de vinilo,  
de manera que durante la polimerización se presenta un  
30          sistema de dos fases, a saber fase gaseosa/fase sólida.

1 El procedimiento según la invención se lleva  
a cabo preferentemente sin adición de otros agentes --  
auxiliares, tales como por ejemplo agua, emulgentes, --  
estabilizadores de la suspensión. Pueden estar presen-  
5 tes pequeñas cantidades de disolventes orgánicos, regu-  
ladores y similares. No debe excluirse el empleo con--  
junto de sustancias auxiliares eventuales.

En una forma preferida de realización del --  
procedimiento según la invención se procede mezclando  
10 primero íntimamente, de preferencia con agitación cons-  
tante, el polímero base con la combinación de iniciado-  
res, por debajo de la temperatura de polimerización, y  
a continuación incorporando por difusión cloruro de vi-  
nilo en la mezcla previamente dispuesta en el autocla-  
15 ve, hasta la desaparición de la fase líquida, en una --  
cantidad tal que la proporción en peso de polímero ba-  
se: cloruro de vinilo sea de 10 : 0,1 a 10 : 5, y a --  
continuación se inicia el injerto por calentamiento, y  
eventualmente en el curso de la polimerización se agre-  
20 ga posteriormente más cloruro de vinilo sin iniciador.

Es conveniente mantener en movimiento cons--  
tante el contenido del reactor incluso durante la poli-  
merización, por ejemplo con mecanismos agitadores ade-  
cuados, tales como agitadores de cinta o agitadores --  
25 que se desplazan por la pared o agitadores de cizalla-  
miento, y similares.

La polimerización por injerto en fase de gel  
se lleva a cabo en ausencia de aire (oxígeno). Conve-  
nientemente, el recipiente de presión se barre con ni-  
30 trógeno antes de la introducción del cloruro de vinilo,

1 y/o se libera de aire por medio de vacío y eventualmen  
te barrido con cloruro de vinilo. En otra forma venta-  
josa de realización del procedimiento según la inven-  
ción se procede disolviendo la combinación de iniciado-  
5 res en el cloruro de vinilo monómero a introducir, por  
debajo de la temperatura de polimerización, e incorpo-  
rando por difusión esta solución a una temperatura por  
debajo de la temperatura de polimerización en el polí-  
mero base previamente dispuesto, hasta que haya desapa-  
10 recido la fase líquida. Después de la incorporación --  
por difusión de la mezcla de cloruro de vinilo - ini-  
ciador en el polímero base, la mezcla de reacción se -  
calienta a la temperatura de polimerización, y el ca-  
lor de reacción resultante se evacúa por adecuado en-  
15 friamiento. La proporción de polímero base a cloruro -  
de vinilo se encuentra al comienzo de la polimeriza- -  
ción entre 10 : 0,1 y 10 : 5. Para la preparación de -  
copolímeros injertados con elevada proporción de PCV -  
se puede agregar después cloruro de vinilo sin inicia-  
20 dor.

La presente invención debe abarcar como monó-  
mero a injertar, además de cloruro de vinilo puro, tam-  
bién mezclas de cloruro de vinilo y de otros monómeros  
polimerizables miscibles con éste, por ejemplo acetato  
25 de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, etc., es-  
tando contenidos los otros monómeros en la mezcla en -  
cantidad secundaria.

El cloruro de vinilo puede ser agregado pos-  
teriormente, por ejemplo, discontinua o continuamente,  
30 pudiendo eventualmente estar previstas una o varias --

1 tandas.

5 Como formador de radicales son adecuadas, -- según la invención, combinaciones de los iniciadores que son ya conocidos --utilizados como componentes in-  
dividuales-- de la polimerización de cloruro de vini-  
lo, por ejemplo en suspensión. Condición previa es --  
que la combinación de iniciadores sea soluble en clo-  
ruro de vinilo.

10 Convenientemente se utilizan combinaciones de iniciadores en las que las temperaturas de descom-  
posición de los componentes individuales difieren --  
unas de otras en al menos 10°C, preferentemente en al  
rededor de 15 a 30°C.

15 Combinaciones adecuadas de iniciadores son, por ejemplo, aquéllas en las que un componente inicia-  
dor tiene una temperatura de descomposición en el mar-  
gen de 0°C a 45°C, y el otro componente iniciador una  
temperatura de descomposición en el margen de >0 a >  
20 45°C. Por temperatura de descomposición se ha de en-  
tender el margen de temperaturas en el que se suminis-  
tra continuamente una cantidad de radicales suficien-  
te para los fines de polimerización.

