

327064

23



327064

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CUMBERLAND CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: 150 East 42nd Street, New York 17, New
York, ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "METODO DE COPOLIMERIZACION DE CLORURO
DE VINILO CON ETILENO O PROPILENO EN
PRESENCIA DE UN CATALIZADOR DE POLI-
MERIZACION".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 459,446 del 27-5-65.

327064



1

La presente invención se relaciona con composiciones resinosas rígidas para moldear en caliente, extrusionar, configurar térmicamente y para otras operaciones de configuración en caliente, cuyas composiciones poseen unas perfeccionadas propiedades físicas y unas mejoradas características de tratamiento, relacionándose más particularmente la invención con un método de preparación de polímeros que comprenden cloruro de vinilo y etileno o propileno, para proporcionar tales composiciones resinosas rígidas.

5

10

En la solicitud española número 316.610, depositada el 18 de agosto de 1965, se describen composiciones resinosas rígidas basadas en polímeros que comprenden cloruro de vinilo y etileno, es decir polímeros producidos mediante la polimerización de cloruro de vinilo en presencia de etileno, y

15

en la solicitud española número 316.612, depositada el 18 de agosto de 1965, se describen composiciones resinosas rígidas basadas en polímeros que comprenden cloruro de vinilo y propileno. Los polímeros anteriormente mencionados, a los que por conveniencia, se hará referencia por copolímeros de --

20

cloruro de vinilo-etileno y copolímeros de cloruro de vinilo-propileno, respectivamente, se caracterizan por una combinación específica de contenido en etileno o propileno, viscosidad intrínseca y características de flujo en estado fundido; estos copolímeros se describen en las solicitudes antes mencionadas como adecuadamente preparados mediante técnicas de polimerización utilizando catalizadores de radicales libres y en algunos casos catalizadores del tipo de reducción-oxidación o componentes catalizadores de reducción-oxidación.

25

30

Sería deseable proporcionar un procedimiento de -- polimerización del carácter indicado para la producción de



327064

23

1
5
10
15
20
25
30

copolímeros de cloruro de vinilo-etileno y de copolímeros de cloruro de vinilo-propileno, que permite un cambio favorable en los valores de flujo en estado fundido de los copolímeros en relación con sus valores de viscosidad intrínseca y contenido olefínico.

De acuerdo con esta invención, se preparan materiales polímeros a partir de cloruro de vinilo y olefinas tales como etileno y propileno mediante un procedimiento que implica una operación de polimerización en dos etapas o fases, controlada por la temperatura. En general, la mezcla monómera de cloruro de vinilo y olefinas se polimeriza a una temperatura inicial de polimerización controlada y después de la polimerización a esta temperatura inicial, se incrementa la temperatura del sistema de polimerización a una segunda temperatura, efectuándose luego una adicional polimerización a esta segunda temperatura, que se mantiene a un valor superior al de la temperatura inicial de polimerización.

El procedimiento de polimerización en dos fases o etapas de esta invención permite la preparación de materiales polímeros, por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilo-etileno y copolímeros de cloruro de vinilo-propileno, que muestran una marcada mejora respecto a materiales polímeros de composición y viscosidad intrínseca similares, producidos mediante un procedimiento de fase única. No sólo es esto de por sí un aspecto importante del procedimiento de la invención, sino que además puede conseguirse con un simultáneo incremento en el rendimiento, comparado con la preparación de productos polímeros de composición y viscosidad intrínseca similares mediante el procedimiento de polimerización convencional en una sola fase o etapa, usando el mismo tiem-



327064

1

po, la misma temperatura inicial e igual catalizador.

5

Otra ventaja de este método consiste en que los citados resultados se obtienen al tiempo que se mantienen de modo sustancialmente completo las demás propiedades deseables de los copolímeros, tales como su estabilidad térmica.

Los citados aspectos y ventajas se ilustran con los datos comparativos expuestos en las siguientes tablas.

