

AÑO 1958

Expediente núm.



246503

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE invención por 20 años, en España

a favor de

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en MILAN (Italia)

calle de via F. Tuati núm. 18

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS INJERTADOS DE CLORURO VINILICO"

Nº 10174

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES



246503

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS INJERTADOS DE CLORURO VINÍLICO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILÁN (Italia), via Filippo Turati 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de copolímeros injertados de cloruro vinílico.

5. En solicitudes anteriores de los demandantes se ha descrito procedimientos para peroxidar polímeros de alfa-olefinas e injertar cadenas poliméricas de monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno sobre los hidroperóxidos de polialfa-olefinas así obtenidos. Con estos monómeros la polimerización por injerto sobre las polialfa-olefinas tiene lugar fácilmente.

10. Por otro lado, los intentos anteriores llevados a cabo



246503

para obtener productos homogéneos por injerto de cloruro vinílico no han tenido éxito.

5. Por ejemplo, polimerizando simplemente cloruro de vinilo en presencia de polímeros de alfa-olefinas peroxidados, se obtiene mezclas de polímero de alfa-olefina que no ha reaccionado con grandes cantidades de un homopolímero de cloruro vinílico que contiene pequeñas cantidades de copolímero injertado de cloruro vinílico-poliolefina, y el producto es por tanto heterogéneo a causa de la presencia de sustancias inmiscibles entre sí y las propiedades mecánicas del producto de reacción

10. bruto no son del todo perfeccionadas. Únicamente por medio de un proceso de fraccionación costoso se puede obtener productos consistentes únicamente en copolímero injertado.

Ahora hemos encontrado que es posible obtener productos homogéneos, de características mecánicas perfeccionadas polimerizando cloruro de vinilo en presencia de derivados de polímeros o copolímeros de alfa-olefinas, tales como hidroperóxidos (que tienen una función doble, esto es, la de proporcionar radicales libres que actúan como iniciadores de polimerización y la de permitir el injerto de las cadenas de cloruro de polivinilo que se están formando sobre las cadenas preexistentes de polialfa-olefina).

15.

20.

Este resultado, que es debido a un positivo y amplio injerto de las cadenas de cloruro polivinílico sobre la poliolefina, puede ser obtenido llevando a cabo la polimerización del cloruro de vinilo que contiene el hidroperóxido de poliolefina disuelto, en una suspensión acuosa, en presencia de una polietilen-poliamina.

25.

Así, la invención proporciona un método de preparar polímeros de cloruro vinílico injertados, el cual comprende

30.



246503

el polimerizar cloruro de vinilo en un medio acuoso con un derivado hidroperoxídico de un polímero o copolímero alfa-olefínico en presencia de una polietilen-poliamina.

5. Aunque ya era sabido que las polietilen-poliaminas favorecen la descomposición de los hidroperóxidos, no obstante, resulta sorprendente que puedan favorecer una polimerización por injerto de este tipo.

10. De hecho, mientras que en el caso de la polimerización en ausencia de polietilenaminas la conversión de la polialfa-olefina peroxidada en copolímeros injertados es muy pequeña, si por el contrario está presente una polietilenamina, 90-100% de la polialfa-olefina peroxidada se transforma en un copolímero injertado.

15. Cuando la reacción de polimerización del cloruro vinílico, ocasionada por las polialfa-olefinas peroxidadas, conduce de hecho a la formación de cadenas de cloruro polivinílico injertadas, en la práctica sobre todas las cadenas de polialfa-olefina que están presentes, el producto así obtenido tiene propiedades mecánicas interesantes que, desde muchos puntos de vista, son mejores que las del cloruro de polivinilo normal.

20. Si, de hecho, un polímero injertado de cloruro vinílico tiene más de 1 a 2% de poliolefina sin reaccionar (calculada sobre el peso total del producto de polimerización final) los artículos manufacturados a partir del mismo tienen propiedades mecánicas pobres. Por otro lado, del mismo producto, del cual se ha eliminado la polialfa-olefina no injertada, mediante extracción por disolventes, se puede obtener artículos manufacturados que tienen excelentes propiedades mecánicas.

25. No obstante, es evidente que toda operación de extracción mediante disolventes es cara, y por tanto, el método de
30.



2 46503

la presente invención, que hace posible obtener un elevado rendimiento de injerto, con respecto a la alfa-olefina utilizada, tiene una importancia práctica considerable.

Ahora se describirá un método preferido de llevar a cabo el procedimiento de la presente invención.

5.

