

26 7835



PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI 60/7 - Case P.14816

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de polímeros
y copolímeros de cloruro de vinilo"

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
LONDRES, Inglaterra.

=====

"Esta invención se relaciona con un proceso
para la producción de perfeccionados polímeros y copolí-
meros de cloruro de vinilo.

La producción de composiciones polímeras
5. dotadas de propiedades antiestáticas es bien conocida,



pero hasta ahora la inclusión de compuestos donadores de propiedades antiestáticas ha dado frecuentemente lugar a un producto muy viscoso, de malas propiedades de fluidez y generalmente de deficientes características de manipulación.

5.

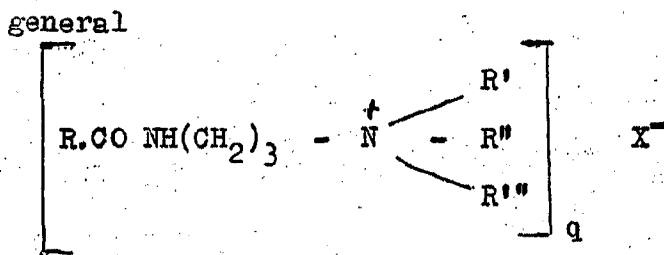
Un objeto de esta invención es el de proporcionar un proceso para la producción de polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo cuyos productos posean buenas propiedades antiestáticas y perfeccionadas características de manipulación.

10.

De acuerdo con la presente invención, proporcionamos un proceso para la polimerización de cloruro de vinilo solamente o con otros monómeros copolimerizables en un medio acuoso en el que por lo menos parte de la polimerización tenga lugar en presencia de por lo menos un 0,05 % por peso del monómero o monómeros a polimerizar de un compuesto seleccionado de la clase consistente en compuestos amónicos cuaternarios catiónicos de la fórmula general

15.

20.



en la que R representa un miembro del grupo consistente en radicales hidrocarburos alifáticos que contienen por lo menos 5 átomos de carbono, R' designa un radical representado por la fórmula $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m\text{H}$, en la que n es un entero positivo de 2 a 4 inclusive y m es un entero positivo, R'' representa un miembro del grupo consistente en radicales alquilos e hidroxialquilos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono inclusive y radicales del mismo significado

25.

30.

267835



que R'; R'' representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y radicales con el mismo significado que R''; X representa un anión y q es un número entero igual a la valencia de X. Igualmente de acuerdo con nuestra invención,

5. proporcionamos polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, siempre que se preparen mediante este proceso.

La cantidad de compuesto amónico cuaternario usada durante la polimerización es generalmente no superior al 7 % por peso del monómero o monómeros a polimerizar,

10. porque por encima de esta cantidad no es apreciable la mejora en propiedades antiestáticas. Sin embargo, si se desea pueden usarse mayores cantidades y mezclarse la

resultante composición con una cantidad predeterminada de polímero sin tratar para producir cualquier concentración deseada de compuesto amónico cuaternario en la mezcla resultante. Aunque es factible usar cantidades muy superiores del compuesto amónico cuaternario en el polímero, las composiciones que contengan más del 15% aproximadamente tienden a resentirse en sus características de manipulación.

15.

Quando no se pretenda mezclar el producto con otro material polímero antes de la elaboración, preferimos que la concentración del compuesto amónico cuaternario no sea superior al 4 % por peso, ya que unas mayores cantidades pueden ejercer un efecto nocivo sobre las propiedades del producto hecho mediante moldeo del polímero.

20.

25.

Análogamente, cuando se mezcla una composición de elevada concentración de compuesto amónico cuaternario (es decir superior al 4 %) con más material polímero sin tratar, preferimos que la resultante mezcla tenga una concentración de compuesto amónico cuaternario no superior al 4 %.

30.

267835



- Ejemplos de radicales representados por R en la fórmula son el eptilo, octilo, octenilo, nonilo, nonenilo, decilo, decenilo, undecilo, undecenilo, tridecilo, tetradecilo, tetradecinilo, eptadecilo, eptadecenilo, octadecilo, octadecenilo, etc. e isómeros de los mismos.
5. Ejemplos de radicales representados por R' son aquellos que tienen las estructuras HOC_2H_4^- , $\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6^-$, HOC_3H_6^- , $\text{H}(\text{OC}_3\text{H}_6)_7^-$, HOC_4H_8^- , $\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_8)_{10}^-$ y sus homólogos. Ejemplos de radicales representados por R'' y R''' son el metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, isoamilo, n-amilo, seg.-amilo, terc.-amilo y otros radicales amilos isómeros y compuestos hidroxil ejemplificados por R'. Ejemplos de aniones representados por X son los iones haluros, sulfato, fosfato, borato, carbonato, nitrato, nitrito, cianato, acetato y otros iones orgánicos e inorgánicos comunes.
10. 15.