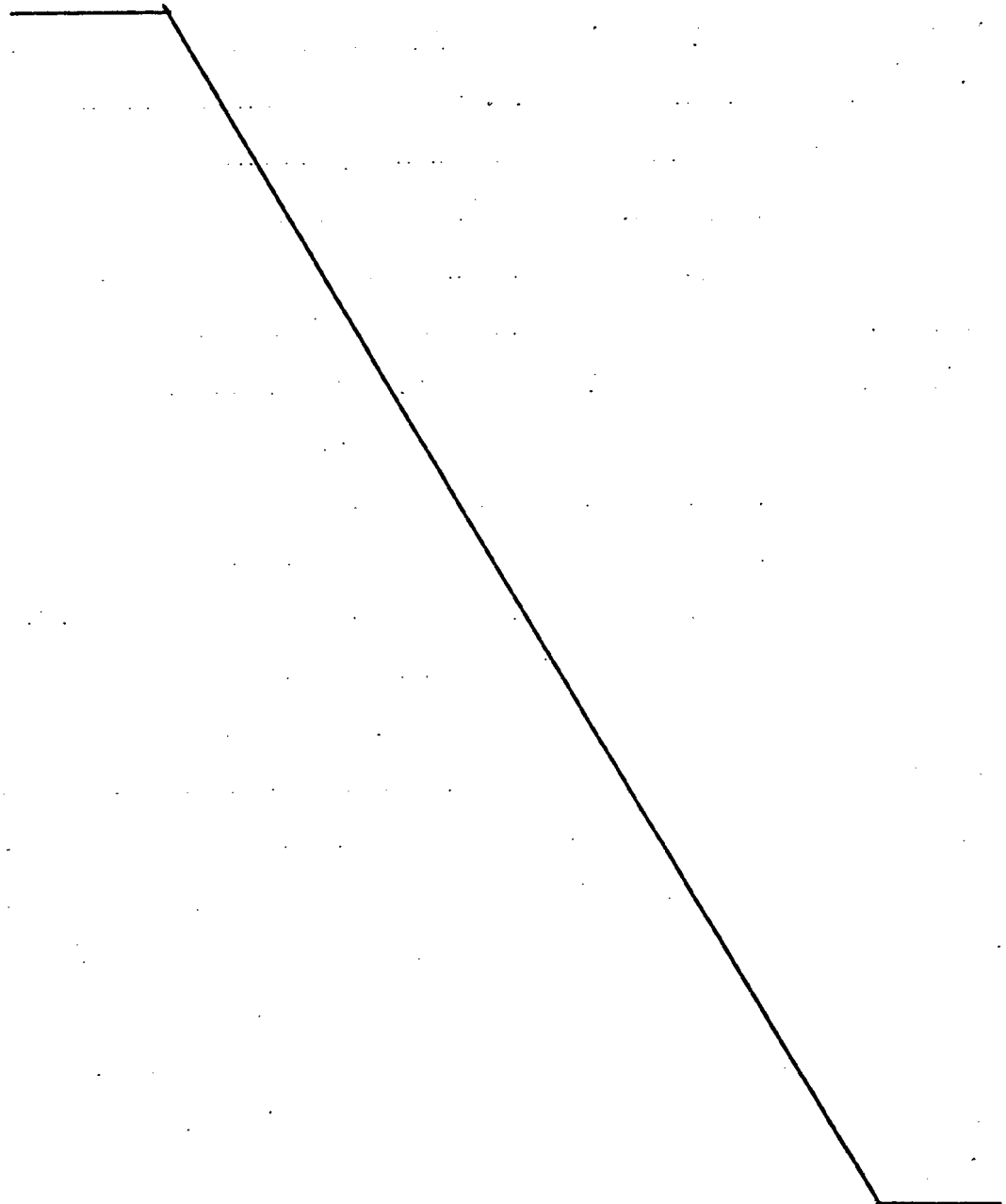
10

15

20

25

30





- 7 -

327064

- Tabla 7 -

COPOLIMÉROS CLORURO DE VINILO-ETILENO - DATOS SOBRE EL PROCEDIMIENTO

Ejemplo número	Tipo vinilo	Monómeros cargados (partes en peso) Cloruro de vinilo	Etieno	Temperatura inicial de polimerización, °C	Período de cial de polimerización (horas)	Temperatura inicial de polimerización, °C	Temperatura segunda fase polimerización, °C	Período segunda fase polimerización (horas)	Porcentaje rendimiento	Producto copolímero (porcentaje en peso) Cloruro de vinilo	Etieno
11	2-fase	90	10	40	15,0	60	7,5	100	97,7	2,3	
12	1-fase	95	5	55	20,0	-	-	90	96,0	4,0	
13	2-fase	85	15	50	6,0	65	16	89	96,8	3,2	
14	1-fase	90	10	50	21,0	-	-	55	97,0	3,0	

- Tabla 8 -

COPOLIMÉROS CLORURO DE VINILO-ETILENO - DATOS SOBRE EL PRODUCTO

Ejemplo número	Gravedad específica	Viscosidad intrínseca	Flujo masa fundida (dg.Min.)	Tf °C	Td °C	Estabilidad térmica
11	1,386	1,16	0,16	68,0	76,2	35
12	-	1,1	0,03	69,0	76,0	Aproximadamente 35
13	1,378	0,92	2,9	Aproximadamente 68	Aproximadamente 75	35
14	-	0,98	0,3	73,0	80	Aproximadamente 35

1

5

10

15

20

25

30



327064

- Tabla 1 -

COPOLIMÉROS DE CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS DEL PROCEDIMIENTO

Ejemplo número	Tipo	Monómeros cargados (partes en peso) Cloruro de vinilo	Temperatura inicial de polimerización, °C	Período inicial de merización (horas)	Temperatura segunda fase polimerización, °C	Período de polimerización (horas)	Período segunda fase polimerización (horas)	Porcentaje de polimerización (horas)	Porcentaje de polimerización (horas)	Producto copolímero (porcentaje en peso) Cloruro de vinilo	Propileno
1	2-fase	90	45	10,0	65	10,5	78	96,4	3,6		
2	1-fase	90	45	22	-	-	59	96,7	3,3		
3	2-fase	90	50	18,0	70	4	78	96,3	3,7		

10

- Tabla 2 -

COPOLIMÉROS DE CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PRODUCTO

Ejemplo número	Gravedad específica	Viscosidad intrínseca	Flujo masa fundida (dg/min.)	Tf °C	T4 °C	Estabilidad térmica
1	1,374	0,64	25,7	70,3	76,9	35
2	1,375	0,63	13,1	72,0	77,0	40
3	1,376	0,63	23,2	70,7	76,7	45

15

- Tabla 3 -

COPOLIMÉROS CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PROCEDIMIENTO

Ejemplo número	Tipo	Monómeros cargados (partes en peso) Cloruro de vinilo	Temperatura inicial de polimerización, °C	Período inicial de merización (horas)	Temperatura segunda fase polimerización, °C	Período de polimerización (horas)	Período segunda fase polimerización (horas)	Porcentaje de polimerización (horas)	Porcentaje de polimerización (horas)	Producto copolímero (porcentaje en peso) Cloruro de vinilo	Propileno
4	2-fase	85	40	12,5	60	10,0	86	95,5	4,5		
5	2-fase	85	40	15,0	60	7,5	73	95,0	5,0		
6	1-fase	85	48	22	-	-	52	95,5	4,5		

20

25

30



327064

- Tabla 4 -

COPOLIMEROS CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PRODUCTO

Ejemplo número	Gravedad específica	Viscosidad intrínseca	Flujo masa fundida (dg/min.)	Tf °C	T4 °C	Estabilidad térmica
4	1,365	0,62	95,0	67,5	74,7	40
5	1,363	0,58	91,6	67,7	74,2	40
6	1,366	0,64	40,2	62,5	68,8	45

