

317231

P-29.963

S. 64/43



317231

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles-Bruselas, Bélgica, por: "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DEL CLORURO DE VINILO".

El presente invento concierne a un procedimiento de polimerización del cloruro de vinilo para la obtención de una resina que se presenta bajo forma de granos de porosidad elevada.

5 Para buen número de aplicaciones, el policloruro de vinilo debe ser plastificado antes de ser empleado; es preciso pues que pueda absorber una dosis a veces elevada de plastificante.

10 En el caso de un polímero obtenido por polimerización en suspensión acuosa, y que se presenta bajo for-

POOR
QUALITY

317231



5 ma de granos, se sabe que la absorción del plastificante está relacionada con la porosidad de los granos. Cuando se desea que la resina absorba rápidamente una cantidad importante de plastificante, es necesario utilizar una resina que se presente bajo forma de granos suficientemente porosos.

10 Cuando se opera en suspensión acuosa en presencia de agentes dispersantes bien conocidos, no se llega a efectuar la polimerización en condiciones convenientes obteniendo al mismo tiempo el polímero bajo forma de granos que presentan una porosidad elevada.

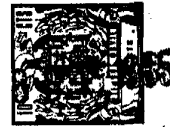
Determinados agentes dispersantes provocan una formación excesiva de incrustaciones y pueden incluso dar lugar a solidificaciones. Otros conducen a productos coloreados o térmicamente inestables.

15 Finalmente, numerosos agentes dispersantes conocidos, y éste es especialmente el caso del alcohol polivinílico, proporcionan productos de granos densos, la mayor parte de las veces esféricos y que no presentan más que una porosidad mediocre.

20 Por el contrario, se ha comprobado que la utilización de una mezcla de agentes dispersantes convenientemente escogidos permite evitar todos estos defectos y obtener, en buenas condiciones, una resina que se presenta bajo forma de granos de porosidad muy elevada.

25 El presente invento concierne a un procedimiento de polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa en presencia de un agente de puesta en suspensión y de un catalizador soluble en el monómero, para la obtención de una resina que se presenta bajo forma de granos de porosidad elevada, caracterizado por que el agente de puesta en suspen-
30

317231



sion es una mezcla constituida por alcohol polivinilico y por uno o varios productos que resultan de la condensación de un polioxialcoholenglicol sobre una poliamina.

5 Utilizado solo, cada uno estos agentes dispersantes no permite llegar al resultado deseado. Como se ha subrayado mas arriba, el alcohol polivinilico proporciona resinas en granos de porosidad insuficiente para determinadas aplicaciones.

10 Ademas, el empleo de un sistema dispersante que contenga mas del 90% en peso del condensado aminado provoca una formación de incrustaciones en el autoclave de polimerización tal que el polimero, solidificado no puede ser utilizado.

15 Generalmente, para obtener un polimero cuyos granos presenten una porosidad suficientemente elevada, se utiliza preferentemente un sistema dispersante que contiene de 10 a 50% en peso del condensado aminado. Sin embargo un sistema dispersante que contiene solo 5% de este condensado dá ya resultados interesantes.

20 El polioxialcoholenglicol que interviene en la constitución del condensado aminado puede ser escogido entre los polimeros de los glicoles alcoholenicos o sus copolimeros entre si. A titulo de ejemplos se pueden citar especialmente los polioxietilenglicoles, los polioxipropilenglicoles, los polioxibutilenglicoles, los polioxi(etilen propilen)glicoles
25 o los polioxiestirenglicoles.

El segundo constituyente del condensado aminado puede ser una poliamina cualquiera, por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina o hexametilendiamina.

30 La cantidad total de agente dispersante empleado en el procedimiento que constituye el objeto del invento no

317231



es critica. No ejerce influencia sobre la porosidad de los granos del policloruro de vinilo abtenido.

Los catalizadores de polimerización utilizados son clásicos, por ejemplo peroxidos organicos tales como el peroxido de benzoilo o el peroxido de lauroilo o un catalizador del tipo de azodiisobutironitrilo.

Gracias a su facultad de absorber rapidamente una cantidad importante de plastificante, los policloruros de vinilo obtenidos por el procedimiento del invento forman facilmente con el plastificante mezclas secas que tienen una buena aptitud para la colada y se manipulan pues facilmente.

Ademas, las mezclas resina-plastificante son muy homogeneas y proporcionan despues de su empleo productos acabados talos como peliculas exentas de defectos mayores tales como los ojos de pescado.

En los ejemplos seguidamente descritos, se expresa el grado de porosidad de los granos de polimero por el tiempo tomado por una muestra de policloruro de vinilo para absorber una dosis determinada de plastificante. Este tiempo de absorción es determinado por un método de medida empirico puesto a punto por la solicitante. Se sobreentiende que los resultados aquí dados no presentan más que un valor comparativo.

