

225825



PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case 23007.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de preparación de compuestos vinílicos polimerizados, en forma granular".

====

Solicitantes : MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 1700 South Second Street, St. Louis, Missouri, EE. UU. de A.

====

Este invento se refiere a la polimerización de materiales que contengan haluros vinílicos. Más especialmente, este invento se refiere a la preparación de polímeros y copolímeros de haluros vinílicos, en forma granular.

5.

Se ha sugerido que para producir materiales polímeros en forma granular pueden someterse a las condiciones de polimerización dispersiones acuosas de compuestos vinílicos. Se han sugerido varios agentes

10. de dispersión para conseguir este objeto, pero todos ellos

225825

- 2 -

27 DIC



han adolecido de distintos defectos. Cuando, como agentes de dispersión se usan sales, se plantea un grave problema para eliminar el agente de dispersión del material polímero. Algunos agentes de dispersión no son convenientes por perjudicar la estabilidad del producto polímero.

15. Un objeto de este invento es proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de materiales que contengan haluros vinílicos. Un objeto especial de este invento es facilitar un procedimiento para polimerizar materiales que contengan haluros vinílicos, con objeto de formar productos polímeros granulados.

20. Estos y otros objetos se consiguen polimerizando una suspensión acuosa que contenga un haluro vinílico, en presencia de un heteropolímero de acetato vinílico y ácido o anhídrido maleico, estando libre de grupos salinos el heteropolímero citado. Mas especialmente, como medio de dispersión para polimerizar materiales que contengan haluro vinílico, para formar productos granulados, se usa una solución acuosa diluida de un heteropolímero de ácido o anhídrido maleico, y acetato vinílico.

25. Los ejemplos siguientes son aclaratorios de este invento y no se consideran limitativos del alcance del mismo. Las cifras representan partes en peso, cuando no se indica lo contrario.

30.



T A B L A I

Ejemplo nº	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cloruro de vinilo	17,6	96	96	96	96		17,6	18
Acetato de vinilo						30	2,4	2
Maleato dietílico	2,4							
Ftalato dietílico		6						
Maleato dioctílico			6					
Ftalato dibutilico				6				
Ftalato dioctílico					6			
Agua	60	200	200	200	200	60	60	60
Peroxido laúrico	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,1	
Peróxido de benzoilo								0,15
Heteropolimero de anhídrido maleico	0,015	0,12	0,16	0,12	0,12	0,05	0,035	0,03
Temperatura del horno °C	58	50	50	50	50	70	58	50
Duración horas	24	24	24	24	24	16	24	24

- En los ejemplos de la tabla I los cuerpos se
35. cargan en recipientes de reacción, de vidrio capaces de resistir una presión apreciable y de tamaño tal que se llenen a medias aproximadamente. Después de cerrar los recipientes de reacción, se colocan en un horno o estufa de aire en circulación, mantenido a la temperatura
40. indicada y durante el periodo de tiempo mencionado, a la vez que se agitan por rotación completa a 60 revoluciones por minuto aproximadamente. Luego los recipientes de reacción se abren; los productos de todos los ejemplos citados se comprueban que están constituidos por materiales
45. polimerizados, en forma de cuentas o granos o de polvos finos, que se depositan rápidamente del medio de dispersión, al cesar la agitación. Los productos granulares pueden separarse del líquido de dispersión, por filtración con aspiración, o por centrifugación, y secarse
50. aumentando ligeramente la temperatura, por ejemplo a 50-100°C. Prácticamente ninguno de los polímeros, de ninguno de los productos se encuentra en forma emulsionada.



En contraste con los productos anteriores preparados por la polimerización en suspensión, en presencia de sales metálicas como agentes de suspensión, pueden obtenerse con los productos de este invento hojas o planchas y otros artículos libres de opacidad, usando las proporciones indicadas en la tabla, sin someter los productos a operaciones prolongadas y costosas de lavado, necesarias cuando se emplean los mencionados productos anteriores.

Además, los productos de este invento se caracterizan por una estabilidad excepcionalmente buena para el calor y la luz. Así, al calentar durante una hora a 150°C. los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo sin estabilizar, se oscurecen y toman un tinte naranja o negro, mientras que los productos de los ejemplos de la Tabla I, únicamente amarillean un poco. Análogas diferencias se observan por exposición a una lámpara solar G.E.