- Tabla 5 -

COPOLIMEROS CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PROCEDIMIENTO

Ejemplo número	Tipo	Monómeros carga- dos (partes en peso)	Temperatura inicial de polimeriza- ción, °C	Período ini- cial de poli- merización (horas)	Temperatura segunda fase polimeriza- ción, °C	Período se- gunda fase polimeriza- ción (horas)	Porcentaje renamien- to	Producto copolí- mero (porcentaje en peso)
7	2-fase	90	45	18,0	65	4,5	95	96,4
8	2-fase	90	40	18,0	70	4,5	87	96,4
9	2-fase	90	45	20,0	70	2,5	77	97,0

- Tabla 6 -

COPOLIMEROS CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PRODUCTO

Ejemplo número	Gravedad específica	Viscosidad intrínseca	flujo de masa fundida (dg/min.)	Tf °C	T4 °C	Estabilidad Térmica
7	1,376	0,75	9,0	72,0	78,2	35
8	1,378	0,75	5,4	72,1	78,0	35
9	1,376	0,76	8,9	70,0	76,9	40
10 e	1,377	0,75	4,0	-	-	-

e Este producto se preparó mediante polimerización a temperatura comparable en una sola fase de 45°C aproximadamente, obteniéndose el producto en un rendimiento inferior al 75%.

327064

23



1

Los anteriores ejemplos se ofrecen a efectos ilustrativos solamente y no son en modo alguno limitativos de la invención, que se describirá seguidamente en relación con otras versiones y con detalle más específico.

5

La primera fase del procedimiento de polimerización de etapas o fases múltiples puede efectuarse generalmente a una temperatura inicial de polimerización del orden de 30 a 50°C aproximadamente y la segunda fase de la polimerización puede realizarse generalmente a una temperatura del orden de 50 a 75°C aproximadamente. Es preferible que la temperatura de polimerización de la segunda fase sea por lo menos 8°C aproximadamente superior a la temperatura de polimerización de la primera fase o temperatura inicial. Más preferiblemente, el incremento de temperatura en la segunda fase sobre la primera deberá ser del orden de 13 a 30°C -- aproximadamente.

10

15

20

25

30

En general, el procedimiento de polimerización en dos fases de esta invención se efectúa a la temperatura de polimerización de la primera fase durante un período de polimerización inicial de 5 a 20 horas aproximadamente y la polimerización de la segunda fase se realiza a la segunda temperatura de polimerización durante un período de polimerización de 1 a 20 horas aproximadamente. Aunque puede obtenerse una mejora cuando el tiempo de polimerización de la segunda fase están solo de 1/20 del tiempo de polimerización global, para conseguir las notables mejoras obtenibles de acuerdo con esta invención, el tiempo de polimerización de la segunda fase es preferiblemente por lo menos 1/4 del tiempo de polimerización global, pero no deberá exceder del triple aproximadamente del tiempo de polimerización de la



327064

23

1 primera fase. Más preferiblemente, la relación entre el --
período de polimerización de la segunda fase y el período de
polimerización de la primera fase deberá ser del orden de
1:2 a 1,5:1 aproximadamente.

5 El nuevo y perfeccionado procedimiento de esta in-
vención es aplicable a la preparación de materiales polí--
meros de cloruro de vinilo consistentes principalmente en
unidades de cloruro de vinilo y que contengan hasta un 20%
aproximadamente en peso de una o más unidades adicionales
10 de material monómero. Los otros materiales monómeros a poli-
merizar con cloruro de vinilo son adecuadamente etileno y
propileno. El procedimiento de esta invención es especial-
mente aplicable a la preparación de copolímeros de cloruro
de vinilo-etileno y copolímeros de cloruro de vinilo-propi-
15 leno. Los materiales copolímeros de cloruro de vinilo que
contiene del 85 al 99,5% en peso aproximadamente de unida-
des de cloruro de vinilo y del 0,5 al 15% en peso aproxima-
damente de unidades etilénicas, y del 90 al 99,5% en peso
aproximadamente de unidades de cloruro de vinilo y del 0,5
20 al 10% aproximadamente en peso de unidades de propileno, se
preparan de modo especialmente ventajoso utilizando los pro-
cedimientos de esta invención.

25 Mediante el procedimiento de esta invención, pueden
producirse eficazmente copolímeros de cloruro de vinilo-
etileno y de cloruro de vinilo-propileno, sin el uso de pre-
siones o temperaturas elevadas, pudiéndose realizar así en
equipo de polimerización convencional relativamente económi-
co. La patente canadiense número 674.172, del 12 de noviem-
bre de 1963, describía un procedimiento de producción de -
30 copolímeros de cloruro de vinilo-etileno que contenían una

327064²³



1 proporción muy pequeña de etileno, por ejemplo un máximo in-
ferior al 5%, pero el procedimiento de la patente canadiense
se caracteriza por el uso de unas presiones extremadamente
5 elevadas, por ejemplo de 20.000 libras por pulgada cuadrada
(1.406,10 kg/cm²), por lo menos, de manera que se requiere
un equipo muy especial y costoso para llevar a cabo tal pro-
cedimiento. Yo he descubierto que, sorprendentemente, los co-
polímeros del carácter indicado pueden producirse a la pre-
sión relativamente baja de 100 a 1000 libras por pulgada
10 cuadrada (7,031 a 70,31 kg/cm²) y no es necesario elevar la
temperatura de polimerización.

 El procedimiento en dos etapas para la preparación
de materiales polímeros de cloruro de vinilo es aplicable a
las conocidas técnicas de polimerización que usan cataliza-
15 dores de radicales libres o iniciadores de radicales libres.
Estas técnicas de polimerización del arte anterior incluyen
técnicas de polimerización por suspensión, emulsión, solu-
ción y polimerización en masa o a granel. Sin embargo, se
ha observado que las técnicas de polimerización en suspen-
20 sión son especialmente ventajosas para preparar polímeros
de cloruro de vinilo utilizando el perfeccionado procedi-
miento en dos etapas de esta invención.

