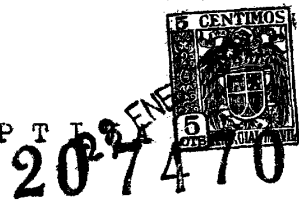


207470

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. CASE N° 10.649

MEMORIA DESCRIPTIVA
SOBRE:



"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE CLORURO VINILICO".

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
Entidad inglesa, residente en: Imperial
Chemical House, Millbank, LONDON, S.W.1.
Inglaterra.

Este invento se refiere a la preparaci3n de pol3-
meros de cloruro vin3lico.

- En muchas de sus aplicaciones, los pol3meros de
cloruro vin3lico, se utilizan en forma plastificada. Las
5. composiciones de pol3mero de cloruro vin3lico plastificados
se obtienen sometiendo el pol3mero y el plastificador a un
proceso especial de mezcla con objeto de obtener una com-
posici3n que posea las caracter3sticas precisas para hacerla
 10. adecuada para la fabricaci3n de art3culos moldeados por ex-
trusi3n, inyecci3n, calandrado y procedimientos similares.



El proceso de mezcla resulta muy largo e implica el empleo de máquinas mezcladoras relativamente costosas. Como resultado, la obtención de polímeros de cloruro vinílico que se mezclen o ligen con facilidad especial con el plastificante y hagan así posible una reducción en el tiempo necesario para la mezcla o preparación, es un asunto de importancia comercial.

Los polímeros de cloruro vinílico que se mezclan de modo especialmente fácil con los plastificantes, son también valiosos por resultar convenientes para la preparación de polvos plastificados que se muevan con facilidad. Estos polvos son especialmente útiles para la obtención de artículos mediante moldeo por extrusión o expulsión, e inyección.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros de cloruro vinílico que se mezclen o ligen de modo especialmente fácil con los plastificantes. Otro objeto es la producción de polímeros de cloruro vinílico especialmente adecuados para la preparación de polvos de polímeros de cloruro vinílico plastificados.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento que comprende el polimerizar el cloruro vinílico dispersado por agitación en una solución acuosa de una sal de metal alcalino o de amonio de un ester ácido de un alcohol polivinílico parcial o totalmente esterificado, en el que algunos de los grupos hidroxilo están esterificados por ácido acético, y algunos por uno o más ácidos polibásicos que contengan dos grupos carboxilo unidos a átomos de carbono adyacentes, y no más de un grupo



hidroxilo, y que, si no se hallan saturados sean de la variedad "cis".

45. La sal de metal alcalino o de amonio del ester ácido, puede prepararse como se describe en la Memoria de la Patente Inglesa N° 602.974, calentando acetato de polivinilo y el o los ácidos polibásicos en proporciones relativas tales y a una temperatura y durante un período de tiempo, suficientes por lo menos para formar una masa alcalina, soluble, parcialmente espesada o concentrada, lavando la
50. masa espesada así formada, hasta libertarla del exceso de ácido, añadiendo un álcali hasta que el pH se ajusta a 7 y luego, si se desea diluyendo la solución concentrada resultante y añadiendo álcali cáustico para dar lugar a la hidrólisis.
55. El ácido o ácidos polibásicos usados en la obtención de las sales de metal alcalino o de amonio del ester ácido, pueden ser de tipo alifático o aromático. Los ejemplos de ácidos adecuados incluyen los ácidos succínico, cítrico, maleico, málico y ftálico. Los ácidos preferidos son el
60. maleico y ftálico.
65. En lugar de usar el ácido polibásico libre, puede emplearse una mezcla del anhídrido y agua, si así se desea. En la obtención de derivados del ácido maleico, por ejemplo, puede ser más conveniente calentar una mezcla de acetato de polivinilo, anhídrido maléico y agua, en lugar de acetato de polivinilo y ácido maléico. Como se describe en la Memoria de la Patente británica N° 615.778 es en realidad posible, por este procedimiento, producir en una sola etapa, un acetato/maleato de polivinilo parcialmente hidrolizado.
70. Como se describe en la Memoria últimamente citada, puede



conseguirse ésto calentando una mezcla de acetato de polivinilo y ácido maléico y agua.