En un autoclave provisto de un agitador de cuchara, se disuelve el polímero hidroperoxidado en cloruro vinílico líquido. Entonces se introduce una solución acuosa que contiene un agente dispersante (por ejemplo alcohol polivinílico) y la polietilenamina, en adición a cantidades variables de sustancias capaces de establecer un pH que favorezca la estabilidad de la suspensión y la polimerización, esto es un pH comprendido entre 8 y 14.

10.

El reactor es agitado durante un tiempo comprendido entre 5 y 100 horas a una temperatura de 25 a 100°C. La reacción es interrumpida entonces, el monómero que no ha reaccionado es eliminado y el autoclave es descargado.

15.

El producto obtenido es una masa granular blanca de la cual, después de lavarla y secarla, se puede extraer con un disolvente adecuado la poliolefina hidroperoxidada que no ha reaccionado, si es que hay.

20.

Bajo estas condiciones es posible operar con porcentajes muy pequeños de grupos hidroperoxídicos enlazados a la polialfa-olefina, y utilizar, en la práctica, todos estos grupos, evitando así todo riesgo de que quede inalterado algo de los hidropéroxidos, y la degradación de la polialfa-olefina ocasionada por estos hidropéroxidos inalterados, que tiene lugar más tarde.

25.

La cantidad promedio de oxígeno presente inicialmente en el polímero de alfa-olefina como hidropéroxido puede estar

30.



246503

- comprendida entre 0.1 y 1%. El contenido en oxígeno hidroperoxídico puede ser determinado por yodometría y es calculado multiplicando la cantidad de yodo que es liberada por la relación O_2/I_2 . Se puede utilizar los derivados peroxídicos de polímeros lineales alfa-olefínicos de diferentes configuraciones estéricas. Así, se puede utilizar polímeros amorfos y no cristalizables, polímeros isotácticos cristalinos o polímeros estereobloque parcialmente cristalinos que contienen porciones de cadena isotáctica.
- 5.
10. Los polímeros amorfos y los polímeros no muy cristalinos tienen la ventaja de ser más solubles en el cloruro de vinilo monomérico.
- Se puede utilizar polietileno-poliaminas tales como la dietilen-tetramina, trietilen-tetramina y tetraetilen-pentamina; la cantidad a utilizar puede variar dentro de ciertos límites, dependiendo de la amina empleada. En general, la cantidad de amina a utilizar es determinada esencialmente por la cantidad de poliolefina peroxidada añadida y por la proporción de oxígeno activo presente en la poliolefina.
- 15.
20. En general, son suficientes cantidades de polietilenamina de 1% a 3% en peso de la poliolefina peroxidada.
- El producto de polimerización bruto, o el residuo de extracción, puede ser moldeado, extruído o manipulado en general por los métodos convencionales empleados para el cloruro de polivinilo.
- 25.
30. Las composiciones poliméricas obtenidas por el método de la invención, como que tienen un contenido de polialfa-olefina injertada comprendida entre 3 y 10%, presentan una fragilidad más reducida, mayor resiliencia y un alargamiento a la rotura más grande a comparación con el cloruro de polivinilo.



246503

Las figuras 1, 2 y 3 de los dibujos adjuntos son tres gráficos que ilustran el esfuerzo de tracción unitario en función del porcentaje de alargamiento (esfuerzo en kg/cm^2 trazado sobre las ordenadas, porcentaje de alargamiento sobre las abscisas) para los tres tipos siguientes de materiales:

5.

1) cloruro de polivinilo estabilizado y puro, preparado según se ha descrito en el ejemplo 1 que sigue, en ausencia de poliolefinas.

10.

2) cloruro de polivinilo igual que (1) pero plastificado con 4% de ftalato de dioctilo.

3) cloruro de polivinilo injertado sobre polibuteno peroxidado, que contiene 4% de polialfa-buteno atáctico.

15.

De estos gráficos resulta evidente que la operación de injerto, llevada a cabo de acuerdo con la presente invención, modifica substancialmente las características mecánicas del cloruro de polivinilo ocasionando un efecto particular de plastificación interna química que hace posible obtener, entre otras cosas, particularmente altos valores del alargamiento a la rotura. Es interesante notar que el uso de los mejores plastificantes conocidos, utilizados en los mismos bajos porcentajes en una mezcla mecánica no hace posible obtener el mismo efecto. De hecho, añadiendo 5% (en peso) de plastificante a cloruro de polivinilo, se obtiene un producto que no difiere substancialmente, en cuanto al alargamiento a la rotura se refiere, del cloruro de polivinilo sin plastificar.