 Las técnicas de suspensión o polimerización de per-
las implican la copolimerización de la mezcla monómera en
25 un sistema acuoso con agitación continua del sistema de po-
limerización. Generalmente, estas técnicas implican la in-
troducción de las cantidades deseadas de monómeros a copoli-
merizar en un adecuado recipiente de reacción o de polimeri-
zación que contenga suficiente agua para proporcionar unas
30 adecuadas condiciones de polimerización en suspensión. La

327064²³



1 cantidad de agua empleada puede variarse para acomodarse a
los diversos componentes del sistema de la suspensión y man
tener el producto copolímero en suspensión durante la poli
5 merización. Ordinariamente, la relación en peso entre el
agua y la cantidad total de monómeros cargados es del orden
de 2:1 hasta 4:1 aproximadamente o mayor aún. Generalmente,
se utiliza un autoclave o recipiente de polimerización a -
presión y la copolimerización tiene por resultado unas pre
10 siones en el sistema de polimerización de hasta 100 libras
por pulgada cuadrada ($7,031 \text{ kg/cm}^2$) aproximadamente.

En la práctica de los procedimientos de polimeriza
ción, el sistema de la suspensión acuosa se prepara primera
mente en el recipiente de reacción o en cualquier otro reci
piente adecuado y luego se añade al recipiente de la reacción.
15 Este sistema acuoso contiene la cantidad deseada de agua -
respecto a la cantidad total de monómeros a cargar durante
la polimerización, conteniendo también una pequeña cantidad
de agente suspensor normalmente usado en las técnicas de -
polimerización en suspensión. El sistema de la suspensión
20 acuosa puede contener también una pequeña cantidad de un
agente humectante y contener igualmente una pequeña canti
dad de un material neutralizador alcalino para mantener el
pH del sistema de la polimerización en el valor deseado du
rante la reacción de polimerización. Al sistema acuoso con
25 tenido en el recipiente de la polimerización se añade la
cantidad deseada de catalizador o iniciador de la polimeri
zación. Luego se cierra o sella el recipiente y se comprueba
la presión o se ensaya con nitrógeno. Seguidamente se purga
el recipiente de polimerización primero con nitrógeno y -
30 luego con cloruro de vinilo. Mientras se agita el sistema



327064

1 de la reacción se carga la mezcla monómera, consistente en
las cantidades deseadas de cloruro de vinilo y etileno o
cloruro de vinilo y propileno, en el recipiente de polimeri-
5 zación. Los monómeros pueden introducirse en el recipiente
de reacción separadamente o como mezcla. Se continúa la agi-
tación del sistema acuoso a todo lo largo de los períodos
de polimerización. Luego se calienta el sistema de reacción
de polimerización a la temperatura de polimerización ini-
10 cial o temperatura de la primera fase, manteniéndose el sis-
tema a esta temperatura inicial durante un período determi-
nado de tiempo. Al final del período de polimerización de
la primera etapa, se incrementa la temperatura del sistema
de polimerización a la temperatura de polimerización de la
15 segunda etapa. El sistema de polimerización se mantiene a
esta segunda temperatura durante un período determinado. Al
final de la polimerización de la segunda etapa se ventila
el recipiente de polimerización y se interrumpe la agita-
ción, retirándose y filtrándose el contenido del recipiente
para recuperar el producto copolímero. Este es sometido -
20 luego a operaciones convencionales de lavado y secado.

Uno o más de los monómeros puede añadirse en incre-
mentos durante la polimerización, en lugar de añadirse por
completo de una vez. Es generalmente deseable que haya siem-
pre presente monómero de cloruro de vinilo libre en el sis-
25 tema de polimerización durante el tiempo en que se efectúa
esta última.

Los agentes suspensores empleados en la preparación
del sistema de suspensión acuosa son los convencionalmente
utilizados para la polimerización en suspensión de cloruro
30 de vinilo. Por ejemplo, incluyen alcohol polivinilo parcial



327064

1 mente acetilado, celulosa metélica, celulosa hidroxietélica,
gelatina y lauril-súlfato sódico o magnésico. Particularmente
te ventajosas son las celulosas metélicas, las celulosas
hidroxietélicas y los alcoholes polivinilos parcialmente
5 acetilados. Cuando se emplea un alcohol polivinilo como -
agente suspensor, es preferible utilizar un alcohol polivi-
nilo parcialmente acetilado o un alcohol polivinilo parcial
mente hidrolizado que posea un grado de hidrolisis del 86%
aproximadamente. Estos alcoholes polivinilos parcialmente
10 acetilados deberán ser también del tipo de viscosidad media,
es decir que una solución acuosa al 4% del alcohol polivi-
nilo a 20°C deberá tener una viscosidad de 30 a 50 centi-
poises aproximadamente.

15 La cantidad de agente suspensor utilizada en el siste
ma acuoso puede variar dentro de amplios límites, pero
muy adecuadamente la cantidad usada será del 0,01 al 0,5%
en peso aproximadamente del peso total de los monómeros a
cargar en el sistema de polimerización acuoso, usándose -
preferiblemente del 0,02 al 0,2% aproximadamente en peso.

20 En las técnicas de copolimerización de esta inven-
ción se usan catalizadores o iniciadores de polimerización
de radicales libres incluyendo generalmente a los iniciado-
res de polimerización de radicales libres solubles en acei-
tes, como peróxidos orgánicos y compuestos azo. Por ejemplo
25 el peróxido de lauroilo, pivalato peroxílico butílico ter-
ciario; peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de ben-
zoilo, peróxido de capriloilo, peroxidicarbonato de diiso-
propilo, alfa, alfa' -azodiisobutironitrilo y compuestos azo
similares, tales como los expuestos y explicados en la -
30 patente estadounidense número 2.471.959, de Hunt. También



327064

1
5
10
15
20
25
30

es útil la combinación de un promotor soluble en agua, tal como bisulfito sódico, con un catalizador de radicales libres soluble en aceite. La cantidad de catalizador de polimerización usada puede variar dentro de amplios límites, pero generalmente se obtiene los mejores resultados usando una cantidad de catalizador que sea del orden del 0,01 al 2% en peso aproximadamente, basado en el peso total de los monómeros cargados; preferiblemente, la cantidad de catalizador empleada será del 0,05 al 0,5% en peso aproximadamente, de la mezcla monómera total.