- Ejemplos de compuestos amónicos cuaternarios útiles en el proceso de nuestra invención incluyen el cloruro alfa-miristoamidopropil dimetil bencil amónico, el bromuro caprililamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónico, el cloruro lauramidopropil metil bis(beta-hidroxietil)amónico, el nitrato estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónico y el fosfato estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónico. De estos compuestos, nosotros preferimos las sales amónicas de estearamidopropilo y en particular las sales estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónicas, debido a sus buenas propiedades antiestáticas, fácil disponibilidad y efecto relativamente pequeño sobre las otras propiedades de los productos fabricados con los polímeros.
20. 25. 30.

26 7835



5. Ejemplos de monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo son el acetato de vinilo, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil-exilo, alfa-cloro-acrilato de metilo, ácido maleico, maleato de dietilo, ácido fumárico, fumarato de dietilo, fumarato de di-n-propilo, cloruro de vinilideno y ácido acrílico.

10. La polimerización del cloruro de vinilo en medio acuoso puede llevarse a cabo mediante cualquiera de las conocidas técnicas de emulsión o dispersión. Cuando se usa el proceso de dispersión, es preferiblemente en conjunción con un homogeneizador, ya que la homogeneización produce un látex estable. La polimerización puede ser por cargas, semicontinua, o continua.

15. Cuando la polimerización se efectúa por un proceso de emulsión en el que el monómero se polimeriza mientras se halla disperso en agua y en presencia de un catalizador soluble en agua, el compuesto amónico cuaternario actúa de agente emulsionador así como de donador de propiedades antiestáticas al producto final. La adición

20. del agente emulsionador al sistema puede efectuarse en una o varias frases o de manera continua durante el curso de parte al menos del resto de la polimerización después de la introducción inicial. Es preferible mantener la

25. concentración del agente emulsionador en todas las fases de la polimerización tan baja como sea posible sin que se produzca coagulación, lo cual puede conseguirse de la mejor manera añadiendo escalonadamente el agente o de

30. manera continua. Si el látex final preparado de esta manera no posee la requerida estabilidad, ello puede remediarse



- añadiendo más agente emulsionador hacia el final de la polimerización, por ejemplo justamente antes de ventilar el autoclave de monómero sin reaccionar. Esto puede ser necesario por ejemplo cuando se desee separar el polímero del látex mediante secado por pulverización,
5. o incrementar la cantidad de compuesto amónico cuaternario en el polímero final (por ejemplo para uso hornadas maestras). Si se desea, pueden añadirse ulteriores cantidades de compuesto amónico cuaternario a la suspensión polímera después de ventilar.
- 10.

- Pueden usarse en el proceso cualesquiera de los habituales catalizadores solubles en agua y agentes antiespuma. Por ejemplo, los catalizadores que pueden usarse incluyen compuestos peróxidos tales como el peróxido de hidrógeno, per-ésteres tales como el peracetato sódico
15. y los persulfatos metálicos alcalinos y amónicos. Los catalizadores pueden usarse, si se desea, en conjunción con un activador. Por ejemplo, la polimerización puede llevarse a cabo en presencia de peróxido de hidrógeno activado por una sal soluble en agua de un metal pesado tal como cobre o hierro, o en presencia de un persulfato activado por una sal de cobre soluble en agua. En el segundo caso, la polimerización puede llevarse a cabo adicionalmente en presencia de una pequeña presión parcial
20. de oxígeno, tal como se describe en las Memorias Británicas Nos. 589.264 y 598.777.
- 25.

Como agentes antiespuma típicos que pueden usarse figuran las siliconas.

- Al avanzar la polimerización, pueden añadirse si se desea cantidades adicionales de material monómero.
- 30.



- Si se utiliza un proceso de polimerización por dispersión, en el que el catalizador sea soluble en el monómero, el recipiente de reacción es cargado normalmente primero con agua, el catalizador, un agente antiespuma y parte del compuesto amónico cuaternario que en este caso actúa como agente dispersador así como agente antiestático en el polímero final, purgándose seguidamente el recipiente. Los monómeros se añaden y agitan y la mezcla es preferiblemente homogeneizada mediante recirculación a través de un homogeneizador. La agitación debe ser justamente lo suficiente para competir con la transferencia térmica, pero si es demasiado rápida puede haber peligro de corte de la emulsión. El compuesto amónico cuaternario puede cargarse en una fase, discontinúa o continuamente a lo largo de la reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los catalizadores que pueden usarse para este procedimiento incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxi-benzoato butílico terciario y otros peróxidos e hidroperóxidos orgánicos solubles en monómero e igualmente azo-compuestos solubles en monómero tales como el alfa, alfa' azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis-isobutirato de diisopropilo y fenil-azo-trifenilmetano.
- 20.