20.

Además, los plastificantes conocidos tienen la desventaja de que no están enlazados químicamente y por tanto pueden ser eliminados por evaporación, migración o por la acción de disolventes.

25.

Además, los plastificantes conocidos tienen la desventaja de que no están enlazados químicamente y por tanto pueden ser eliminados por evaporación, migración o por la acción de disolventes.

30.

Además, los plastificantes conocidos tienen la desventaja de que no están enlazados químicamente y por tanto pueden ser eliminados por evaporación, migración o por la acción de disolventes.

246503



5. En general se prefiere no injertar proporciones muy altas de polialfa-olefina sobre el polímero; de hecho con proporciones superiores a 10-15% se obtiene productos que son más difíciles de trabajar por los métodos convencionales. Los productos que contienen la cantidad deseada de poliolefina pueden ser obtenidos variando adecuadamente la relación entre los reactivos y seleccionando las condiciones de reacción y la poliamina a emplear cada vez.

10. Los polímeros obtenidos por el método de la invención pueden ser empleados para producir artículos manufacturados por cualquiera de las técnicas utilizadas normalmente para el cloruro de polivinilo.

15. En las masas plásticas obtenidas se puede incorporar estabilizadores convencionales a los polímeros injertados. Las excelentes propiedades mecánicas de los polímeros injertados obtenidos pueden ser atribuidas a una plastificación interna producida por la acción de la alfa-olefina presente, la cual está enlazada químicamente a las moléculas de cloruro polivinílico, y comunica al polímero propiedades constantes que no varían con el tiempo a causa de las condiciones ambientes; por otro lado, las propiedades de los polímeros plastificados con la mayoría de los mejores plastificantes conocidos pueden variar considerablemente con el tiempo a causa del hecho de que algo de plastificante puede resultar perdido.

20. Los copolímeros injertados obtenidos por el procedimiento de la invención pueden ser empleados, por ejemplo, para obtener películas adecuadas para embalajes, por ejemplo para recipientes destinados a contener alimentos que deban ser enviados a países cálidos, o como materiales no quebradizos para revestir hilos o cables eléctricos, para hacer tubos y pelícu-

25.

30.

246503



las semi-rígidos, mientras que se evita el empleo de plastificantes líquidos.

Los ejemplos siguientes son facilitados para ilustrar la invención. Estos ejemplos sirven para proporcionar una comparación entre los ensayos de polimerización de cloruro vinílico llevados a cabo de acuerdo con el invento y ensayos efectuados bajo condiciones similares pero sin la poliolefina.

5.

EJEMPLO 1.

En un autoclave sacudidor de acero inoxidable, de 1.5 litros de capacidad, provisto de un agitador de cuchara, se introduce 600 cc de agua destilada en la que se ha disuelto previamente 0.4 g de alcohol polivinílico, 0.3 g de trietilentetramina y 0.004 g de NaOH, y se le ha suspendido, asimismo, con anterioridad 0.3 g de hidroperóxido de cumeno.

10.

Se elimina el aire del autoclave por enjuague repetido con nitrógeno exento de oxígeno y entonces se introduce 200 cc de cloruro vinílico líquido. Luego la mezcla es calentada lentamente mientras se agita a una temperatura que no exceda de 45°C. Después de 24 horas la operación es interrumpida, el cloruro de vinilo que no ha reaccionado es extraído y el polímero formado es descargado.

15.

20.

El polímero, en forma de gránulos blancos, es lavado y secado bajo presión reducida.

25.

Se obtiene 50 g de un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0.68 (determinada en ciclohexanona a 30°C) y una constante de Fikentscher de 56. Se toma dos porciones de este material:

- a) Una porción, después de adicionarle 1% de dibutil-laurato de estaño y 3% de estearato de plomo dibásico como estabilizador, es calandrada a 165°C. Se obtiene

2 46503



una hoja transparente y rígida que, por moldeo a 195°C, da un material que tiene los siguientes valores de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura:

$$S = 519 \text{ kg/cm}^2$$

$$L = 2.9\%$$

5. b) La otra porción es estabilizada tal como se ha descrito en a) y se le añade 4% en peso de ftalato de dioctilo. Por calandrado a 155°C se obtiene una hoja apenas rígida y transparente que, por moldeo a 182°C, da un material que tiene los siguientes valores de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura:

$$S = 572 \text{ kg/cm}^2$$

$$L = 3.5\%$$

La misma operación es repetida en presencia de 15 g de polipropileno amorfo que tiene una viscosidad intrínseca de 0.243 (determinada en tolueno a 75°C), peroxidado a un contenido de oxígeno activo de 0.4% en peso.