El sistema de polimerización en suspensión puede incluir también un agente de acción superficial o agente humectante en una proporción del 0,001 al 1% aproximadamente, por peso de la mezcla monómera total, usándose preferiblemente del 0,005 al 0,5% en peso, aproximadamente. En general, el agente humectante se añade al sistema acuoso como solución en agua. Puede utilizarse cualquiera de los agentes humectantes bien conocidos y convencionales, empleados en técnicas de polimerización en suspensión acuosa para cloruro de vinilo; un agente humectante preferido es el di-octil-sulfosuccinato sódico, vendido comercialmente como "Aerosol-OT".

Como queda indicado, el sistema de la suspensión acuosa puede incluir también un agente neutralizador alcalino para mantener el pH del sistema al valor deseado durante la copolimerización. Generalmente, puede emplearse como neutralizador cualquier material alcalino que sea compatible con los otros materiales del sistema de la suspensión. El bicarbonato amónico y el bicarbonato sódico son neutralizadores preferidos debido a su excelente compatibilidad con los componentes del sistema y por su bajo costo; sin embargo,

327064

23



1
5
10
15
20
25
30

pueden usarse también otros agentes neutralizadores tales como el fosfato disódico, el acetato sódico y compuestos similares. Cuando se desean unas superiores propiedades eléctricas en el producto copolímero, es preferible usar un neutralizador no metálico, tal como bicarbonato amónico. La cantidad de neutralizador a emplear variará según el deseado pH a mantener en el sistema de la suspensión. En muchos casos, la cantidad de neutralizador empleada es del orden del 0,1 al 0,5% en peso, aproximadamente, basado en el peso total de los monómeros cargados.

La relación entre el peso de monómero de cloruro de vinilo cargado y el monómero de etileno o de propileno cargado variará dependiendo de las deseadas características en el copolímero. Como se indica anteriormente, se preparan ventajosamente, utilizando los procedimientos perfeccionados de esta invención, copolímeros de cloruro de vinilo que contiene del 85 al 99,5% en peso, aproximadamente, de unidades de cloruro de vinilo y del 0,5 al 15% aproximadamente en peso de etileno o del 0,5 al 10% en peso de unidades de propileno. En general, las características del producto copolímero o la cantidad de etileno o propileno en el producto copolímero de cloruro de vinilo se controla o depende de la relación entre los monómeros presentes en la mezcla monómera cargada en el sistema de polimerización. Generalmente, debido a las diferencias de reactividad entre los monómeros el porcentaje en peso de cloruro de vinilo en el producto copolímero terminado será superior al porcentaje en peso del cloruro de vinilo en la mezcla monómera cargada. Por consiguiente, generalmente es necesario disponer en la mezcla monómera cargada una cantidad de etileno o propileno supe-

327064



1
5
10
15
20
25
30

rior a la cantidad deseada en el copolímero terminado. Generalmente, la cantidad de etileno o propileno en la mezcla monómera cargada será tal que el etileno o propileno se encuentre presente en una proporción del 100% aproximadamente, por lo menos, sobre la cantidad de etileno o propileno requerida para producir la deseada composición del producto copolímero.

Como se indica anteriormente, las técnicas de polimerización en solución, emulsión y a granel pueden emplearse también en los procedimientos y métodos de esta invención para preparar copolímeros de cloruro de vinilo-etileno y de cloruro de vinilo-propileno. Es preferible preparar el copolímero de cloruro de vinilo mediante las técnicas de suspensión o polimerización de perlas anteriormente descritas.

Los siguientes ejemplos, son ilustrativos de los - nuevo conceptos, procedimientos y técnicas de esta invención y con ellos no se pretende limitar el ámbito de la invención. En los ejemplos, todas las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

En los siguientes ejemplos, como en los 1 a 14, las cifras de porcentajes de rendimiento se basan en la cantidad de monómero de cloruro de vinilo cargada en el sistema de copolimerización y la cantidad de cloruro de vinilo presente en el producto copolímero. El contenido en cloruro de vinilo del copolímero producto se determinó mediante análisis con cloro, utilizando la fusión de sodio en una Bomba Parr, seguido de titulación electrométrica. El contenido en etileno o propileno de los copolímeros productos se calculó a partir de los valores obtenidos para el cloruro de vinilo. Se utilizaron técnicas de medición standard para determinar la



327064

1 cantidad de cloruro de vinilo o etileno o propileno en la
mezcla monómera total cargada. Los valores sobre viscosidad
intrínseca se indican en decilitros por gramo (dl/g) y se
obtuvieron de la manera convencional mediante medición de
5 los valores de viscosidad reducida de varias soluciones di-
luídas del producto copolímero en ciclohexanona a una tem-
peratura de 25°C. Un procedimiento típico se describe en
ASTM, D1243-60, Método A. En la evaluación de otras propie-
dades de los copolímeros se mezclaron los productos copolí-
10 meros con un estabilizador mercáptido de estaño orgánico
(Advastab T-360) para proporcionar una composición de moldeo
conteniendo tres partes en peso de estabilizador por 100
partes en peso de copolímero. Esta composición de moldeo se
utilizó para preparar muestras moldeadas para los diversos
15 ensayos.

Por ejemplo, los valores sobre gravedad específica
se obtuvieron mediante medición de la composición moldeada
usando el método ASTM D792-60T. La estabilidad térmica de
las muestras moldeadas se determinó colocando la muestra en
20 un horno de aire mantenido a 400°F (204,44°C) y anotando el
tiempo en minutos requerido para que la muestra se torne
negra. El cambio a un color negro ocurre de modo relativa-
mente brusco, no habiendo un apreciable tiempo de transición
en los cambios de color de la muestra antes de que se torne
25 negra. Los valores de flujo de masa fundida se determinaron
por medio de ASTM, D1238-57T, Condición F. El módulo aparen-
te de elasticidad se determinó por medio de ASTM, D1043-61T,
y los resultados se expresan como T_f y T_4 en grados centí-
grados, donde T_f es la temperatura a la que el módulo de
30 elasticidad de la muestra moldeada es de 135.000 lpc (9491



327064

1 kg/cm²) y T₄ es la temperatura a que el módulo de elasticidad
de la muestra moldeada es de 10.000 lpc (703 kg/cm²). Como
es sabido en el arte, los valores de T_f corresponden aproxi-
madamente a las temperaturas de distorsión por calor de la
5 muestra.