- Los polímeros producidos por estos procesos pueden secarse mediante técnicas de secado por pulverización, en tambor o en platillo o cualesquiera otras técnicas para el secado de materiales polímeros. Pueden usarse aditivos comunes tales como plastificadores, pigmentos, rellenos y estabilizadores contra los efectos del calor y la luz, para modificar el polímero y el producto en la fabricación.
- 25.
- 30.



de revestimientos, películas y artículos configurados mediante moldeo, extrusión, satinado, fundición por disolventes y otros procesos de tratamiento y fabricación comúnmente aplicados a los polímeros de cloruro de vinilo.

5. Los polímeros pueden combinarse o mezclarse también con cualesquiera otros materiales polímeros.

Normalmente, en la producción de composiciones con propiedades antiestáticas, se ha acostumbrado añadir el agente antiestático al polímero después del proceso de polimerización y ello ha tenido frecuentemente por

10. resultado un polvo viscoso e inmanejable que tiende a atascar cualquier maquinaria por la que pase. Sin embargo, como el agente antiestático (que puede ser de por sí inherentemente viscoso) se halla en este caso presente durante

15. el propio proceso de polimerización, se distribuye finamente sobre un área superficial mayor del polímero de lo que de otra manera sería practicable y el resultado es una composición que en general es seca y presenta la forma de un polvo exento de impurezas y de viscosidad apreciable, posee buenas propiedades de fluidez y unas perfeccionadas características de manipulación y proporciona un producto dotado de buenas propiedades antiestáticas.

20. Nuestra invención queda ilustrada, pero en modo alguno limitada, por los siguientes Ejemplos, en los que todas las partes se expresan como partes por peso.

25. Ejemplo 1

Polimerización por el proceso de emulsión.

Agua destilada	129 partes
Peróxido de hidrógeno, 100 vol.	0,17 "
Agente antiespuma de silicona	0,008 "

30.



267835

Nitrato estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil
amónico :

5. (a) 0,505 parte de agente 100 % activo como solución al 50 % en una mezcla 1:1 de isopropanol/agua diluida ulteriormente con 25,9 partes de agua.
- (b) 2,66 partes de agente 100 % activo como solución al 50 % en una mezcla 1:1 de isopropanol/agua, constituida en 17,2 partes de solución.

10. Cloruro de vinilo 100 partes
Acetato de vinilo 20,7 "

15. El agua, peróxido de hidrógeno, agente anti-espuma y 0,645 parte de solución (a) del compuesto amónico cuaternario se cargaron en un autoclave que se purgó luego liberándolo de oxígeno sometiendo el recipiente a presión de 50 lpc con nitrógeno tres veces y ventilando cada vez a la presión atmosférica.

20. Luego se calentó el autoclave a 68°C y se añadió todo el material monómero, agitándose la mezcla. El resto de la solución de compuesto amónico cuaternario (a) se añadió en un período de 4 horas y un corto período antes de que la presión en el recipiente de la reacción alcanzase 50 lpc, se añadió la solución (b) del compuesto amónico. Cuando la presión alcanzó las 50lpc, se ventiló la carga.

25. Una vez que se hubo enfriado la carga, el látex producido fue secado por pulverización dando un polvo libremente fluido que se usó para producir un disco de gramófono que fue luego sometido a frotamiento y, mantenido sobre un platillo abierto de ceniza de cigarrillo.

30. finamente dividida no atrajó ninguna, demostrando así



unas buenas propiedades antiestáticas.

Ejemplo 2

Polimerización mediante proceso de dispersión
con homogeneización.

5.	Agua destilada	242 partes
	Acetato de vinilo	20,7 "
	Cloruro de vinilo	100 "
	Peróxido de lauroilo	0,69 "
	Agente antiespuma de silicona	0,0077 parte añadida como solución al 5 % en cloroformo.

10.

Nitrato estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil
amónico :

15.

- (a) 1,9 partes de agente 100 % activo como solución
al 60 % en una mezcla 1:1 de isopropanol/agua.
- (b) 0,6 parte de agente 100 % activo como solución
al 60 % en una mezcla 1:1 de isopropanol/agua.

20.

El agua, peróxido de laurilo, antiespumante y
solución (a) de compuesto amónico cuaternario fueron
cargados en el autoclave, que se purgó luego. Seguidamente
se cargó el material monómero y se agitó durante una hora.
Luego se homogeneizó la mezcla recirculándola a través de
un homogeneizador y se agitó lo suficiente para competir
con la transferencia térmica, pero no con excesiva rapidez,

25.

a fin de evitar el corte de la emulsión. Los reactivos
fueron calentados a 72°C y la solución (b) del compuesto
amónico cuaternario fue añadida hacia el final de la
reacción, ventilando poco antes a 75 lpc. Se secó el látex
para dar un polvo de libre fluidez que se moldeó como en

30.

el Ejemplo 1 para producir un disco de gramófono con simi-
lares propiedades antiestáticas.



