

28 SEP. 1963



289249

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 21 de Junio de 1963, con el nº 289.249

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLI (ESTER VINILICO)"

=====

Este invento se refiere a homopolímeros y copolímeros de beta-vinilpropionatos de alcohol, a métodos de preparación de dichos polímeros y copolímeros, y a mezclas de los mismos con cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo en preponderancia con otros monómeros.

Más específicamente, el invento tiene por objeto un procedimiento para la preparación de un poli(éster vinílico), caracterizado por polimerizar, en presencia de un iniciador de radical libre, un beta-vinilpropionato de (C₁-C₄) alcohol, bien sea solo o bien con otro monómero copolimerizable con



el mismo obteniendo así un homopolímero de un copolímero de un beta-vinilpropionato de (C₁-C₄) alcoholo.

El invento proporciona también un método para la preparación de una composición de resina plastificada, caracterizado por mezclar (1) un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero de cloruro de vinilo con una cantidad secundaria de otro monómero copolimerizable con el mismo, y (2) una cantidad plastificante de un homopolímero de un beta-vinilpropionato de (C₁-C₄) alcoholo o un copolímero de un beta-vinilpropionato de (C₁-C₄) alcoholo con otro monómero copolimerizable con el mismo.

Los beta-vinilpropionatos de alcoholo son compuestos ya conocidos (Véase, por ejemplo, E.J. Boorman y col. J.C.S., 568, (1933)).

Se ha encontrado ahora que los homopolímeros de beta-vinilpropionatos de alcoholo y copolímeros de los mismos con otros monómeros, tal como etileno, acrilato de etilo, fumarato de dietilo y maleato de dietilo, poseen un conjunto único de propiedades que les hacen particularmente adecuados para uso como plastificantes para cloruro de polivinilo y copolímeros que contiene una proporción preponderante de cloruro de vinilo. En particular, se comunica al cloruro de polivinilo buena flexibilidad sin sacrificar otras propiedades convenientes cuando se mezclan con el mismo dichos polímeros y/o copolímeros. Además, dichas mezclas son especiales ya que poseen excepcional permanencia según se demuestra por su volatilidad baja y valores de extracción con hexano, al lado de buena resistividad de volumen.

Los beta-vinilpropionatos de alcoholo de interés particular son aquellos en que el grupo alcoholo contiene de uno



a cuatro átomos de carbono. Estos compuestos pueden polimerizarse o copolimerizarse con otros monómeros que tienen insaturación etilénica polimerizable tal como etileno, acrilato de etilo, fumarato de dietilo y maleato de dietilo en cantidad hasta de 75%, aproximadamente, con iniciadores de radical libre. Tales iniciadores se emplean a concentraciones que van desde 0,1, aproximadamente, hasta 15 moles, aproximadamente, %. Los límites preferidos están entre 3 y 10 moles %. Pueden emplearse iniciadores de radical libre corrientes tal como, por ejemplo, per-acetato de butilo terciario, peróxido de dibutilo terciario, diisobutilen-ozónido y otros ozónidos de olefinas.

Los polímeros y copolímeros de interés particular son aquellos que tienen un peso molecular comprendido entre los límites de 500, aproximadamente, y 2500, aproximadamente, y preferiblemente, entre 1000 y 1500.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de polímeros y copolímeros típicos dentro del alcance del invento.

Ejemplo 1

Homopolimerización de beta-vinilpropionato de etilo empleando per-acetato de butilo terciario como catalizador.

Se cargaron beta-vinilpropionato de etilo, 256 gr., y per-acetato de butilo terciario, 17,60 gr., en un reactor agitado provisto de reflujo y calentado hasta 115°. Luego se aumentó lentamente la temperatura hasta 135° C a lo largo de un período de 5 horas. Se eliminaron los materiales volátiles del producto hasta una temperatura de 190° C. a 0,15 mm. de

289249



presión de Hg. Quedaron como residuo de destilación 112,3 gr. del homopolímero de beta-vinilpropionato de etilo, que tenía un peso molecular de 929 ± 17 y una viscosidad Gardner-Holdt de T.

5 .

Ejemplo 2

Homopolimerización de beta-vinilpropionato de etilo empleando diisobutilen -ozónico como catalizador.

10

Empleando 218 gr. de beta-vinilpropionato de etilo y 27,3 gr. de diisobutilen-ozónido, añadido como solución al 18,1 % en Skelly Solvent "C", se obtuvo 85,4 gr. de rendimiento del homopolímero de beta-vinilpropionato de etilo, con un peso molecular de 672 y una viscosidad Gardner-Holdt de N +;

15

Ejemplo 3

Copolimerización de beta-vinilpropionato de etilo y acrilato de etilo.

20

Se cargaron beta-vinilpropionato de etilo, 230,4 gr., acrilato de etilo, 25,5 gr. y per-acetato de butilo terciario, 17,6 gr., en un reactor agitado equipado para reflujo y calentado hasta 100° C. Luego se aumentó lentamente la temperatura hasta 137° C., a lo largo de un período de 2,5 horas. El producto se arrastró hasta una temperatura de 202° C

25 a una presión de 0,15 mm. de Hg. Quedaron como residuo de destilación 158,0 gr. de un copolímero de beta-vinilpropionato de etilo y acrilato de etilo, que tenía un peso molecular de 1530 ± 50 y una viscosidad Gardner-Holdt de Z₁ + .