15. El ensayo es llevado a cabo en presencia de 0.4 g de tetraetilen-pentamina, 0.2 g de alcohol polivinílico y 0.008 g de NaOH, en ausencia de hidroperóxido de cumeno, siendo las mismas las demás condiciones.

20. El polímero obtenido es lavado, secado y extraído con éter etílico en un extractor Kumagawa durante 24 horas a fin de eliminar de la masa toda la polialfa-olefina que no ha reaccionado.

25. El residuo de la extracción con éter, después de secado, consiste en 121 g de un material blanco que tiene un contenido en polialfa-olefina injertada de 5% y una viscosidad intrínseca de 1.52 (determinada en ciclohexanona a 30°C), correspondiente a una constante de Fikentscher de 84.5.

30. El producto así obtenido es estabilizado añadiéndole 1% de dibutil-laurato de estaño y 3% de estearato de plomo di-

246503



básico, y es calandrado a 150°C. Se obtiene una hoja transparente que luego es moldeada a 195°C. El producto moldeado es un material flexible y diáfano que es transparente cuando es relativamente delgado.

5. Los valores del esfuerzo y punto de fluencia (S_1), resistencia a la tracción (S_2) alargamiento al punto de fluencia (L_1) y alargamiento a la rotura son

$$S_1 = 455 \text{ kg/cm}^2$$

$$S_2 = 500 \text{ kg/cm}^2$$

10. $L_1 = 4.3 \%$

$$L_2 = 1.24 \%$$

E J E M P L O 2.

15. En un autoclave de acero inoxidable, de 1.5 litros, provisto de un agitador de cuchara, se introduce 14 g de polibuteno hidroperoxidado, no cristalizable y amorfo que tiene una viscosidad intrínseca de 0.71 (determinada en tolueno a 75°C) y un contenido de oxígeno activo de 0.2%. Luego se elimina el aire del autoclave por lavado repetido con nitrógeno, y se introduce 200 cc de cloruro de vinilo líquido.

20. El cloruro de vinilo es dejado en contacto con el polibuteno a fin de favorecer la disolución del polímero. Al cabo de 5 horas se empieza a agitar y se introduce 600 cc de agua destilada en la que se ha disuelto previamente 0.4 g de alcohol polivinílico, 0.24 g de tetraetilen-pentamina y 0.005 g de hidróxido sódico. La presión total es llevada a 5 at por medio de nitrógeno puro y la mezcla es calentada lentamente mientras se agita a una temperatura que no exceda de 37°C.
25. Después de 15 horas la temperatura es elevada lentamente a 46°C a fin de favorecer la descomposición de todos los grupos



246503

- hidroperoxídicos que aún estén inalterados. Al cabo de 24 horas la operación es detenida, el cloruro de vinilo que ha reaccionado es eliminado y el polímero formado es descargado. El polímero es lavado bien con agua y luego secado bajo presión reducida. Se obtiene 120 g de un material seco que tiene un contenido en cloruro de vinilo de 88%, determinado a base del cloro presente, y una viscosidad intrínseca de 1.4 (determinada en ciclohexanona a 30°C) correspondiente a una constante de Fikentscher de 81 .
- 5.
10. Se toman dos porciones de este material:
- a) La primera porción, que suma 30 g es extraída con éter etílico en un extractor Kumagawa durante 24 horas para eliminar toda la polialfa-olefina que no ha reaccionado. Se obtiene 28.34 g de un residuo que tiene un contenido en cloruro de vinilo de 93% (determinado de acuerdo con el cloro presente) y una viscosidad intrínseca de 1.5 (determinada en ciclohexanona a 30°C) correspondiente a una constante de Fikentscher de 84. El residuo de la extracción etérea, estabilizado con 1% de dibutil-laurato de estaño y 3% de estearato de plomo dibásico, es calandrado a 170°C. Se obtiene una hoja transparente que es moldeada a 190°C. El material obtenido presenta los siguientes valores de esfuerzo al punto de fluencia (S_1), resistencia a la tracción (S_2), alargamiento al punto de fluencia (L_1) y alargamiento a la rotura (L_2).
- 15.
- 20.
- 25.

