

289 584



MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UN PRIMER CERTIFICADO DE ADICION, EN ESPAÑA, A FAVOR
DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD FRANCESA,
RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA), Bd. VICTOR
HUGO Nº. 62,

sobre

"MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 274.259
sobre "NUEVO SISTEMA CATALITICO DE POLIMERIZACION DEL
CLORURO DE VINILO".

289584



La patente principal se refiere a la utilización de un nuevo sistema catalítico del tipo "Redox" que consiste en mezclar, en proporciones convenientes, un peróxido y un derivado de trialcoholboro complejo con hidrazina, para la polimerización en masa del cloruro de vinilo a baja temperatura.

La presente adición en la que han colaborado las señoras Georgette Steinbach y Nicole Michallet, tiene por objeto una variante particular de aplicación de estos sistemas catalíticos a la copolimerización a baja temperatura de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

Es conocido preparar copolímeros del cloruro de vinilo y del acetato de vinilo, con ayuda de catalizadores habituales tal como los peróxidos, los azonitrilos, etc..., con buenos rendimientos a condición de calentar la mezcla de los monómeros, lo que conduce a copolímeros de peso molecular limitado. Otros catalizadores tales como los alcoholboros, las alcoholboromonocaminas se ha propuesto. Aunque más activos a temperaturas menos elevadas que los catalizadores corrientes, no permiten operar a bajas temperaturas sin que los rendimientos sean afectados considerablemente.

Los copolímeros obtenidos con ayuda de los sistemas catalíticos según la invención son copolímeros verdaderos cuyas características particulares son propias de los copolímeros obtenidos por copolimerización llevada a relativamente bajas temperaturas desde el punto de vista de los pesos moleculares, estructuras y propiedades mecánicas. Los porcentajes de transformación horarios obtenidos son muy satisfactorios desde el punto de vista industrial.

Según una característica de la invención, se efectúa la copolimerización a temperaturas iguales o inferiores a 0°.

Las cantidades de sistemas catalíticos que consisten en peróxido orgánico y complejo trialcoholboro-hidrazina que conviene añadir a la mez-

289584



mezcla cloruro de vinilo-acetato de vinilo para su copolimerización dependen de las proporciones de cada uno de los monómeros de la mezcla, de la temperatura elegida para esta copolimerización y de la naturaleza de los constituyentes de los sistemas catalíticos mismos, estando las cantidades complejo trialcoborohidrazina ventajosamente comprendidas entre 0,065 y 0,260 % en peso de la suma de los monómeros, y la cantidad de peróxido calculada en oxígeno activo entre 0,0026 y 0,0106 % en peso de la suma de los monómeros.

Según otra característica de la invención, los mejores rendimientos horarios medios son obtenidos para un cierto valor de la proporción: molécula de boro del complejo trialcoborohidrazina/molécula de oxígeno activo del peróxido (proporción denominada a continuación mB/mO variando con la naturaleza del peróxido, con la del complejo y con la temperatura de copolimerización. Esta proporción es por ejemplo próxima a 3 para la trialcoborohidrazina y el peróxido de monocloroacetilo, para una copolimerización a -12°C, en tanto que es próxima a 1, para el mismo sistema catalítico pero para una copolimerización a 0°C. el porcentaje de transformación horario es también función de la composición de la mezcla, siendo este porcentaje tanto más elevado cuanto más pequeña es la cantidad de acetato de vinilo.

Durante la copolimerización se puede ventajosamente añadir un disolvente tal como el metanol, la acetona, etc..., que tiene por efecto solubilizar mejor los cuerpos presentes. Ello permite acelerar la copolimerización y, por consiguiente, obtener un rendimiento horario medio más elevado. Las proporciones de disolvente a añadir están ventajosamente comprendidas entre 5 y 15% en peso de la mezcla de monómeros.