Segun este método, se introducen 100 g. de resina y 30 g. de un plastificante tal como ftalato de dioctilo en un mezclador planetario provisto de un sistema de caldeo termostatico. La mezcla es agitada a la temperatura constante de 50°C.

A intervalos regulares de un minuto, se retira una muestra de la mezcla, con la que se forma una pastilla a la que se prensa entre dos hojas de papel secante bajo una

317231



presión de 6 kg.

El tiempo de absorción es el tiempo que transcurre entre el comienzo de la operación de mezcla y el momento en que esta mezcla está seca, es decir, el momento en que ya no aparece mas ningun vestigio de plastificante sobre el
5 papel secante.

Practicamente, se considerará que una resina presenta granos de una alta porosidad, si el tiempo de absorción medido por el método antes descrito es inferior a 15
10 minutos.

Entre los ejemplos siguientes, se notará que los ejemplos 1 y 2 están dados a titulo comparativo y permiten darse cuenta facilmente del progreso técnico que representa el procedimiento que constituye el objeto del invento. Este
15 último está descrito en detalle en los ejemplos 3 y 4.

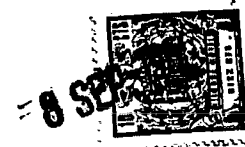
Ejemplo 1. En un autoclave de 5 litros se introducen 2800 g. de agua destilada, 5,5 g. de alcohol polivinilico de 75% de grado de hidrolisis y 4 g. de peroxido de lauroilo. Se elimina una parte del oxígeno contenido en el autoclave
20 por medio de una bomba de vacio. Se añaden 1400g. de cloruro de vinilo y se eleva la temperatura en el seno del autoclave a 50°C. el mismo tiempo que se agitan los reactivos a velocidad constante.

Despues de 10 horas de reacción, el grado de conversión del cloruro de vinilo es de aproximadamente 90%. La formación de incrustaciones en el autoclave es débil.
25

El polimero obtenido es lavado y secado en estufa ventilada a 65°C hasta un peso constante.

La resina presenta una superficie especifica de
30 aproximadamente 8000cm²/g.

317231



Por el método de medida más arriba descrito, se determina que el grado de absorción del plastificante es superior a 30 minutos.

5 Ejemplo 2: Se polimerizan 1400 g. de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, salvo que se reemplaza el alcohol polivinílico por un condensado de polioxi (etilen propilen) glicol sobre etilendiamina (Tetronic 707).

10 Después de 10 horas de reacción, el grado de conversión es solamente del 70%. La formación de incrustaciones en el autoclave es bastante importante y la resina obtenida es inutilizable.

15 Ejemplo 3: Se polimerizan 1400 g. de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero se utiliza como sistema dispersante una mezcla que comprende 5,5 g. de alcohol polivinílico de 75% de grado de hidrolisis y 1 g. de un condensado de polioxi (etilen propilen) glicol sobre etilenodiamina.

20 Después de 10 horas de reacción, el grado de conversión es de aproximadamente 90%. La formación de incrustaciones en el autoclave es débil.

La resina obtenida tiene una superficie específica de aproximadamente 13.000 cm²/g. Su tiempo de absorción del plastificante es de 6 minutos.

25 Ejemplo 4: Se polimerizan 1400 g. de cloruro de vinilo en las condiciones del ejemplo 3, pero los constituyentes del sistema dispersante son empleados en dosis respectivas de 4 y 2,5 g.

30 Después de 10 horas de reacción, el grado de conversión es de aproximadamente 90%. La formación de incrustaciones en el autoclave es débil.

317231



La resina obtenida tiene una superficie específica de aproximadamente 15000 cm²/g. Su tiempo de absorción del plastificante es de 4 minutos.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 9 de septiembre de 1964, bajo el número B 2471, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

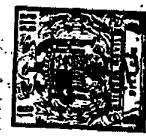
N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE AÑOS, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento de polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa en presencia de un agente de puesta en suspensión y de un catalizador soluble en el monomero para la obtención de una resina que se presenta bajo forma de granos de porosidad elevada, caracterizado porque el agente de puesta en suspensión es una mezcla constituida por alcohol polivinílico y por uno o
25 varios productos que resultan de la condensación de un polioxialcohileno-glicol sobre una poliamina.

30 2.- Un procedimiento de polimerización del cloruro de vinilo según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de puesta en suspensión es una mezcla constituida por 95-10%, preferentemente 90-50% en peso de

317231



1965

alcohol polivinílico y 5-90%, preferentemente 10-50% en peso de uno o varios productos que resultan de la condensación de un polioxialcoholenglicol sobre una poliamina.

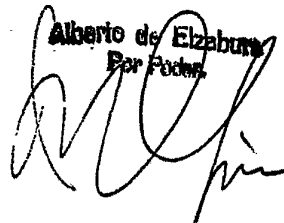
5 3.- Un procedimiento de polimerización del cloruro de vinilo.

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

La presente Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 SEP. 1965

P.A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder


REI