75. La composición del ester ácido del que se deriva la sal de metal alcalino o de amonio, puede analizarse convenientemente y expresarse en términos de las proporciones de alcohol vinílico, acetato vinílico y ester monovinílico del ácido o ácidos polibásicos presentes en la molécula. Se prefiere que para cada proporción molar de ester monovinílico de ácido polibásico presente en la molécula exista un
80. total comprendido entre 5,48 y 14,6 proporciones moleculares de alcohol vinílico y acetato vinílico. Si se emplea una sal de metal alcalino de amonio de un alcohol polivinílico completamente esterificado, las proporciones molares relativas del ester monovinílico de ácido polibásico y de
85. acetato vinílico permanecen todavía, con preferencia, entre los límites citados.

90. La cantidad de sal de metal alcalino o de amonio del ester ácido, empleada, depende de varios factores tales como, por ejemplo, la relación de monómero al agua, y el tamaño de la partícula de polímero que se desee obtener. Cuanto más se reduce la relación entre el monómero y el agua, tanto menos sal de metal alcalino o de amonio del ester ácido se precisa. Si esta relación se conserva constante, el tamaño medio de las
95. partículas del polímero aumenta al decrecer la sal de metal alcalino o de amonio del ester ácido, hasta que, eventualmente, el producto polimérico obtenido contiene una gran proporción de partículas análogas a perlas o cuentas que tienden a flotar en la superficie del agua. La cantidad de sal de metal alcalino o de amonio del ester ácido que se
100. emplea, está comprendida corrientemente entre 0,05% y 0,5%



aproximadamente, en peso, del agua presente.

105. La polimerización puede realizarse calentando la mezcla, por ejemplo entre unos 30°C. y unos 70°C. y con preferencia se activa por un catalizador. Los ejemplos de catalizadores adecuados, incluyen los peróxidos orgánicos, tales como el benzoilo, el succinilo, el caproilo, el laurilo, el dietilo y el peróxido de butilo dterciario; los esteres hiponitrosos, por el hiponitrito de bencilo, los compuestos azoicos con moléculas que contengan el grupo $\text{>C-N=N-C}\leq$
110. en el que los dos átomos de carbono son de naturaleza no-aromática, por ejemplo $\alpha\alpha'$ -azodisobutironitrilo, $\alpha\alpha'$ -bis(α dimetilvaleronitrilo) y dimetil $\alpha\alpha'$ -azodisobutirato, peróxido de hidrógeno y persulfatos solubles en agua, tales como los persulfatos de metales alcalinos y de amonio. Puede también
115. usarse la irradiación con luz ultravioleta para favorecer la polimerización. Con preferencia se excluye el oxígeno de la vasija de reacción.

120. Para impedir la separación del monómero o el depósito prematuro del polímero, debe agitarse la mezcla durante la polimerización, por ejemplo, revolviendo, sacudiendo o por inversiones. La agitación no ha de ser sin embargo tan violenta que dé lugar a la formación de cantidades apreciables de emulsión permanente.

125. Durante la polimerización pueden estar presentes ingredientes auxiliares tales como tintes, pigmentos, cargas, plastificantes y estabilizadores para el calor y la luz, a condición de que no tengan efecto contraproducente en el grado o curso de la polimerización.

130. El procedimiento a que este invento se refiere puede aplicarse a la polimerización de mezclas de cloruro viní-

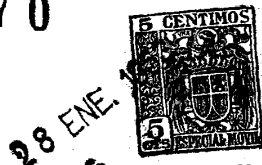


lico con otros compuestos copolimerizables, tanto como a la polimerización del cloruro vinílico solo. Como ejemplos de compuestos con los que el cloruro vinílico puede copolimerizarse, pueden citarse el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo, el acrilato etílico, el metacrilato metílico, el cloraacrilato metílico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el maleato dietílico y el fumarato dietílico.