25 Formadores de radicales adecuados, a utili-  
zar en combinación, son por ejemplo peroxidicarbona-  
tos, peróxidos de ácidos carboxílicos alifáticos o --  
aromáticos, o sulfonilperóxidos, o compuestos azoicos  
o similares, en cantidades habituales.

Los componentes se utilizan por lo general  
en la proporción molar de 1 : 4 a 4 : 1.

30 Velocidades favorables para la copolimeriza

1 ción por injerto se logran con estos catalizadores a -  
temperaturas entre aproximadamente 20 y 90°C.

Como peroxidicarbonatos se pueden mencionar:  
peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato -  
5 de dicitclohexilo, peroxidicarbonato de dicetilo, pero-  
xidicarbonato de diestearilo, peroxidicarbonato de - -  
di-2-(etil-hexilo), y similares.

Peróxidos de ácidos carboxílicos alifáticos  
o aromáticos son, por ejemplo, peróxido de diestearoí-  
10 lo, peróxido de dilauroílo, peróxido de diacetilo, pe-  
róxido de dibenzoílo, peróxidos de dibenzoílo halogena-  
dos, y similares.

Como sulfonilperóxidos se pueden mencionar,  
por ejemplo, el sulfonilperóxido de acetilciclohexano,  
15 y como compuesto azoico el azoisobutirodinitrilo. Como  
combinaciones entran en consideración ante todo peroxi-  
dicarbonatos, tales como por ejemplo percarbonato de -  
dicetilo, con peróxidos de ácidos monocarboxílicos ali-  
fáticos, tales como por ejemplo peróxidos de dilauroí-  
20 lo o de diestearoílo.

Por lo general se utilizan las combinaciones  
de iniciadores en una cantidad de 0,001 a 5 por ciento  
en peso, referido al cloruro de vinilo monómero.

Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo  
25 o acrilato de alcoholilo utilizados como polímeros base,  
constituyen sustancias bien molturables, que no se aglo-  
meran tampoco en el almacenamiento ni en el transpor-  
te. De preferencia se utilizan polímeros base con pe-  
sos moleculares entre 5.000 y 1.000.000, de preferen-  
30 cia de 15.000 a 80.000.

1                    Los copolímeros injertados preparados por el  
procedimiento según la invención son apropiados espe-  
cialmente bien como componentes para comunicar resis-  
tencia al impacto para poli(cloruro de vinilo) o copo-  
5                    límeros de cloruro de vinilo. Para este fin son espe-  
cialmente adecuados los copolímeros de etileno/acetato  
de vinilo o acrilato de alcoholilo, que contienen injer-  
tado entre 5 y 70 por ciento en peso de cloruro de vi-  
nilo, preferentemente entre 10 y 60 por ciento en peso  
10                   de cloruro de vinilo, utilizándose como polímeros base  
en especial los copolímeros que contienen incorporados  
en la polimerización de 0,5 a <15 por ciento en peso,  
de preferencia de 3,5 a 13 por ciento en peso, de ace-  
tato de vinilo o de acrilato de alcoholilo, y de 99,5 a  
15                   85 por ciento en peso, de preferencia 96,5 a 87 por --  
ciento en peso de etileno.

                  Para la consecución de buenas resistencias -  
al impacto, en especial también a temperaturas inferio-  
res a la ambiente o en frío, son necesarias cantidades  
20                   del copolímero injertado entre 4 y 15 por ciento en pe-  
so.

                  En general, cantidades entre 5 y 12 por cien-  
to en peso conducen a buenos resultados.

25                   Si en lugar del PCV, o adicionalmente a és-  
te, están contenidos en la mezcla copolímeros de cloru-  
ro de vinilo, éstos pueden ser los copolímeros de clo-  
ruro de vinilo habituales, transformables en masas de  
moldeo, en los que habitualmente se había copolimeriza-  
do con cloruro de vinilo hasta aproximadamente 15, más  
30                   raramente hasta aproximadamente 40 por ciento en peso,

1 de un monómero monoetilénico.

5 En el caso de utilización de copolímeros de etileno y acrilatos de alcoholato como polímero base, - se prefieren los que tienen grupos alcoholato con 1 a 8 átomos de carbono, tanto de cadena recta como también ramificados, de los que se pueden mencionar, junto a acrilato de butilo, los acrilatos de etil-butilo y de etil-hexilo.