Al aplicar este invento a la práctica, la temperatura especial de polimerización puede variarse apreciablemente, y la temperatura empleada puede estar impuesta por las características particulares deseadas en el material polímero y por la naturaleza del material que se polimerice.

Corrientemente solo es necesaria una pequeña concentración del agente de dispersión de este invento, por ejemplo 0,005-0,5% basado en la cantidad de agua. La cantidad óptima de agente de dispersión, depende de varios factores, por ejemplo, de la relación de agua a monómero. Así, al aumentar la relación agua: monómero, la relación de agente de suspensión a agua, puede disminuirse.



- Otros factores que afectan la cantidad de agente de suspensión necesaria, comprenden el grado en que la mezcla dada se polimeriza. En general, cuanto más rápido es el desarrollo de la polimerización, tanto menor es la cantidad mínima de agente de suspensión que se precisa. Se observa que, en determinadas condiciones, una parte del material polimerizado puede contener granos que flotan en la superficie del líquido de suspensión.
85. Reduciendo la cantidad de agente de suspensión y/o empleando un agente de suspensión que tenga una viscosidad específica superior, se tiende a evitar este fenómeno. Corrientemente una relación agua: monómero de 1:1, como
90. mínimo, es la que se emplea, no excediendo en general de 9:1 aproximadamente. Las concentraciones antes mencionadas del agente de dispersión, son adecuadas para usarse dentro de estos límites de relaciones agua:monómero.
- 95.

- Los heteropolímeros acetato de vinilo-ácido o anhídrico maleico, pueden prepararse por el método convencional para obtenerlos, por ejemplo, polimerización en solución, en masa, o en un líquido que sea un disolvente para los materiales monómeros, pero no para el heteropolímero. El peso molecular del agente de dispersión, evidencia por la viscosidad específica de soluciones diluidas del mismo, puede variarse apreciablemente, por ejemplo empleando distintas temperaturas de polimerización, varios tipos de catalizador, cantidades diferentes de éste, etc.
- 100.
- 105.

110. El agente de suspensión empleado en los ejemplos I al VI se prepara del modo siguiente: en 100 g. de benceno exento de tiofeno, se disuelven 0,25 mol de acetato de vinilo, 0,25 mol de anhídrido maleico, y 0,10 g.



115. de peróxido de benzoilo. La mezcla se introduce en un recipiente de reacción de vidrio que se cierra y se coloca en un baño de agua a 50°C. Después de unas 70 horas a esta temperatura, el recipiente de reacción se abre y se retira el contenido que se calienta a 60-70°C. hasta que el benceno se ha eliminado por evaporización. El producto es un polvo fino, blanco y amorfo, que tiene una viscosidad de 2,1 aproximadamente, en solución en agua a 25°C. a una concentración de 0,4% empleando la fórmula bien conocida.
- 120.

Viscosidad de la solución - viscosidad del disolvente = Viscosidad específica.
Viscosidad del disolvente

- El agente de suspensión empleado en los ejemplos VII y VIII, se prepara de igual modo que el usado en los ejemplos I a VI, excepto que la carga contiene 0,15 g. de peróxido de benzoilo y se emplea una temperatura de polimerización de 55°C. El producto es de aspecto similar al polímero usado en los ejemplos I a VI, pero tiene una viscosidad específica de 1,7 aproximadamente.
- 125.
- 130.

- Pueden obtenerse resultados análogos al obtenido en el ejemplo VIII por la sustitución de la misma cantidad de un heteropolímero de acetato de vinilo-anhídrido maleico preparado por la polimerización masiva de 0,25 mol de acetato de vinilo, 0,25 mol de anhídrico maleico y 0,05 g. de peróxido de benzoilo, a 55°C. durante 2,3 días.
- 135.

En lugar de benceno, pueden usarse otros disolventes, para los materiales monómeros, tales como el tolueno, el xileno, etc.