S_1	=	446 kg/cm ²	L_1	=	2.13 %
S_2	=	390 kg/cm ²	L_2	=	35.5 %



246503

Si el material es moldeado a 205°C, tiene las siguientes propiedades mecánicas:

$$S_1 = 470 \text{ kg/cm}^2$$

$$L_1 = 3 \%$$

$$S_2 = 450 \text{ kg/cm}^2$$

$$L_2 = 102 \%$$

5. b) La segunda porción de material, que aún contiene 5% en peso de polialfa-olefina hidroperoxidada y no injertada, es calandrada a 170°C.

Se obtiene una hoja homogénea que presenta un color obscuro y una superficie brillante con un tacto ceroso. Moldeándolo a 190°C se obtiene un material de resistencia inferior. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura son los siguientes:

$$S = 355 \text{ kg/cm}^2$$

$$L = 6 \%$$

15. EJEMPLO 3.

Se coloca 8 g de un polibuteno hidroperoxidado, amorfo y no cristalizabile, que tiene una viscosidad intrínseca de 0.6 (determinada en tolueno a 75°C) y un contenido en oxígeno activo de 0.2%, en el reactor descrito en los ejemplos precedentes.

20. Se elimina el aire del autoclave y se introduce 200 cc de cloruro vinílico líquido. El cloruro de vinilo es dejado en contacto con el polímero durante 5 horas a temperatura ambiente a fin de favorecer la disolución del último, entonces el agitador es puesto en marcha y se introduce en el autoclave 600 cc de agua destilada en la que se ha disuelto previamente 0.4 g de alcohol polivinílico, 0.15 g de trietilen-tetramina y 0.003 g de NaOH. La presión total es llevada a 5 at por medio de nitró-

25.



240503

5. geno puro y la mezcla es calentada lentamente a 46°C mientras se agita. Al cabo de 24 horas se interrumpe la operación, el cloruro de vinilo que no ha reaccionado es eliminado y se descarga un material blanco en forma de pequeños gránulos, que es lavado y secado en vacío.

10. Se obtiene 170 g de un material seco que contiene 95% de cloruro de vinilo (calculado a base del contenido en cloro). Por extracción con éter etílico en un extractor Kumagawa durante 24 horas, a fin de eliminar toda polialfa-olefina que no haya reaccionado, se obtiene un residuo, que suma 99% y tiene una viscosidad intrínseca de 1.34 (determinada en ciclohexanona a 30°C) correspondiente a una constante Fikentscher de 79.

15. A causa del muy pequeño contenido de poliolefina no injertada, los ensayos mecánicos son llevados a cabo directamente sobre el producto bruto.

20. El producto bruto es estabilizado como en los ejemplos precedentes y calandrado a 170°C. Se obtiene una hoja gris, muy quebradiza y transparente que, por moldeo a 197°C, da un material flexible y aparentemente homogéneo que tiene las siguientes características:

$$\begin{array}{ll} S_1 = 478 \text{ kg/cm}^2 & L_1 = 4 \% \\ S_2 = 425 \text{ kg/cm}^2 & L_2 = 116 \% \end{array}$$

25. Si el ensayo es llevado a cabo tal como se ha descrito antes pero en ausencia de la poliamina, se obtiene 32.2 g de un material seco que tiene un tacto grasoso debido a la presencia de cantidades notablemente altas de polialfa-olefina sin injertar. El material obtenido es extraído con éter en un extractor Kumagawa durante 24 horas.



2 46503

Se obtiene 25 g de un residuo que tiene un contenido en cloruro vinílico de 96.5% (determinado a base del contenido en cloro) y una viscosidad intrínseca de 0.645 (determinada en ciclohexanona a 30°C) correspondiente a una constante Fikentscher de 54.