10 El copolímero injertado y el poli(cloruro - de vinilo), de preferencia PCV en polvo, se transforman, eventualmente junto con aditivos, en una mezcla de polímeros por formulación. La cantidad de poli(clo- ruro de vinilo) y los aditivos conjuntamente comple-- tan la cantidad de polímero injertado para dar 100% - en peso, no sobrepasando los aditivos cantidades habi- 15 tuales pequeñas, en el margen desde aproximadamente 2 hasta como máximo 10% en peso.

20 Estos aditivos ensayados, necesarios o de-- seados, según los casos, en parte para facilitar la - transformación, en parte para prestar el producto, - tales como lubricantes y estabilizadores frente al ca- lor o frente a la descomposición, estabilizadores - - frente a ultravioletas y similares, pueden ser comple- mentados también en casos especiales por otros aditi- 25 vos, tales como cantidades pequeñas de materiales de carga activos.

30 Las condiciones óptimas en la formulación - de la mezcla de los componentes en estado termoplásti- co ablandado, por ejemplo en un mezclador de rodillos a temperaturas en el margen entre aproximadamente 150

1 y 195°C, hay que determinarlas en cada caso por espe-  
cialistas. En la transformación hay que considerar en  
especial la cantidad y el contenido de cloro del copo-  
lím<sup>o</sup> injertado, necesitándose por lo general con --  
5 cantidades crecientes de adición del copolímero injer-  
tado mayores temperaturas de transformación, y con --  
contenido creciente de cloro, es decir, con contenido  
creciente del cloruro de vinilo injertado, temperatu-  
ras de transformación más bajas.

10 El copolímero de etileno/acetato de vinilo  
utilizado como polímero base en el procedimiento se--  
gún la invención debe estar convenientemente en el in-  
tervalo de tamaños de granos de  $> 0$  hasta  $< 1.000 \mu$ ,  
de preferencia en el intervalo de tamaños de granos -  
15 de  $> 0$  hasta  $< 300 \mu$ . La proporción principal de los  
granos ( $> 50$  a  $80$  por ciento en peso) deberá estar --  
convenientemente en el intervalo de tamaños de granos  
entre aproximadamente  $100$  y  $150 \mu$ .

20 Con el procedimiento según la invención se  
hace posible injertar cloruro de vinilo sobre copolí-  
meros de etileno/acetato de vinilo en forma de polvo,  
a escala técnica, obteniéndose polímeros injertados -  
que constituyen polvos que fluyen libremente y que se  
25 pueden transformar de manera excelente. Ni siquiera -  
en el caso de almacenamiento más prolongado, incluso  
a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas en-  
tre  $30$  y  $60^\circ\text{C}$ , se produce ninguna aglomeración. Los -  
polímeros injertados en fase de gel se pueden mezclar  
de modo sencillo con poli(cloruro de vinilo) en forma  
30 de polvo y se pueden transformar a partir del estado

1 de polvo. Tampoco durante el injerto se produce ningun  
na adherencia. Puesto que el injerto se lleva a cabo  
sin utilización de agua, el procedimiento según la in  
vención es muy económico, puesto que se prescinde de  
5 la utilización de, por ejemplo, agentes de suspensión  
u otras sustancias auxiliares, y no es necesaria nin-  
guna otra etapa de tratamiento del producto final. Es  
también digno de mención que durante el injerto no se  
observa ninguna adherencia de las partículas entre --  
10 ellas ni a las paredes de los recipientes de presión.  
Por consiguiente, los recipientes de presión no necesi-  
tan ser limpiados. Es también ventajoso que el con-  
tenido de monómeros residuales procedente del políme-  
ro injertado puede ser eliminado fácilmente, por ejem-  
15 plo por aplicación de un vacío.