- Ejemplo 15 -

Se preparó un sistema en suspensión acuosa añadiendo
0,6 parte en peso de celulosa metílica (Methocel 90HG, 100
cps) a 1200 partes en peso de agua a 80°C, con agitación.
10 La resultante suspensión fue continuamente agitada y enfria-
da a temperatura ambiente y se añadieron 15 partes en peso
de di-octil-sulfosuccinato sódico (solución acuosa al 0,75%
de Aerosol-0t). Luego se cargó el sistema en suspensión acuosa
en un autoclave de acero inoxidable provisto de camisa y de
15 agitador con hélice de una sola pala. Se añadieron al reci-
piente de reacción 1,5 partes de pivalato peroxílico butíli-
co terciario. El recipiente de reacción fue cerrado herméti-
camente y sometido a ensayo a presión, cargándose con nitró-
geno y cloruro de vinilo. Se añadieron 360 partes en peso de
20 cloruro de vinilo y 96 partes en peso de propileno al reci-
piente de reacción. El sistema de copolimerización fue luego
calentado a una temperatura de reacción inicial de 45°C y
mantenido a la temperatura de reacción inicial durante 13,5
horas. Al final del período de 13,5 horas el sistema de co-
25 polimerización fue calentado a una temperatura de segunda
fase o etapa de 50°C y mantenido a esta temperatura durante
8,5 horas. Luego se ventiló el recipiente de reacción y se
recuperó el producto copolímero del sistema de reacción me-
diante filtración. El producto copolímero fue lavado y se-
30 cado y se obtuvieron 320 partes en peso de producto copolí-
mero. El copolímero poseía un contenido en cloro del 55%,

327064

23



1 correspondiente a un contenido en cloruro de vinilo del 96,9%
y al 3,1% en peso de propileno. El rendimiento fue del 85%
y la gravedad específica del copolímero era de 1,362. La vis-
cosidad intrínseca del copolímero era de 0,59.

5 Muestras moldeadas del copolímero, conteniendo 3 par-
tes de estabilizador por 100 partes de copolímero, tenían un
valor de flujo en estado fundido de 79,5°C por minuto; el va-
lor T_f era de 68,5°C y el valor T_4 era de 74,9°C. La estabi-
lidad térmica fue de 40 minutos.

10 - Ejemplo 16 -

Utilizando procedimientos similares a los empleados
en el ejemplo 15, se preparó un copolímero de cloruro de -
vinilo-etileno. El sistema de reacción consistió en 1200 par-
tes de agua, 0,6 parte de celulosa metílica, 15 partes de di-
15 octil-sulfosuccinato sódico, 360 partes de cloruro de vinilo,
36 partes de etileno y 1,5 partes de peroxi-pivalato butílico
terciario. La temperatura inicial de polimerización se man-
tuvo a 40°C durante 15 horas y la temperatura de polimeriza-
ción de la segunda fase se mantuvo a 60°C durante 7,5 horas.
20 Se obtuvieron 350 partes en peso de producto copolímero, co-
rrespondientes a una rendimiento del 100%. El copolímero con-
tenía un 97,7% en peso de cloruro de vinilo y un 2,3% en peso
de etileno. La viscosidad intrínseca era de 1,16 y la grave-
dad específica de 1,386. El valor de flujo en estado fundido
25 fue de 0,16 y el T_f fue de 68°C, mientras que el T_4 fue de
76,2°C. La estabilidad térmica fue de 35 minutos.

Utilizando los procedimientos descritos en el ejem-
plo 15, se preparó una serie de copolímeros de cloruro de
vinilo-propileno. En las siguientes tablas 9 y 10 se resume
30 una descripción de estas operaciones y las características

327064

23



1

del copolímero producidas por tales operaciones. Todas éstas se realizaron usando el procedimiento de polimerización en dos fases, a excepción del ejemplo 23, que consistió en una copolimerización en fase única realizada a temperatura cons
5 tante. Esta operación a una sola temperatura se realizó a efectos comparativos.