Los copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, obtenidos por el procedimiento de la invención, se caracterizan por un peso molecular elevado, por el hecho de que son copolimerizados a baja temperatura. Es posible por lo demás, rebajar este peso molecular aumentando notablemente la proporción de disolvente añadida a los monómeros, o incluso añadiendo un limitador de cadenas tal como los aldehidos, los disolventes clorados, etc... . Estos copolímeros presentan además una estabilidad térmica y una tem

28584



peratura de desdoblamiento superiores a las de las resinas obtenidas del modo clásico. Además tienen la ventaja de estirarse fácilmente y ser trabajados bien sobre laminadora.

En el caso en que se desee obtener un copolímero plastificado, es posible efectuar la copolimerización en presencia de plastificantes tales como los ftalatos que son habitualmente añadidos al copolímero. La copolimerización no es afectada por la presencia de un plastificante que, así incorporado al copolímero, facilita su trabajo.

A continuación se citan algunos ejemplos no limitativos de copolimerización de composiciones a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo por el procedimiento de la invención.

EJEMPLO 1

Se efectúa comparativamente la copolimerización del cloruro de vinilo y acetato de vinilo en diferentes proporciones con ayuda de sistemas catalíticos formados por trietilboro-hidrazina y peróxido de monocloroacetilo que presentan proporciones moleculares diferentes.

Se opera en un auto clave de acero inoxidable de 3 litros provisto de un agitador vertical de ancla, con una válvula de desprendimiento de gases y una cámara de enfriamiento. Se enfria el autoclave a -20°C . y se introducen: 150 grs. de metanol a -20°C , el acetato de vinilo a -20°C , el peróxido de monocloroacetilo al 3% de oxígeno activo, en solución en el ftalato de dimetilo, el cloruro de vinilo a -20°C al que se le añade un exceso de 30 grs. para el desprendimiento de gases del aparato, y finalmente la trietilboro-hidrazina. Se cierra el aparato y se deja elevarse la temperatura a 0°C . Se purga el aire del aparato por desprendimiento de gases de los 30 grs. de cloruro de vinilo, que arrastra el aire del aparato, por la válvula de desprendimiento de gases. Se cierra la válvula y se pone en marcha el agitador. Al cabo de un cierto tiempo de copolimerización a 0°C . se para la operación y se desgasifica bajo agitación, se extrae el copolímero del autoclave y se para la copolimerización que podría continuarse en la

283584



masa, sumergiendo el copolímero en 3 litros de metanol frío que contenga 10 cm³ de una solución amoniacal al 20% en alcohol etílico. Se deja en contacto y luego muele en un molino de palas y se enjuga bajo vacío. Se seca a 50°C bajo vacío para proceder a las medidas de rendimiento, determinación de la composición, viscosidad relativa, y K.Wert.

Los datos y resultados obtenidos son resumidos en el cuadro que sigue.

CUADRO I

Ensayo	CV grs.	AV grs.	Carga CV/AV %	Trietilboro-hidrazina		Peróxido de monocloracetilo	
				mmole	mmole % grs. monómero	O activo mmole	O activo mmole % grs. monómero
1	1.470	30	98/2	14,963	0,997	4,987	0,332
	1.470	30	98/2	9,975	0,665	9,975	0,665
	1.470	30	98/2	4,95	0,33	15	1
2	1.440	60	96/4	14,963	0,997	4,987	0,332
	1.440	60	96/4	9,975	0,665	9,975	0,665
3	1.350	150	90/10	14,963	0,997	4,987	0,332
	1.350	150	90/10	9,975	0,665	9,975	0,665
	1.350	150	90/10	4,95	0,33	15	1

CUADRO I (continuación)

Ensayo	Proporciones mB/mO	Período de copolimerización (H.)	Rendimiento horario medio	Composición copolímero CV/AV %	Viscosidad relativa	K. Wert
1	3	5	3,66	97,4/2,6	3	110,9
	1	4,45	4,74	97,6/2,4	2,82	107,5
	0,33	5	0,66	95,7/4,3		

(continuación)

280584

2 J



2	3	5	3,1	97,4/2,5	2,83	107,5
	1	5	3,57	97,2/2,6	2,92	109,5
3	3	5	2,8	95,3/4,7	2,46	100
	1	5	3,36	96/4	2,7	105
	0,33	5	0,1	97/3		

Resulta del examen de este cuadro que el rendimiento horario medio mejor es obtenido cuando la proporción mB/mO es próxima a 1 en el caso de trietilboro-hidrazina y para una copolimerización a 0° C.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1, pero efectuando la copolimerización a -12°C.