140. La relación molar del acetato de vinilo y ácido



- o anhídrido maleico en el heteropolímero, puede averiarse apreciablemente. Dado que el ácido o el anhídrido maleico no es polimerizable "per se", las relaciones de acetato de vinilo: ácido o anhídrido maleico inferiores a 1:1
145. dan por resultado que en el agente de dispersión quede ácido o anhídrido maleico sin polimerizar. Las relaciones molares de acetato vinilo a ácido o anhídrido maleico superiores a 1:1, pueden usarse, por ejemplo, hasta 9:1; la relación exacta depende de las condiciones de
150. polimerización, tales como temperatura, naturaleza de los materiales polimerizables, etc. En el caso de las condiciones dadas en los ejemplos I a VIII, se prefieren relaciones molares de acetato de vinilo a ácido o anhídrido maleico, de 1:1 a 1,5:1, y esos heteropolimeros son
155. especialmente valiosos cuando se preparan en condiciones tales de temperatura, tipo y concentración de catalizador etc., que poseen una viscosidad comprendida entre 1 y 3 a 25°C. cuando están en solución en agua, a una concentración de 0,4%.
160. Normalmente, las dispersiones de este invento tienen, al principio, un pH inferior a 7, a causa de la acidez del agente de dispersión. Cuando se desea un pH todavía inferior, pueden usarse varios ácidos tales como clorhídrico, nítrico, fórmico, acético, cloracético,
165. sulfúrico, benceno-sulfónico, tolueno-sulfónico y similares.
- Se ha comprobado que la estabilidad térmica de los productos polímeros obtenidos por el procedimiento, de este invento puede mejorarse por la inclusión de un compuesto de hierro soluble o dispersable, en la mezcla
170. de polimerización. Los compuestos de hierro adecuados son



el nitrato, el cloruro, el sulfato, el acetato, el sulfonato ferrosos o férricos, etc., por ejemplo las sales de ácido bencenosulfónico, toluenosulfónico y similares. Corrientemente es bastante de 0,0001 a 0,001% de un compuesto de hierro, calculado con respecto a la cantidad de agua presente.

Es también ventajoso limpiar de oxígeno la atmósfera superpuesta a la mezcla de polimerización, sustituyendo el aire, antes de la operación, con dióxido de carbono, cloruro de vinilo, nitrógeno u otro gas inerte.

El procedimiento de este invento es útil en la polimerización de haluros de vinilo, por ejemplo cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, etc. y la copolimerización de haluros de vinilo con compuestos copolimerizables, insolubles en agua y no saturados, tales como los esteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato vinílico, propionato vinílico, butirato vinílico, benzoato vinílico; esteres de ácidos no saturados, por ejemplo acrilato metílico, acrilato etílico, acrilato butílico, acrilato alílico y los esteres correspondientes de ácido metacrílico; compuestos vinílicos aromáticos, por ejemplo estireno, ortocloroestireno, paracloroestireno, 2,5-dicloroestireno, 2,4-dicloroestireno, para-etil estireno, divinil-benceno, vinil-naftaleno, ~~alfa~~metil-estireno; dienos tales como butadieno, cloropreno, amidas tales como la amida de ácido acrílico, la anilida de ácido acrílico; nitrilos tales como el nitrilo de ácido acrílico; esteres de ácidos carbo~~l~~ílicos α , β -no saturados, por ejemplo los esteres metílico, etílico, propílico, butílico, amílico, hexílico, heptílico, octílico, alílico,



205. metalílico, y fenílico de ácidos maleico, crotonico, itacónico, fumárico y análogos. Con preferencia, en el caso de copolimerización, una parte predominante, por ejemplo más del 50% en peso, de la mezcla de monómeros, es un haluro vinílico, especialmente cloruro de vinilo.

Una aplicación especialmente preferida de este invento, comprende la polimerización de una mezcla de cloruro de vinilo y de un ester de un ácido dicarboxílico no saturado tal como el maleato dietílico, en la que se emplean de 5 a 20 partes en peso de maleato dietílico, por cada 95-80 partes en peso de cloruro de vinilo. Entre los esteres de ácidos dicarboxílicos α , β -no saturados, figuran los esteres alquílicos en los que el grupo alquilo contiene de 2 a 8 átomos de carbono.