140. El producto de la polimerización se obtiene en forma de gránulos sólidos que pueden aislarse de la mezcla de reacción, convenientemente por filtración, y lavarse con agua para eliminar, en cuanto sea posible, toda la sal metal alcalino o de amonio de ester ácido, que a ello se adhiera.

145. Se comprueba que el polímero está dotado de buena estabilidad térmica y para la luz, decolorándose únicamente muy poco cuando se somete a las condiciones corrientes de tratamiento. Puede usarse en cualquiera de los procesos de preparación comúnmente aplicados a los polímeros de cloruro de vinilo, tales como, por ejemplo, el moldeo, la extrusión y el calandrado. Por la facilidad con que puede mezclarse o ligarse con plastificantes, es muy adecuada para utilizarlo en las aplicaciones que requieran el empleo de composiciones plastificadas, tales como, por ejemplo, aislamiento de cables, revestimiento de conductores, accesorios eléctricos, tratamiento de mangueras, de cuerdas flexibles, fabricación de muñecas y otros juguetes, revestimiento delgado para impermeables, cortinas y similares, y revestimientos gruesos para maletines, tapicería y análogos.

150. Los polímeros especialmente adecuados para la preparación de polvos plastificados para utilizarse en la ex-



- trusión, moldeo por inyección y procesos análogos, pueden obtenerse por el procedimiento de este invento. Los polvos plastificados pueden prepararse, por ejemplo, por el método de la Solicitud de Patente británica N° 654.477 (en la actualidad anulada). Con objeto de que estos polvos plastificados puedan circular adecuadamente, por lo menos el 85%, y con preferencia el 95% como mínimo del polímero, en peso, ha de consistir en partículas de diámetros superiores a 76 micrones.
- 165.
170. Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los Ejemplos en los que todas las partes son ponderales.
- EJEMPLO 1 -
- Se introdujeron en un autoclave de acero inoxidable provisto de agitador y de medios para el caldeo y la evacuación, 100 partes de agua destilada, 0,088 parte de $\alpha\alpha'$ -azodiisobutironitrilo y 0,10 parte de sal de sodio obtenida neutralizando los grupos acídicos libres de un ester parcialmente mezclado de alcohol polivinílico que contenía grupos acetato y grupos maleato sencillamente enlazados; el ester parcialmente mezclado se preparaba partiendo de un acetato de polivinilo de un peso molecular de 33.000 determinado por medidas de la presión osmótica, y la proporción de alcohol vinílico en su molécula era de 9% en peso. En el autoclave se hizo el vacío hasta una presión del aire residual de 75 mm. de mercurio. En el autoclave y con presión de nitrógeno se insuflaron 59 partes de cloruro vinílico.
- 175.
- 180.
- 185.
190. El contenido del autoclave se calentó con agitación a 50°C., después de lo cual la presión se elevó a 7 kg/cm². -Después de 15 horas la presión descendió a 4,2 kg/cm² y se retiró el cloruro vinílico residual. El polímero se aisló



por filtración, se lavó con agua caliente y se secó.

El producto tenía una densidad media y un diámetro de partículas de 212 micrones, y por su facilidad para mezclarse o ligarse con plastificantes, proporcionaba sin dificultad polvos plastificados de buena circulación.

195.

EJEMPLO 2 - Se repitió el Ejemplo 1, pero empleando doble cantidad de agente de dispersión, o sea, 0,20 parte. El polímero resultante era análogo al obtenido en el Ejemplo 1, excepto que para la densidad media el diámetro de la partícula era de 141 micrones.

200.

