

AÑO 1958

Expediente núm. _____



41572

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **VEINTE** años, en España

a favor de

SOLVIC S.A., de nacionalidad

belga, domiciliado en **33 Prince Albert,**

~~cas~~ **Ixelles, Bruselas, Bélgica.** ~~xxxx~~

por:

**PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN PERLAS DE COM-
PUESTOS VINILICOS"**

Nº 7461

Agente Sr. **ELZABURU**

25 ABR 1958

241572

P - 16.806

Caso P. 57/7

241572



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVIC, S.A., entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN PERLAS DE COMPUESTOS VINILICOS".

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización en perlas de compuestos vinílicos tales como el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo, o las mezclas de compuestos vinílicos parecidos por ejemplo, las 5 mezclas cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo, permitiendo el procedimiento obtener polímeros o copolímeros vinílicos de pesos moleculares elevados que absorben muy fácilmente y muy rápidamente los plastificantes.

10 se sabe que en el procedimiento de polimerización en perlas, es necesario dispersar en una fase acuosa el monómero en forma de gotitas muy finas, convirtiéndose cada gotita, a continuación, en un "grano" o una "perla" de polímero. La polimerización se llevará

241572

25



a cabo tanto mejor cuanto más finamente se haya dividido el monó-
mero; es por consiguiente ventajoso disponer, a este fin, agentes
que dispersen el monómero en la fase acuosa y operar en presencia
de catalizadores como el azodisobutironitrilo, el peróxido de
benzoilo, el peróxido de lauroilo, catalizadores generalmente so-
lubles en el monómero e insolubles en la fase acuosa. Por lo de-
más, es igualmente favorable disponer coloides protectores que,
rodeando los granos de polímero en formación, eviten que estos úl-
timos se aglomeren y formen granos unitarios de dimensiones dema-
siado considerables. Se emplean generalmente como coloides protec-
tores, sustancias que son susceptibles de comportarse como disper-
santes, por ejemplo, los alcoholes polivinílicos, las metilcelulo-
sas o la gelatina.

Operando de esta manera, el polímero se presenta en forma de
granos finos que tienen una cáscara muy dura y muy poco porosa.

A causa de la estructura de esta cáscara, la absorción de
los plastificantes por tales polímeros es larga y laboriosa y de
ello resulta que la mezcla preliminar es generalmente húmeda.

La presente invención permite remediar estos inconvenientes
y obtener un polímero que se presenta en forma de partículas cons-
tituidas por la aglomeración de granos extremadamente tenues y
en el cual la absorción de los plastificantes es fácil y rápida.

El procedimiento para la polimerización en perlas de com-
puestos vinílicos, conforme a la invención, se caracteriza por que
el coloide protector es una sal soluble, de preferencia una sal
de amonio, de un copolímero estireno-ácido maleico cuya acción
protectora es alterada, en el curso de la polimerización, por la
adición de agentes que provocan la floculación de las partículas
del polímero. Estos agentes son por ejemplo el hidróxido de cal-
cio o el ácido oxálico.

241572²⁵ AET



El copolímero estireno-ácido maleico está formado por la copolimerización, en el benceno, de estireno y de anhídrido maleico, operación efectuada a 75° C y en presencia de peróxido orgánico, tal como el peróxido de lauroilo.

5 Se utilizó un exceso de aproximadamente 25% en peso de anhídrido maleico para tener un copolímero 50% molar en estireno y en ácido maleico. Según la temperatura de realización de la copolimerización, el peso molecular del copolímero varía, pero esto no tiene influencia en la buena marcha del procedimiento conforme a la invención.

10 La cantidad de sal soluble del copolímero estireno-ácido maleico a utilizar está comprendida entre 0,2 y 0,8% en peso de monómero sometido a la polimerización, dependiendo la cantidad de hidróxido de calcio o de ácido oxálico a utilizar de la cantidad de copolímero utilizada.

15 Los ejemplos siguientes, dadas a título ilustrativo y no limitando en absoluto el alcance de la invención, permiten comprenderla en detalle.

EJEMPLO I

20 En un autoclave provisto de un agitador se disponen 2000 gr. de agua desmineralizada y 5,8 gr del copolímero estireno-ácido maleico. Siendo este último insoluble se introducen 1,043 gr de amoníaco, siendo soluble la sal de amonio resultante. Se introducen igualmente 3,6 gr. de peróxido de lauroilo y 0,05 gr de aceite de sílica como agente antiagumante. El conjunto es agitado y forma una dispersión bien homogénea.

25 Esta dispersión es introducida en un autoclave provisto de un agitador, después de haber eliminado de este último cualquier traza de oxígeno por cuatro vacíos residuales de 160 mm Hg a y 3 lavados con nitrógeno bajo 1360 mm Hg a. Se admiten en

30



25 ABR

241572

aquel entonces 1200 gr de cloruro de vinilo. se agita a 500 vueltas/minuto y se mantiene la temperatura hacia 52° C.

Después de cinco horas de marcha en este régimen, se introducen 2,27 gr. de hidróxido de calcio en forma de lechada de cal lo que provoca la floculación del polímero. se desgasifica el monómero cuando la presión en el autoclave se reduce a la mitad.

El policloruro de vinilo así obtenido tiene un peso molecular de 60.000 aproximadamente.