5

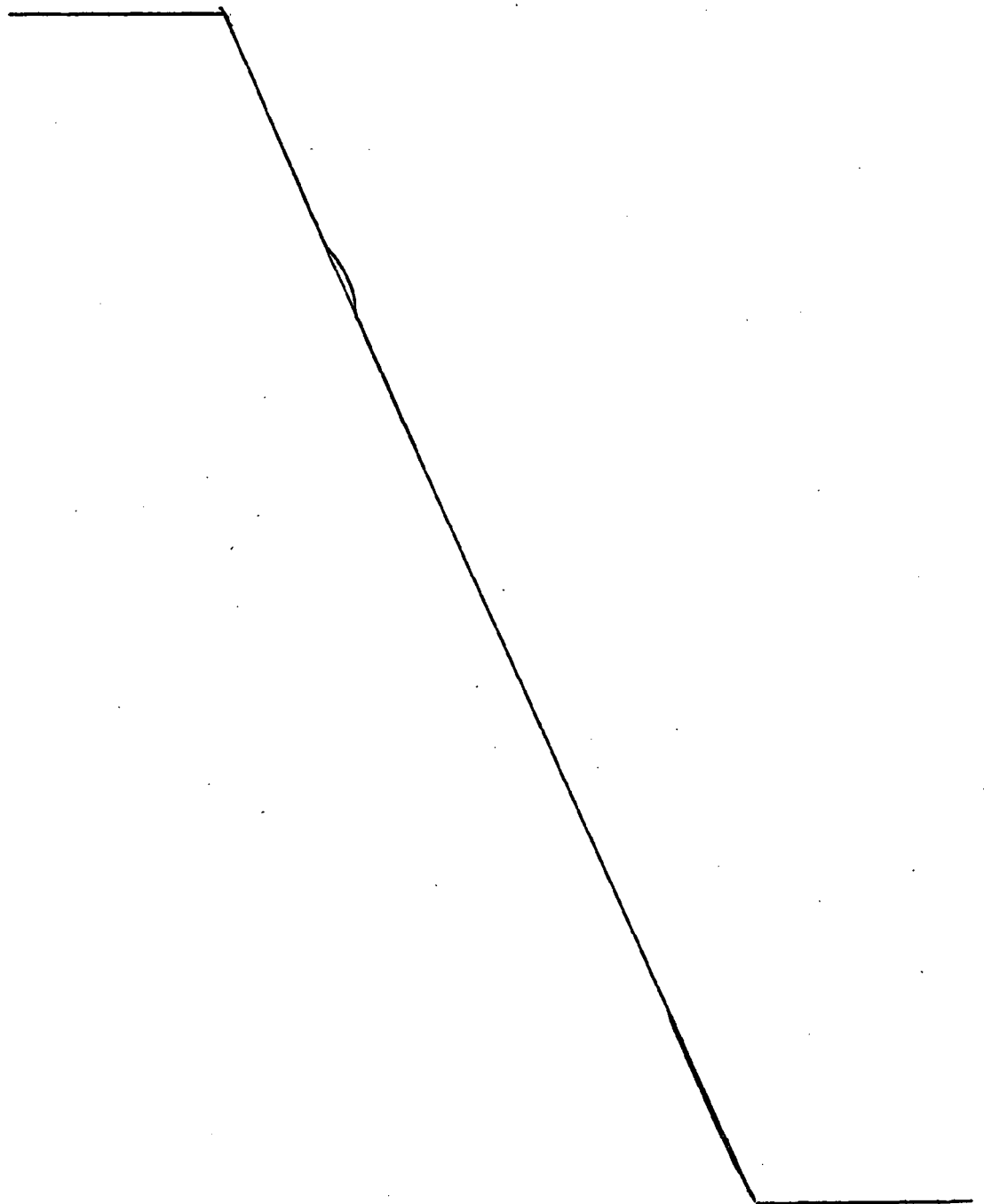
10

15

20

25

30





2

327064

- 23 -

- Tabla 11 -

CLORURO DE VINILO/ETILENO - DATOS SOBRE EL PROCEDIMIENTO

Ejemplo número	Monómeros cargados (partes en peso) Cloruro de vinilo	Etileno	Temperatura inicial de polimerización, °C	Período inicial de polimerización (horas)	Temperatura segunda fase polimerización, °C	Período segunda fase polimerización, (horas)	Porcentaje de rendimiento	Producto copolímero (porcentaje en peso) Cloruro de vinilo	Etileno
24	90	10	40	20,0	55	2,5	79,5	96,5	3,5
25	90	10	40	20,0	60	2,5	79,0	96,6	3,4
26	90	10	45	6,0	60	16,0	94,0	97,7	2,3
27	90	10	47	6,0	69	16,0	97,0	97,0	3,0
28	85	15	45	6,0	60	16,0	84,0	97,0	3,0
29	85	15	40	6,0	60	16,0	77,0	96,7	3,3

- Tabla 12 -

COPOLIMERO CLORURO DE VINILO/ETILENO - DATOS SOBRE EL PRODUCTO

Ejemplo número	Gravedad específica	Viscosidad intrínseca	Flujo masa fundida (dg/min.)	Tf °C	Td °C	Estabilizada térmica
24	1,378	1,03	0,13	71,7	77,8	45
25	1,387	1,19	0,19	68,0	75,8	35
26	1,387	0,87	1,2	69,0	74,9	35
27	1,387	0,90	1,7	67,7	73,9	30
28	1,377	0,84	2,9	61,6	69,2	30
29	1,375	0,81	5,4	60,0	68,0	25

1

5

10

15

20

25

30



327064

- Tabla 9 -

COPOLIMÉROS DE CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PROCEDIMIENTO

Ejemplo número	Monómeros cargados (partes en peso) Cloruro de vinilo	Temperatura inicial de polimerización, °C	Período inicial de polimerización (horas)	Temperatura segunda fase polimerización, °C	Período segunda fase polimerización, (horas)	Porcentaje de polimerización, %	Producto copolímero (porcentaje en peso) Cloruro de vinilo
17	90	40	20,0	70	2,5	86	95,8
18	90	40	21,0	70	5,1	82	96,2
19	90	45	10,0	70	12,5	95	95,6
20	90	50	15,0	65	7,5	100	96,2
21	90	50	10,0	70	12,5	77	96,0
22	85	45	12,0	60	8,5	71	96,9
23	90	43	21	-	-	62	95,2

- Tabla 10 -

COPOLIMERO CLORURO DE VINILO-PROPILENO - DATOS SOBRE EL PRODUCTO

Ejemplo número	Gravedad específica	Viscosidad intrínseca	Flujo masa fundida (dg/min.)	Tf °C	T4 °C	Estabilidad térmica
17	1,378	0,76	7,8	71,8	78,0	30
18	1,377	0,82	2,9	72,2	77,9	40
19	1,379	0,68	15,2	70,6	76,9	35
20	1,374	0,67	29,8	66,8	76,1	45
21	1,374	0,59	36,3	69,7	75,3	45
22	1,366	0,60	88,0	68,5	74,2	40
23	1,377	0,83	1,5	74,8	80,4	40

1

5

10

15

20

25

30

23



327064

1

Utilizando los procedimientos descritos en el ejemplo 15, se preparó una serie de copolímeros de cloruro de vinilo-etileno. En las siguientes tablas 11 y 12 se resume una descripción de estas operaciones y las características del copolimero producidas por tales operaciones. Todas éstas se efectuaron usando el procedimiento de polimerización en dos fases o etapas.