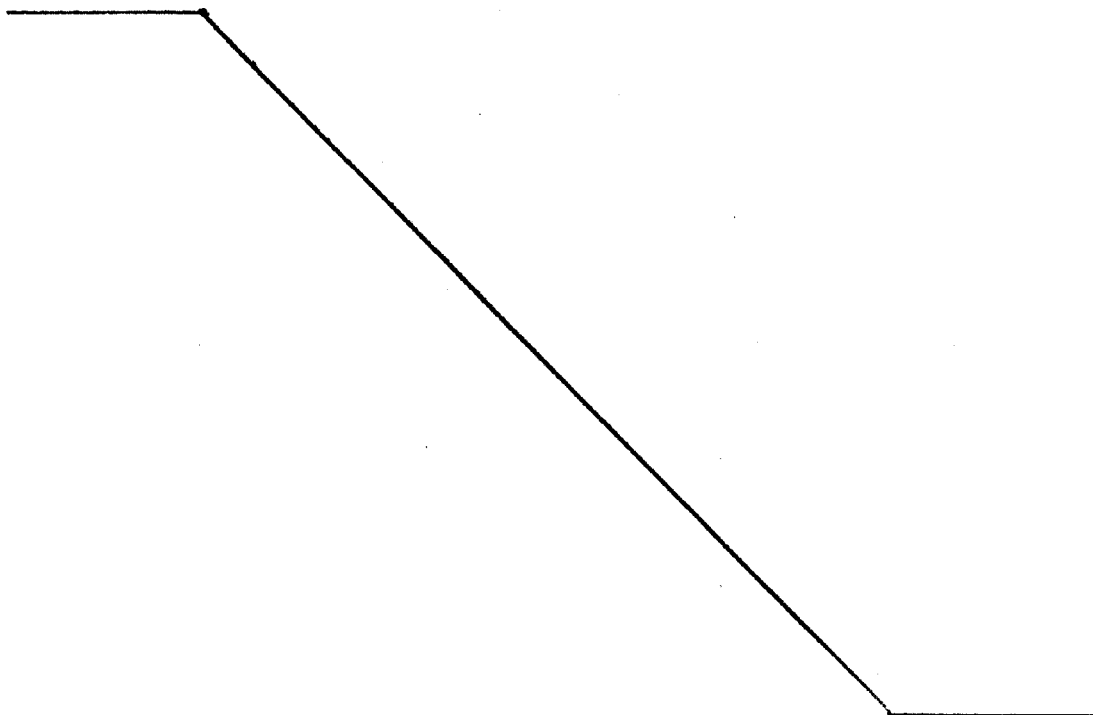
5.

El extracto etéreo consiste en 7.2 g de polialfa-olefina que no ha reaccionado.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

= . =





N O T A

2 4 6 5 0 3

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 18.326 del 23 de Diciembre de 1957.

5. 1. Procedimiento de preparar polímeros injertados de cloruro vinílico, el cual comprende el polimerizar cloruro de vinilo en un medio acuoso con un derivado hidroperoxidado de un polímero o copolímero de alfa-olefina en presencia de una polietilen-poliamina.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en oxígeno activo del derivado hidroperoxídico es de 0.1 a 1%.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que se emplea un derivado hidroperoxídico de un copolímero de alfa-olefina no cristalizable.
20. 4. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se emplea un derivado hidroperoxídico de polipropileno o polibuteno-1.
25. 5. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se emplea de 1 a 3% de polietilen-poliamina, basado en el peso del derivado hidroperoxídico.
6. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la polietilen-poliamina es trietilen-tetramina o tetraetilen-pentamina.
7. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la polimerización es efectuada en suspensión a un pH de 8 a 14.



246503

8. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la polimerización es efectuada a una temperatura de 25 a 100°C.

5. 9. Procedimiento para la preparación de copolímeros injertados de cloruro vinílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciséis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de 3 láminas de dibujos.

Barna. para Madrid, a 22 de Diciembre de 1958

10. MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

p.a.

SIGNE ISEERN MIRALLAS

P. R.

tr:mo
mr.