267835

Ejemplo 3

Se repitió el proceso del Ejemplo 1 usando

- 5. Agua destilada 151 partes
- Persulfato amónico 0,251 "
- Agente antiespuma de silicona 0,0755 "

Nitrato estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónico :

- 10. 12,3 partes de agente 100% activo en forma de una solución al 50 % en una mezcla 1:1 de isopropanol/agua.

- Cloruro de vinilo 100 partes
- Acrilato de etilo 11,1 "

- 15. La temperatura de polimerización fue de 70° C y la totalidad de la sal amónica cuaternaria fue cargada al comienzo.

Después de ventilar el autoclave, se secó el látex dando un polvo libremente fluido que produjo un moldeado de buenas propiedades antiestáticas.

Ejemplo 4

20. Se repitió el proceso del Ejemplo 1, usando :

- Agua destilada 120 partes
- Peróxido de hidrógeno, 100 vol. 0,085 "
- Agente antiespuma de silicona 0,068 "

25. Nitrato de estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónico :

- (a) 0,385 parte de agente 100 % activo como solución al 50 % en una mezcla 1:1 de isopropanol/agua diluida ulteriormente con 17,3 partes de agua.
- (b) 0,517 parte constituida en 96,2 partes de solución con agua.

- 30. Cloruro de vinilo 100 partes

267835

31



5. El agua, catalizador, agente antiespuma y 0,472 parte de solución (a) fueron cargados al comienzo y se añadió el cloruro de vinilo después de purgar. La temperatura de polimerización fue de 70°C, añadiéndose 0,0114 parte de sulfoxilato sódico de formaldehído al resto de la solución (a) y esto se añadió al medio de polimerización por espacio de 6 horas. Poco antes de ventilar, se agregó la solución (b).

10. Al secarse el látex, se obtuvo un fino polvo seco que mostró buenas propiedades de manipulación y antiestáticas.

Ejemplo 5

15. Se repitió el proceso del Ejemplo 3, usando:

Agua destilada	128 partes
Persulfato amónico	0,221 "
Agente antiespuma de silicona	0,068 "

20. Fosfato estearamidopropil dimetil beta-hidroxiethyl amónico :

8,1 partes de agente 100 % activo en forma de solución al 34% en una mezcla 1:1 de isopropanol /agua.

25. Cloruro de vinilo 100 partes

Después de ventilar, el látex fue secado por pulverización dando un polvo seco y de fácil manipulación, con buenas propiedades antiestáticas.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También

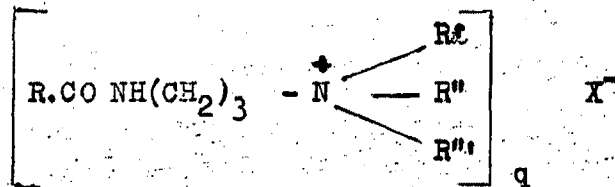


se hace constar que el invente se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 7 de junio de 1960, nº. 19927/60, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-

5. PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"; caracterizándose por lo siguiente :

10. 1. Procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, solamente o con otros monómeros copolimerizables en medio acuoso en el que por lo menos parte de la polimerización tiene lugar en presencia de un mínimo del 0,05 % por peso del monómero o monómeros a

15. polimerizar de una clase de compuestos amónicos cuaternarios catiónicos, de la fórmula general :



20. en la que R representa un miembro del grupo consistente en radicales hidrocarburos alifáticos que contengan por lo menos 5 átomos de carbono, R' designa un radical representado por la fórmula $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m\text{H}$, en la que n es un entero positivo de 2 a 4 inclusive y m es un entero positivo,

25. R'' representa un miembro del grupo consistente en radicales alquilos e hidroxialquilos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono inclusive y radicales del mismo significado que R' ; R''' representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y radicales del mismo significado que R''; X representa

30. un anion y q es un número entero igual a la valencia de X.

267835



2. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto amónico cuaternario es una sal estearamidopropil amónica.
3. Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el compuesto amónico cuaternario es una sal estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónica.
5. 4. Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el compuesto amónico cuaternario es un nitrato estearamidopropil dimetil beta-hidroxietil amónico.
10. 5. Procedimiento según cualquiera de las anteriores caracterizado porque el cloruro de vinilo es copolimerizado con acetato de vinilo.
6. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se halla presente no más del 4 % por peso del compuesto amónico cuaternario catiónico, basado en el peso del monómero polimerizable.
15. 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se halla presente más del 4 %, pero no más del 15 %, por peso del compuesto amónico cuaternario catiónico, basado en el peso del monómero polimerizable.
20. 8. PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 25.

Madrid, 31 MAR. 1961

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

D.P.