Ejemplo 4

Copolimerización de etileno y beta-vinilpropionato de etilo

Se introdujo etileno, 84 gr., en un depósito enfria-
do (-40° C.) procedente de un cilindro de volumen conocido.
Se añadieron beta-vinilpropionato de etilo, 384 gr., hexa-
no, 192 gr., y peróxido de dibutilo terciario, al 97%, 45,2
gr., en el depósito, y se mezclaron los reaccionantes con
etileno agitando. El contenido del depósito se sometió a
presión de 35 kg/cm² con nitrógeno, y se midió la totali-
dad de la mezcla de reacción por medio de una bomba de dis-
tribución de alta presión introduciéndose en un reactor de
serpentín de 8 ml. de volumen. Se introdujo este último en
un baño de temperatura constante mantenido a 250° C. Presión
de reacción en el serpentín caliente fué de 351 kg./cm² y se
mantuvo por medio de una válvula de alivio de alta presión,
y sistema de control. La velocidad de alimentación de los
raccionantes se ajustaba de tal manera que el efluente del
serpentín caliente se recogía (a través de la válvula de ali-
vio) a razón de unos 4 gr. por minuto; el efluente gaseoso
se dejaba escapar a la atmósfera. El tiempo de funcionamien-
to total fué 131 minutos obteniéndose un total de 579,3 gr.
de productos líquidos. Las fracciones de cabeza y de cola,
que representaban un total de 131,2 gr., se tiraron, y una
fracción central de 448,1 gr. se arrastró hasta una tempera-
tura de matraz de 200° C a un vacío de menos de 1 mm. de Hg.
Se obtuvieron 128,3 gr. de un copolímero de beta-vinilpropio-
nato de etilo y etileno con un peso molecular de 744 y una
viscosidad Gardner-Holdt de E -. La relación de etileno a
beta-vinilpropionato de etilo fué de 1,06, tal como se cal-



cula a partir de un análisis de carbono que daba 69,42 %.

La tabla siguiente presenta valores encontrados como resultados de ensayos normales sobre mezclas de un cloruro de polivinilo asequible en el comercio (Geon 101) con el homopolímero del ejemplo 1 y el copolímero del ejemplo 3, cuando se comparan con mezclas en cantidades iguales del mismo cloruro de polivinilo con un plastificante poliéster asequible en el comercio (Paraplex G-50) y con un plastificante monómero (ftalato dioctílico)

T A B L A

Mezclas de PVC(60%) y Plastificante (40%) (1) y (2)

Mezclas de PVC(65%) y Plastificante (35%) (3)

Plastificante	Volatilidad AC(1)	Extracción con hexano(2)	Resistividad de volumen (3)	
			90° C "seco"	60° C "húmedo"
Ejemplo 1	2,2 %	5,9 %	0,71	0,76
Ejemplo 3	1,5 %	3,5 %	1,0	1,0
Paraplex G-50	1,1 %	3,7 %	0,03	0,01
Ftalato dioctílico	8,5 %	29,0 %	1,0	1,3

Por la tabla anterior es evidente que los polímeros del presente invento, cuando se mezclan con PVC, muestran un elevado grado de permanencia además de buenas propiedades eléctricas. Por tanto, es evidente que representan un progreso sustancial en esta técnica.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E. U. A. el 22 de Junio de 1962, bajo el número 204.602, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto



sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

10

1.- Un procedimiento para preparar un poli(éster vinílico) caracterizado por polimerizar, en presencia de un iniciador de radicales libres, β -vinilpropionato de alcoholo (C_1-C_4) bien solo o bien con otro monómero copolimerizable con él con lo que se obtiene un homopolímero o un copolímero de un β -vinilpropionato de alcoholo (C_1-C_4).

15

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que dicho iniciador se usa en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 moles por ciento.

20

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por polimerizar β -vinilpropionato de metilo o etilo.

25

4.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos 1 a 3 caracterizado por el hecho de que dicho β -vinilpropionato de alcoholo se copolimeriza con etileno, o acrilato de etilo, o maleato o fumarato de dietilo.

30

5.- Un método para preparar una composición resinosa plastificada caracterizado por mezclar (1) un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero de cloruro de vinilo con una pequeña cantidad de otro monómero copolimerizable con él, y (2) una cantidad plastificante de un homopolímero



28 9249

de β -vinilpropionato de alcoholo (C_1-C_4) o un copolímero de un β -vinilpropionato de alcoholo (C_1-C_4) con otro monómero copolimerizable con él.

5

6.- Un método de acuerdo con el punto 5 caracterizado por el hecho de que dicho componente (2) tiene un peso molecular comprendido entre aproximadamente 500 y aproximadamente 2.500.

10

7.- Un método de acuerdo con los puntos 5 ó 6 caracterizado por usar como componente (2) un homopolímero de β -vinilpropionato de metilo o etilo.

8.- Un método de acuerdo con los puntos 5 ó 6 caracterizado por usar como componente (2) un copolímero de β -vinilpropionato de alcoholo (C_1-C_4) con etileno, o acrilato de etilo o fumarato o maleato de dietilo.

15

9.- Procedimiento para preparar un poli(éster vinílico).

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

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

20

Madrid,

P. A.

28 SEP. 1963

Alfonso de Azavedo
For. Poder.

28 9249