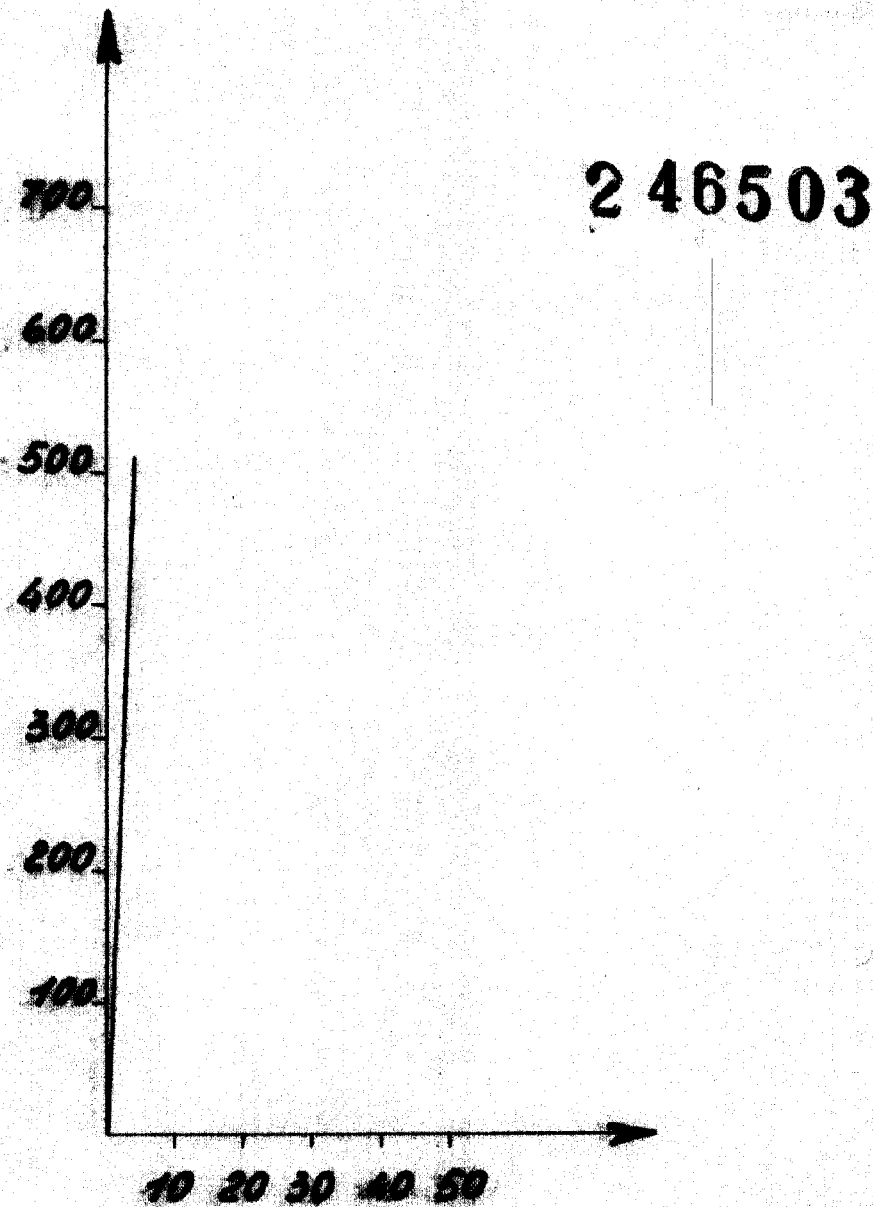
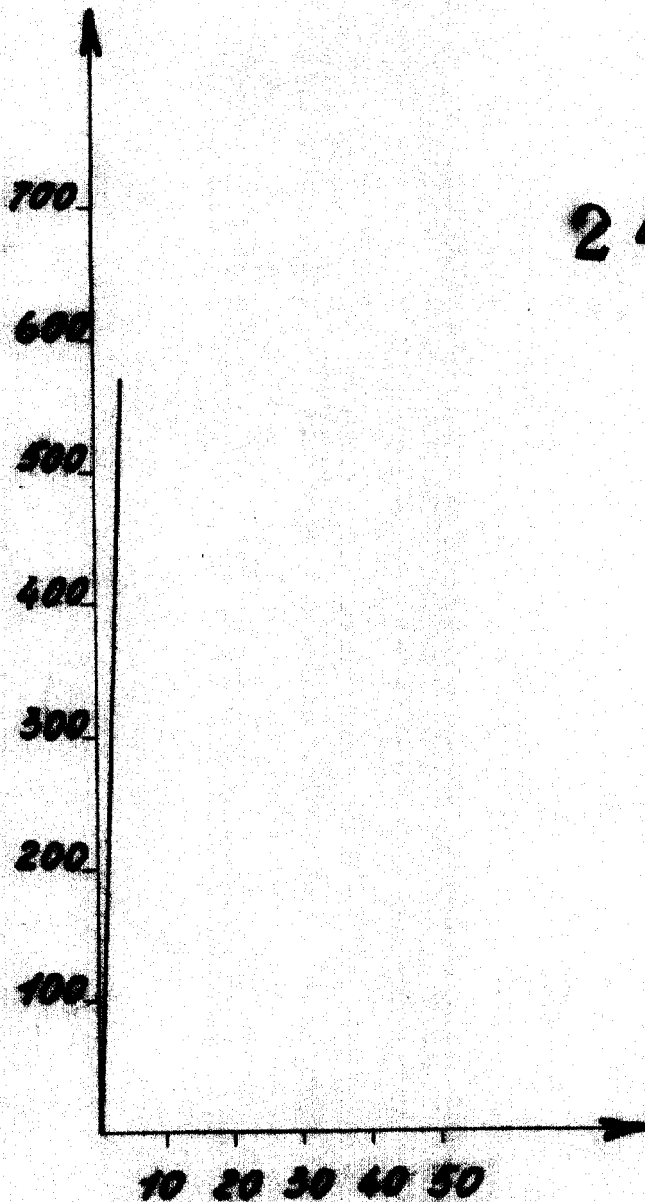


Fig. 1

Madrid, 22 Dicbre. 1958
Jaime Isern

p.p.