Los datos y resultados obtenidos son dados en el cuadro a continuación.

CUADRO II

CV grs.	AV grs.	carga CV/AV %	Trietilboro-hidra-peróxido de monocloracezina			
			mmole	mmole % grs. monómeros	O activo mmole	O activo mmole % grs. monómero
1.470	30	98/2	14,963	0,997	4,987	0,332
1.470	30	98/2	9,975	0,665	9,975	0,665
1.470	30	98/2	4,95	0,33	15	1
1.440	60	96/4	14,963	0,997	4,987	0,332
1.440	60	96/4	9,975	0,665	9,975	0,665
1.440	60	96/4	4,95	0,33	15	1
1.350	150	90/10	14,963	0,997	4,987	0,332
1.350	150	90/10	9,975	0,665	9,975	0,665
1.350	150	90/10	4,95	0,33	15	1

283584



(CONTINUACION)

Proporción mB/mO	Periodo de copolimeriza- ción (H.)	Rendimiento horario me- dio %	Composición copoli. CV/ AV %	Viscosi- dad relati- va		
				K	Wert	
5	3	4	5,9	98,3/1,7	3,39	116,5
	1	5	2,83	98,4/1,6	3,14	112,5
	0,33	5	0,2	98,8/1,2		
	3	3,75	6	97,6/2,3	3,21	114,2
10	1	5	3	97,2/2,8	3,19	113,7
	0,33	5	0,31	97,8/2,2		
	3	5	4,88	95,8/4,2	2,89	109
	1	5	2,75	96/4	2,92	109,5
	0,33	5	0,06	95,5/4,5		
15						

Resulta del examen de este cuadro que el rendimiento horario medio mejor es obtenido cuando la proporción mB/mO es próxima a 3 en el caso de la trietilboro-hidrazina y para una copolimerización a -12°C.

NOTA

20 En resumen, este certificado de adición se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 274.259, sobre "Nuevo sistema catalítico de polimerización del cloruro de vinilo, caracterizadas porque consisten en el empleo, como catalizadores para la copolimerización a baja temperatura de composiciones a base de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, de sistemas catalíticos constituidos por mezclas, en proporciones convenientes, de un peróxido y de un derivado de trietilboro complejo con hidrazina.

2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque según las mismas se efectúa la polimerización a una temperatura igual,

30

28584



eventualmente inferior a cero grados centígrados.

3ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizadas porque la proporción de complejo trialcoholboro-hidrazina utilizada está comprendida entre 0,065 y 0,26 por ciento en peso de los monómeros.

5 4ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizadas porque la proporción de peróxido utilizada es de 0,0026 a 0,0106 de oxígeno activo por ciento en peso de los monómeros.

10 5ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque la proporción de las moléculas de boro del complejo trialcoholboro-hidrazina con respecto a las moléculas de oxígeno activo del peróxido en el sistema catalítico es próxima a uno, cuando se utiliza como complejo la trietilborohidrazina y la copolimerización se efectúa a cero grados centígrados.

15 6ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizadas porque en el sistema catalítico, la proporción de moléculas de boro del complejo trialcoholboro-hidrazina con respecto a las moléculas de oxígeno activo del peróxido es próxima a tres, cuando se utiliza como complejo la trietilboro-hidrazina y la copolimerización se efectúa a menos doce grados centígrados.

20 7ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas porque la copolimerización se efectúa en presencia de un plastificante.

25 8ª.- "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 274.259, SOBRE : NUEVO SISTEMA CATALITICO DE POLIMERIZACION DEL CLORURO DE VINILO", según quedan descritas y reivindicadas en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 8 páginas mecanografiadas.

Madrid,

2 JUL 1963

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.