Los copolímeros injertados destacan por una  
extraordinaria aptitud para la transformación y por --  
una estabilidad térmica y una estabilidad frente a la  
intemperie excelentes. Los copolímeros injertados, --  
20 preparados según la presente invención, destacan fren-  
te a los copolímeros injertados que se pueden obtener  
a escala técnica actualmente, de composición similar,  
porque, por ejemplo en mezcla con poli(cloruro de vi-  
nilo) se pueden transformar no sólo en cuerpos moldea-  
25 dos con resistencia al impacto mejorada, sino también  
en cuerpos moldeados que simultáneamente tienen una --  
mayor rigidez. Al mismo tiempo, tales cuerpos moldea-  
dos tienen un brillo superficial mejorado. Simultánea-  
mente se mejora la amplitud de condiciones de trans--  
30 formación frente a productos comerciales. Esto se ma-

1 nifiesta en el hecho de que se alcanzan, en un mayor  
margen de temperaturas, mayores resistencias al impac  
to con y sin entalladura.

5 Ejemplos 1 a 13

Como se deduce de la tabla, se utilizan --  
autoclaves de diferentes tamaños. Estos autoclaves es  
tán equipados con un mezclador de cinta (agitador he-  
licoidal), una doble envoltura (calentamiento y refri-  
geración por circulación) y un manómetro.

10 Los autoclaves se liberan de oxígeno del --  
aire mediante nitrógeno o vacío (y barrido con cloru-  
ro de vinilo). Como base para injerto se utiliza un -  
copolímero de etileno/acetato de vinilo (copolímero -  
15 EVA) con 7,5% en peso de acetato de vinilo y con un -  
peso molecular de 28.000 (medido osmométricamente en  
clorobenceno). Para la realización de los ensayos se  
procede alimentando primero el autoclave con el - --  
EVA-7,5, así como con el catalizador. Después se libe-  
ra el autoclave de oxígeno del aire (nitrógeno o va--  
20 cío/cloruro de vinilo). El catalizador y el copolíme-  
ro EVA se agitan en cada caso durante 1/2 hora, des--  
pués se añade CV (cloruro de vinilo) y se agita de --  
nuevo durante 1/2 hora a 20°C. A continuación se ca--  
25 lienta a la temperatura de polimerización. Después de  
terminación del ensayo se reduce la presión del auto-  
clave y se elimina el CV residual por vacío.

Los ensayos 1 a 8 se realizaron a temperatu-  
ra de circulación constante. Los ensayos 9 a 13 se --  
30 realizaron de manera regulada a presión constante, es

1            decir, la temperatura de circulación disminuye en el  
curso de la polimerización, para evacuar el calor de  
reacción.

5            El cloruro de vinilo se dispone previamente  
en cada caso en su mitad. Después de haberse consumi-  
do la mayor parte del cloruro de vinilo, se agrega --  
posteriormente la segunda mitad de cloruro de vinilo.

10           La cantidad en peso de iniciador o de combi-  
nación de iniciadores es, en el caso del autoclave de  
1 litro, de 0,5% en peso, en el caso del autoclave de  
30 litros, de 0,3% en peso, en el caso del autoclave  
de 100 litros, de 0,2% en peso, y en el caso del auto-  
clave de 2.200 litros, de 0,1% en peso, en todos los  
casos referido al cloruro de vinilo monómero utiliza-  
do.

15           En el caso de los ejemplos 9 y 11 se trata  
de ejemplos según la invención. Los demás son ejem-  
plos de comparación.

20           Para la evaluación de la aptitud para la --  
transformación, el copolímero injertado se mezcla con  
homopolímero de PCV con índice K 68 (por 100 partes -  
de PCV, 8 partes de copolímero injertado), y con los  
aditivos habituales, se extruye como aglomerado a di-  
ferentes temperaturas para formar una banda de 2,5 cm  
de anchura y 0,1 cm de espesor, en una extrusora de -  
laboratorio (de un solo husillo). La superficie se va  
25           lora comparativamente con las notas 1-6, significando  
1 = muy bueno.

30           En la tabla están reproducidos los resulta-  
dos. En ella significan DLP = peróxido de dilauroilo,

1 DCPK = percarbonato de dicetilo, pulv. = polvo de EVA  
( < 300  $\mu$ ), gran. = granulado EVA, ger. = regulado. -  
El rendimiento se refiere al cloruro de vinilo utili-  
zado.

5

10

Los ensayos muestran que con ayuda del pro-  
cedimiento según la invención se pueden preparar a es-  
cala técnica copolímeros injertados en fase de gel de  
VC - EVA en polvo, que pueden ser transformados de un  
modo sobresaliente. Los ensayos con otras combinacio-  
nes de catalizadores, por ejemplo percarbonato de di-  
ciclohexilo/peróxido de dilauroilo conducen a igual -  
resultado.

15

20

25

30

T A B L A

Número	Autoclave	Catalizador	Temperatura de circulación (°C)	Rendimiento % referido al CV utilizado	Tiempo (h)	Cantidad de EVA (kg)	Cantidad de CV (kg)	Nota de transformación
1	1 1	DIP	68	85	5	0,165 pulv.	0,165	6
2	30 1	DIP	68	56	8	4,950 pulv.	4,950	5
3	1 1	DIP	68	87	5	0,165 gran.	0,165	6
4	30 1	DIP	68	88	5	4,950 gran.	4,950	6
5	1 1	DCPK	50	78	6	0,165 pulv.	0,165	5
6	30 1	DCPK	50	75	6	4,950 pulv.	4,950	4
7	100 1	DCPK	50	45	10	16,0 pulv.	16,0	4
8	100 1	DCPK	35	85	14	16,0 pulv.	16,0	5
9	100 1	DIP/DCPK *	43 - 45 ger.	85	6	16,0 pulv.	16,0	2
10	100 1	DIP	60 - 68 ger.	88	4	16,0 gran.	16,0	6
11	2200 1	DIP/DCPK *	35 - 43 ger.	85	6	400 pulv.	400	1
12	2200 1	DCPK	35 - 43 ger.	45	15	400 pulv.	400	3
13	2200 1	DIP	45 - 55 ger.	41	15	400 pulv.	400	4

\* Proporción molar 1 : 1

1

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20

25

30

30058

1ª.- Procedimiento para el injerto de cloruro de vinilo sobre copolímeros de etileno/acetato de vinilo o acrilato de alcohol, en la fase de gel, en presencia de formadores de radicales solubles en el monómero, caracterizado porque como polímeros base se utilizan copolímeros de etileno/acetato de vinilo o acrilato de alcohol, en forma de polvo, y como formadores de radicales se utilizan combinaciones de al menos dos iniciadores con temperaturas de descomposición diferentes, porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno a presiones inferiores a la presión de saturación del cloruro de vinilo, para lo cual se incorpora primero por difusión, preferentemente con agitación constante, cloruro de vinilo en polímero base dispuesto previamente en un autoclave, por debajo de la temperatura de polimerización, hasta la desaparición de la fase líquida, en una cantidad tal que la proporción en peso de polímero base: cloruro de vinilo es de

1 10 : 0,1 a 10 : 5, y porque a continuación se inicia el  
injerto por calentamiento, y eventualmente se agrega pos-  
teriormente más cantidad de cloruro de vinilo en el curso  
de la polimerización.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque se utilizan polímeros base que con-  
tienen 0,5 a <15% en peso, de preferencia 3,5 a 13% en  
peso, de acetato de vinilo o acrilato de alcoholilo, y 99,5  
a 85% en peso, de preferencia 96,5 a 87% en peso de etil-  
10 leno, incorporados en la polimerización.

3ª.- Procedimiento según una de las reivindiva-  
ciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la combinación de  
iniciadores se mezcla con el polímero base y/o se intro-  
duce con el cloruro de vinilo en el recipiente de presión,  
15 a una temperatura que está por debajo de la temperatura  
de polimerización.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la diferencia de las  
temperaturas de descomposición de los iniciadores utili-  
zados en la combinación es de 5°C a 30°C.  
20

5ª.- Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1ª a 4ª, caracterizado porque como un componente  
iniciador se utiliza un formador de radicales con tempe-  
raturas de descomposición en el margen de 0 a 45°C, y como  
25 otro componente, se utiliza un formador de radicales con  
temperaturas de descomposición en el intervalo de >0 a  
> 45°C.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el polímero base tie-  
ne tamaños de granos en el intervalo de desde >0 a <300µ.  
30

1 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque como polímero base se utilizan los que tienen pesos moleculares entre 5.000 y 1.000.000, de preferencia de 15.000 a 80.000.

5 8ª.- Procedimiento para el injerto de cloruro de vinilo sobre copolímeros de etileno/acetato de vinilo o acrilato de alcohol.

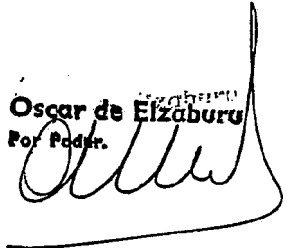
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 01 JUN. 1978

P.A.

15 Oscar de Elizaburu  
Por Poder.



20

25

30

30058

JGA.