2151 En lugar del peróxido de laurilo y del peróxido de benzoilo empleados en los ejemplos, pueden usarse otros catalizadores insolubles en el agua, tales como el peróxido de butilo dterciario, el peróxido de oleilo, el peróxido de toluido y similares. Pueden usarse, cuando se desee, mezclas de dos, tres o más de estos y otros catalizadores. En ciertos casos, puede eliminarse el catalizador, por ejemplo, cuando se obtiene una polimerización rápida en ausencia del mismo. En ciertos casos, la acción de la luz puede ser beneficiosa para acelerar la polimerización.

220. Los catalizadores anteriores sirven también como indicación de los que pueden emplearse al preparar el agente de dispersión del heteropolímero.

225. La descripción anterior se facilita como aclaración, y no como limitación de este invento, expuesto en las reivindicaciones adjuntas.

230.



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
235. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en
240. España: "Procedimiento de preparación de compuestos vinílicos polimerizados, en forma granular"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento de preparación de compuestos vinílicos polimerizados, en forma granular, caracterizado
245. por comprender la etapa de polimerizar una dispersión acuosa que contenga un haluro de vinilo del grupo constituido por el cloruro de vinilo y el bromuro de vinilo, habiendo disueltos en el medio acuoso un heteropolimero de acetato de vinilo y un compuesto escogido del grupo
250. constituido por el ácido maleico y el anhídrido maleico, y estando el heteropolimero mencionado libre de grupos salinos.
- 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el haluro de
255. vinilo es el cloruro vinílico.
- 3º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el heteropolímero está presente en la proporción de 0,005 a 0,5% con respecto a la cantidad de agua.
260. 4º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse

225825



- a la obtención de productos de polimerización, granulares, que contengan cloruro de polivinilo, y por comprender la etapa de polimerizar una dispersión acuosa que contenga
265. cloruro de vinilo, en presencia de 0,005 a 0,5% -con respecto al agua presente- de un heteropolímero de acetato de vinilo y un compuesto seleccionado del grupo constituido por ácido maleico y anhídrido maleico, estando libre de grupos salinos el heteropolímero citado.
270. 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4^a, caracterizado por estar presente un catalizador de peróxido.
- 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4^a, caracterizado porque como catalizador se encuentra presente el peróxido de laurilo.
275. 7^a. - Procedimiento, de preparación de compuestos vinílicos polimerizados, en forma granular, caracterizado por la etapa que comprende el polimerizar en una dispersión acuosa, una mezcla de cloruro de vinilo y un ester alquílico de un ácido dicarboxílico alfa, beta-no saturado, hallándose disueltos en el medio acuoso un heteropolímero de acetato de vinilo y un compuesto elegido del grupo constituido por ácido maleico y anhídrido maleico, estando libre de grupos salinos el heteropolímero citado.
280. 8^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el ester alquílico de ácido dicarboxílico alfa, beta-no saturado, es el maleato dietílico, y el heteropolímero está constituido por 1 a 1,5 proporciones moleculares de acetato de vinilo, por cada proporción molecular de componente maleico.
285. 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el ester alquílico de ácido dicarboxílico alfa, beta-no saturado, es el maleato dietílico, y el heteropolímero está constituido por 1 a 1,5 proporciones moleculares de acetato de vinilo, por cada proporción molecular de componente maleico.
290. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el ester alquílico de ácido dicarboxílico alfa, beta-no saturado, es el maleato dietílico, y el heteropolímero está constituido por 1 a 1,5 proporciones moleculares de acetato de vinilo, por cada proporción molecular de componente maleico.



9^o.- Procedimiento de preparación de compuestos vinílicos polimerizados, en forma granular, caracterizado por comprender la etapa de polimerizar en una dispersión acuosa, una mezcla de cloruro de vinilo y maleato dietílico, en presencia de 0,005 a 0,5% -con respecto a la cantidad de agua-, de un heteropolímero de 1 a 1,5 proporciones moleculares de acetato de vinilo y una proporción molecular de un compuesto elegido del grupo constituido por ácido maleico y anhídrido maleico, estando libre de grupos salinos el heteropolímero citado, y peróxido de laurilo como catalizador.

10^o.- Procedimiento de preparación de compuestos vinílicos polimerizados, en forma granular; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 DIC. 1955
MONSANTO CHEMICAL COMPANY.
J. GÓMEZ ACEBO Y MAJER
P.F.