EJEMPLO 3 -

En un autoclave de acero inoxidable, provisto de agitador y de medios para el caldeo y la evacuación, se introdujeron 100 partes de agua destilada, 0, 10 parte de α -azodiisobutironitrilo y 0,15 parte de una sal de sodio obtenida neutralizando los grupos acídicos libres de un ester parcialmente mezclado de alcohol polivinílico que contenía grupos acetato y grupos ftalato sencillamente enlazados, preparándose el ester parcialmente mezclado partiendo de un acetato de polivinilo de un peso molecular de 33.000 determinado por medidas de la presión osmótica, y con la proporción de 9% en peso de alcohol vinílico en su molécula. Se desplazó el aire del autoclave por medio de nitrógeno, introduciéndose en el aparato 50 partes de cloruro vinílico sometidos a la presión de nitrógeno. A continuación se calentó el contenido del autoclave a 50°C., con agitación. Después de 14 horas se retiró el cloruro de vinilo residual. El polímero se separó por filtración, se lavó con agua caliente y se secó. El producto, para la densidad media tenía un diámetro de partícula de 50 micrones.

205.

210.

215.

220.



EJEMPLO 4 -

225. Se repitió el Ejemplo 3, pero, usando en lugar de la sal de sodio del ester parcialmente mezclado de alcohol polivinílico, 0,20 parte de una sal de sodio obtenida neutralizando los grupos ácidos libres en un alcohol polivinílico completamente esterificado, que contenía grupos acetato y grupos maleato sencillamente enlazados; el alcohol polivinílico completamente esterificado se derivaba de un acetato polivinílico de un peso molecular de 33.000

230. determinado por medidas de la presión osmótica y con un 17% en peso de contenido de maleato vinílico en su molécula.

El polímero resultante, para la densidad media, tenía un diámetro de partícula de 140 micrones.

- N O T A -

235. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar

240. que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 30 de Enero de 1952, Nº 2.477, acogéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

245. Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE CLORURO VINILICO"; caracterizándose por lo siguiente:

250. 1º - Procedimiento para la obtención de polímeros de cloruro vinílico, caracterizado porque se polimeriza el cloruro vinílico dispersado por agitación en una solución



- acuosa de una sal de metal alcalino o de amonio, de un ester
ácido de un alcohol polivinílico parcial o totalmente este-
rificado, en el que algunos de los grupos hidroxilo están
esterificados por ácido acético y algunos por uno o más
255. ácidos polibásicos que contienen dos grupos carboxilo uni-
dos a átomos de carbono adyacentes, y no más de un grupo
hidroxilo, y que si no se hallan saturados son del tipo "cis".
- 2° - Procedimiento, según lo especificado en la
reivindicación 1, caracterizado porque alguno de los grupos
260. hidroxilo del alcohol polivinílico parcial o completamente
esterificado, están esterificados por ácido maléico y/o
ftálico.
- 3° - Procedimiento, según lo especificado en las
reivindicaciones 1, o 2 anteriores, caracterizado porque cada
265. proporción molar de ester monovinílico de ácido polibásico
presente en la molécula del ester ácido, existe un total
de entre 5,48 y 14,6 proporciones molares de alcohol viní-
lico y acetato vinílico.
- 4° - Procedimiento, según lo especificado en cual-
270. quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
porque la cantidad de la sal de metal alcalino o de amonio
del ester ácido empleado, está comprendida entre 0,05 y 0,5%
en peso del agua presente.
- 5° - Procedimiento, según lo especificado en cual-
275. quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
porque la polimerización se lleva a cabo entre 30° y 70°C.
y se activa por un catalizador.
- 6° - Procedimiento, según lo especificado en cual-
280. quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
porque se excluye el oxígeno de la vasija de reacción.



7º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro vinílico se polimeriza con un compuesto copolimerizable.

285.

8º - Procedimiento para la obtención de polímeros de cloruro vinílico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28 ENE. 1953

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODELA