

23



275746

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "UN METODO PARA PREPARAR, POR EL PROCEDIMIENTO DE EMULSIÓN, POLÍMEROS DE VINILO HALOGENADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación, por el procedimiento de emulsión, de polímeros de vinilo halogenados que dan plastisoles de escasa viscosidad y notablemente estables en el tiempo.

5. Sabido es que los polímeros para plastisoles se caracterizan por una granulometría de 0,3 a 2 micras.

Para obtener esta granulometría, los métodos empleados convencionalmente son dos:

- 1) El uso de un sistema emulgente apropiado, con catalizadores solubles en agua o solubles en aceite;
- 10.

275746

23 0003



2) el procedimiento de "sembrar" el latex.

En este último procedimiento, la polimerización se efectúa con un latex "sembrado" de partículas que tienen un diámetro de 0,14 a 0,32 micras, para aumentar su diámetro hasta el valor deseado.

5.

En la práctica de esta técnica se forman siempre nuevas partículas en cantidad del 5%.

En la patente norteamericana n° 2,890,211, depositado el 19 de Junio de 1953, se manifiesta que, por la técnica de sembrado, se obtienen polímeros que dan plastisoles con gran viscosidad inicial, de 8,000 a 14,500 cps, y una duración media de 4 a 8 semanas, después de 2 semanas de envejecimiento (la duración media de un plastisol es la relación entre la viscosidad después de cierto tiempo de envejecimiento y la viscosidad inicial).

10.

15.

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que cuando el procedimiento de siembra se usa según el método clásico, ocurre efectivamente lo que se manifiesta en la patente norteamericana n° 2,890,211, mientras que, por el contrario, si se usa como siembra de polimerización un latex resultante de una mezcla de látices con diverso diámetro de las partículas (por ejemplo, 0,12 micras + 0,25 micras + 0,6 micras), se obtienen polímeros que dan plastisoles de escasa viscosidad y con una duración media inferior a 2.

20.

25.

El procedimiento de siembra unicamente es aplicable si se dispone de un método rápido para determinar el diámetro medio de las partículas.

275746

23 MAR 1953



Ahora se ha descubierto que el método de determinar el diámetro de las partículas por titulación con jabón se ajusta bien a dichos fin.

5. Este método se conoce y ha sido aplicado ya por Morton y colaboradores (J. Polymer Sci. 8, nº 2, 215-224, 1952), Maron y colaboradores (J. Colloid Sci. 9, 2, 89-112; 3, 263-268; 4, 347-358; 5, 382-384) y Jacobi (Angew. Chemie 64, 539, 1952); el último propuso la fórmula

10.

$$d = \frac{0,67}{E}$$

en que d = diámetro de las partículas en micras y

15.

E = gramos de emulgente necesarios para revestir 100 g de polímero de una película monomolecular continua, para determinar el diámetro medio de las partículas en los látices de cloruro de polivinilo.

20.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1.

En una autoclave de 100 litros de capacidad, provista de agitador, se cargaron los ingredientes siguientes:

25.

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| agua                             | 51 litros |
| sulfosuccinato sódico de dioxilo | 45 g      |



251

275746

latex de cloruro de polivinilo,  
con un diametro medio de 0,6  
micras

1,5% (calculado  
a base del  
monómero)

5.

latex de cloruro de polivinilo,  
con un diametro medio de 0,25  
micras

2,5% (calculado  
a base del  
monómero)

10.

bicarbonato sódico

68 g

persulfato potásico

6,8 g

bisulfito sódico

0,68 g.

Se cierra la autoclave y se cargan en vacío

15. 34 litros de cloruro de vinilo. La temperatura sube a 50°C y, al cabo de 3, 6 y 9 horas de operación, respectivamente, se introducen 45 g cada vez de sulfosuccinato sódico de dioctilo.

20. Al cabo de 11 horas de operación se observa una caída de presión; se introducen otros 45 g de sulfosuccinato sódico de dioctilo y luego se descarga la autoclave, después de retirar el cloruro de vinilo monomérico gaseoso residual.

25. El latex tiene un residuo seco de 35,7% y un diámetro de partículas (determinado por titulación) de 0,6 micras.

Secado en un secador de pulverización, el polímero muestra las características reológicas siguientes, en una mezcla de 60/40 PVC/DOP, según medición con un viscosímetro rotativo Interchemical:

= 5 =



-5-

275746

|                    |                  |                    |
|--------------------|------------------|--------------------|
|                    | al cabo de 1 día | al cabo de 14 días |
| viscosidad, en cps | 4,200            | 6,000              |

E J E M P L O 2.

5. En una autoclave como la descrita en el ejemplo 1, se efectuó un ensayo de polimerización con las variaciones siguientes respecto al ensayo del ejemplo 1:

|     |   |                                      |
|-----|---|--------------------------------------|
| 10. | latex de cloruro de polivinilo, con un diámetro medio de 0,5 micras | 2,5% (calculado a base del monómero) |
|-----|---|--------------------------------------|

|     |  |                                      |
|-----|--|--------------------------------------|
| 15. | latex de cloruro de polivinilo, con un diámetro medio de 0,25 micras | 2,5% (calculado a base del monómero) |
|-----|--|--------------------------------------|

En ensayo se realizó como en el ejemplo 1, pero la caída de presión se observó al cabo de 9 horas y 45 minutos de operación.

20. El latex obtenido tiene un residuo seco de 37,5% y un diámetro de partículas de 0,85 micras.

El polímero obtenido, después de secar el latex por pulverización y mezclado con DOP en una proporción de 60/40, mostró las características reológicas siguientes:

|                   |                  |                    |
|-------------------|------------------|--------------------|
| 25.               | al cabo de 1 día | al cabo de 14 días |
| viscosidad en cps | 4,600            | 7,000              |



275746

EJEMPLO 3.

En la autoclave del ejemplo 1 se efectuó otro ensayo con las variaciones siguientes respecto al ensayo del ejemplo 1:

- 5. latex de cloruro de polivinilo,  
con un diámetro medio de 0,12 micras      0,025% (a base del monómero)
- 10. latex de cloruro de polivinilo,  
con un diámetro medio de 0,25 micras      2,5% (a base del monómero)

Se realizaron las mismas operaciones descritas en el ejemplo 1 y, al final de la polimerización, se obtuvo un latex que tenía un residuo seco de 35% y un diámetro de partículas de 0,65 micras.

- 15. El polímero obtenido secando el latex por pulverización tenía, después de mezclado con DOP en la proporción de 60/40, las características reológicas siguientes:

| <u>tiempo de determinación</u> | <u>viscosidad en cps</u> |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1 día                          | 5,200                    |
| 14 días                        | 9,400                    |

20.

Se efectuó luego otro ensayo, pero cargando

- 25. 40 litros de cloruro de vinilo en lugar de 34 litros.

El latex obtenido presentó un residuo seco del 40% y un diámetro de partículas de 0,74 micras.

= 7 =

275746

23 MAR



El polímero obtenido secando el latex por pulverización mostró, en mezcla con DOP en la proporción de 60/40, las características reológicas siguientes:

|    | <u>tiempo de determinación</u> | <u>viscosidad en cps</u> |
|----|--------------------------------|--------------------------|
| 5. | 1 día                          | 2,500                    |
|    | 14 días                        | 4,500                    |



N O T A

275746

Descrita el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 5448/61 del 24 de Marzo de 1961.

5. 1. Un método para preparar, por el procedimiento de emulsión, polímeros de vinilo halogenados capaces de dar plastisoles de baja viscosidad que son estables en el tiempo, consistente en obtener una granulometría comprendida entre 0,3 y 2 micras por el procedimiento de "sembrar" los látices y caracterizado por el uso de dos o más látices que tienen diámetros medios de las partículas diferentes entre sí.
10. 2. Un método en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplean látices de cloruro de polivinilo.
15. 3. Un método caracterizado por el hecho de que cuando se efectúa en presencia de una siembra constituida por latex de cloruro de polivinilo, ésta siembra se prepara, mezclando por lo menos dos látices que tengan diferente diámetro medio de las partículas.
20. 4. Un método para preparar, por el procedimiento de emulsión, polímeros de vinilo halogenados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 8 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25. Madrid, a 23 de Marzo de 1962

p.a.

JUAN E. IZERN URBALLES

P.F.