EJEMPLO II

En un auto clave provisto de un agitador, se disponen 2.000 gr. de agua desmineralizada y 2,9 gr. de copolímero estireno-ácido maleico. Para disolver este último, se introducen 0,275 gr. de amoníaco. Se disponen todavía 3,6 gr. de peróxido de lauroilo y se agita el conjunto de modo que se tenga una suspensión bien homogénea.

En un auto clave provisto de un agitador, se dispone, después de la eliminación de cualquier traza de oxígeno por cuatro vacíos residuales de 160 mm Hg a y tres lavados con nitrógeno bajo 1360 mm Hg a, la dispersión obtenida anteriormente y 1200 gr. de cloruro de vinilo. Se agita a 500 vueltas/minuto y se mantiene la temperatura alrededor de 52° C.

Después de una hora de marcha, se introducen 1,025 gr. de ácido oxálico cristalizado (HOOC-COOH-2H₂O) en forma de solución de 5,1 gr/100 cm³. Se provoca así la floculación del polímero. Se desgasifica el monómero cuando la presión se ha reducido a la mitad y se enjuga en seguida el polímero.

El policloruro de vinilo obtenido así tiene un peso molecular de aproximadamente 60.000.

Para poder comparar las propiedades de tal polímero con un polímero preparado en condiciones de marcha corrientes, se ha preparado un policloruro de vinilo en presencia de 0,5 par-



tes de alcohol polivinílico, como agente dispersante, por 100 partes de cloruro de vinilo.

El polímero obtenido conforme a la invención se presenta en forma de partículas que resultan de la aglomeración de granos muy finos. Este policloruro de vinilo absorbe muy rápidamente los plastificantes y forma una mezcla preliminar seca mientras que el polímero obtenido en condiciones corrientes se presenta en forma de granos que no absorben fácilmente los plastificantes y forma así una mezcla preliminar húmeda.

Estos hechos se ponen de manifiesto en los dibujos anejos que reproducen microfotografías, las cuales representan con una ampliación de 100 aproximadamente:

-El aspecto del polímero preparado según el procedimiento conforme a la invención, la preparación microscópica está iluminada por transparencia (figura 1).

-El aspecto del polímero de referencia. Iluminación por transparencia (figura 2).

-El aspecto del polímero preparado según el procedimiento conforme a la invención, 5 minutos después de la adición de un plastificante. Se ha añadido ftalato de dioctilo a razón de 50% en peso del policloruro de vinilo. Iluminación por transparencia (figura 3).

-El aspecto del polímero de referencia, 10 minutos después de la adición de la misma cantidad del mismo plastificante (figura 4).

Como muestran claramente estas microfotografías, la textura del policloruro de vinilo preparado según el procedimiento conforme a la invención determina la absorción rápida del plastificante, lo que se nota por la transparencia de los gránulos del polímero mientras que para el polímero preparado en condiciones

2415725 ABR
2415725



corrientes, la absorción del plastificante es larga y laboriosa.

La ventaja de un policloruro de vinilo preparado conforme a la invención sobre los otros policloruros de vinilo es evidente: la absorción del plastificante es rápida, la mezcla preliminar seca es favorable para la alimentación fácil de las máquinas de transformación tales como las de extrusión. La gelificación del producto es acelerada.

Ha de sobreentenderse que la invención no está limitada solo al caso de polimerización de cloruro de vinilo, sino que se aplica con éxito a la polimerización de otros compuestos vinílicos, tales como el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo, o mezclas de compuestos vinílicos tales como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica el día 20 de Mayo de 1.957, bajo el número 440.129, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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 siguientes:

1. - Procedimiento para la polimerización en perlas de compuestos vinílicos tales como el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo o las mezclas de tales compuestos, tales como las mezclas cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo, efectuándose la polimerización en una zona de polimerización en presencia de

~~2072~~ 241²⁵



5 agua, de coloides protectores y de catalizadores de polimerización, caracterizado porque se utiliza como coloide protector una sal soluble, de preferencia una sal de amonio de un copolímero estireno-ácido maleico cuya acción protectora es alterada, en el curso de la polimerización, por la adición de agentes que provocan la floculación de las partículas del polímero.

10 2ª. - Procedimiento para la polimerización en perlas de compuestos vinílicos según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente que provoca la floculación de las partículas del polímero es el hidróxido de calcio.

15 3ª. - Procedimiento para la polimerización en perlas de compuestos vinílicos según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente que provoca la floculación de las partículas del polímero es el ácido oxálico.

20 4ª. - Procedimiento para la polimerización en perlas de compuestos vinílicos según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de copolímeros estireno-ácido maleico a emplear está comprendida entre 0,2 y 0,8% en peso del monómero sometido a la polimerización.

25 5ª. - Procedimiento para la polimerización en perlas de compuestos vinílicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 de Mayo de 1953

F. A.
Alberto de Eizaburu
Por Poder



241572

Fig 1

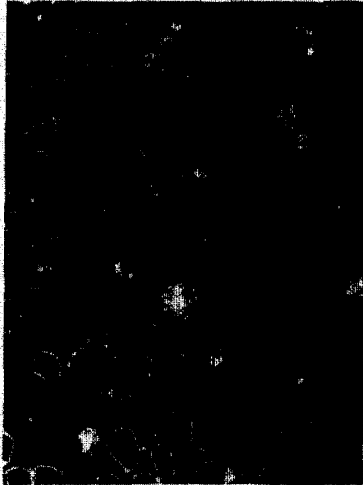


Fig 2



Fig 3



Fig 4



[Handwritten signature]