246503

Fig. 2

Madrid, 22 Diciembre. 1958
Jaime Isern

p.p.

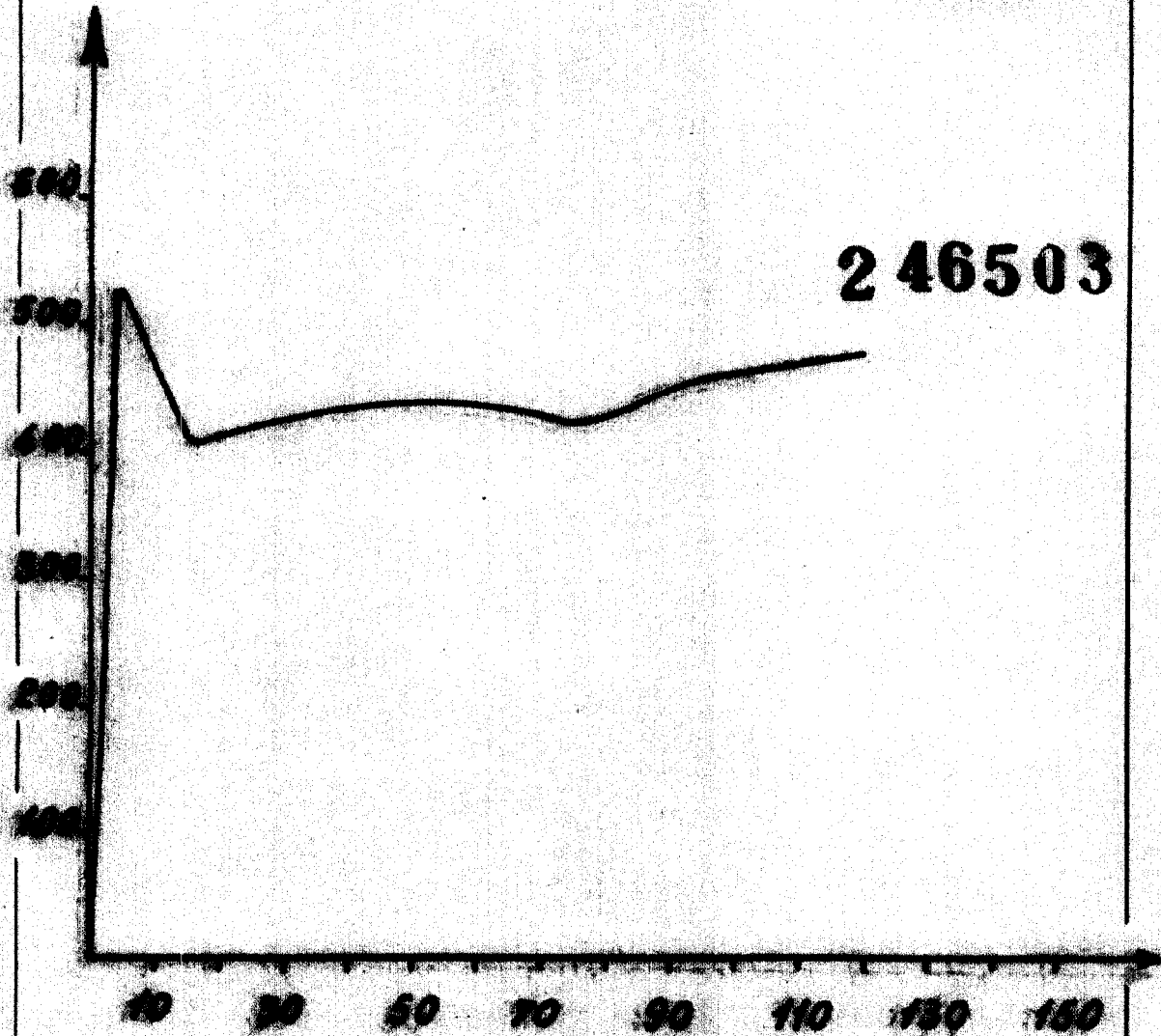


Fig. 3

Madrid, 22 Dicbre. 1958
Jaime Isern

p.p.
[Handwritten signature]