5

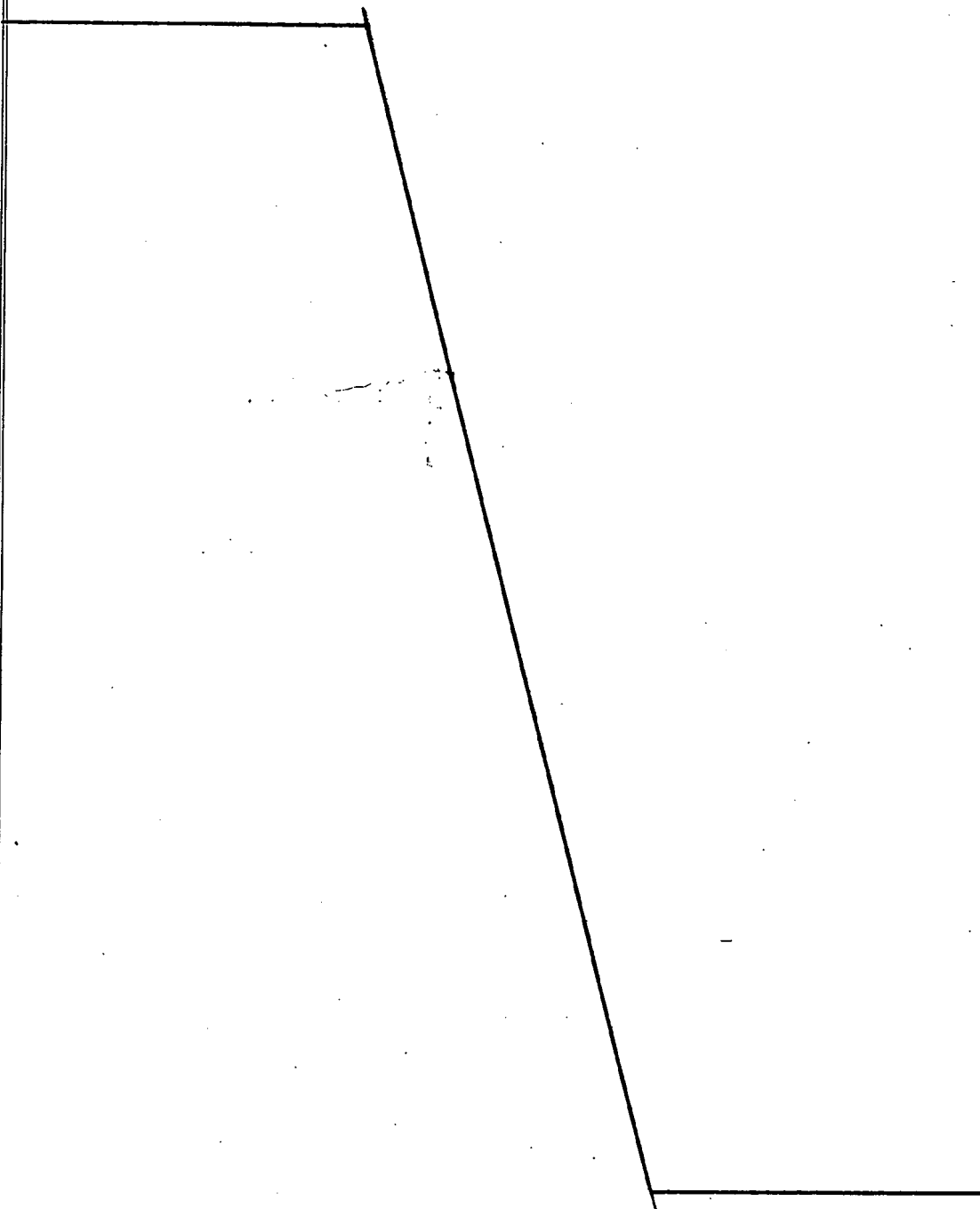
10

15

20

25

30



327064

23



1
5
10
15
20
25
30

Como se describe en las solicitudes copendientes -
números 390.416 y 422.619, los copolímeros de cloruro de -
vinilo-etileno y de cloruro de vinilo-propileno son útiles
en la preparación de combinaciones resinosas rígidas median
te combinación de los mismos con adecuados estabilizadores
y lubricantes, pudiéndose componer también con rellenos, resinas,
pigmentos y aditivos resinoso. Los copolímeros producibles
mediante el procedimiento de esta invención son análogamen-
te útiles. Se usan adecuadamente agentes componedores con-
vencionales de un tipo bien conocido en el arte de los polí-
meros y particularmente en relación con resinas vinilas. Por
ejemplo, adecuados estabilizadores incluyen al bien conoci-
do tioglicolato alquílico de estaño (Thermolite 31), dilau-
rato di-octílico de estaño, carbonato básico de plomo, fena-
tos metálicos, tales como de zinc, plomo o estaño, y n-nonil-
fenato bárico, jabones ácidos grasos de plomo, cadmio, ba-
rio, calcio, magnesio y zinc, benzoato de cadmio, fosfito
trifenílico, fosfito mono-octil-difenílico, di(epoxietil)-
benceno, aceites grasos epoxidados, piro-fosfito manganeso
y similares, solos o combinadamente. La función de varios es-
tabilizadores en tales polímeros es bien conocida y se des-
cribe, por ejemplo, en "Polymer Processes" de Schildknecht,
páginas 542-548. En general, puede emplearse cualquiera de
los muchos estabilizadores adecuados para su empleo con --
cloruro de polivinilo. Cuando las composiciones han de em-
plearse para envasar alimentos o similares, el estabiliza-
dor y los otros aditivos han de ser los aprobados para tal
uso, es decir han de ser atóxicos. Los aditivos aprobados
son bien conocidos y típicamente pueden citarse, por ejem-
plo, los estabilizadores atóxicos que incluyen jabones áci-

327064²³



1 dos grasos de metales del Grupo II de la Tabla Periódica que
tengan un peso atómico inferior a 100, tales como calcio,
magnesio, y jabones de zinc de ácidos esteárico, láurico y
ricinoleico, así como los jabones metálicos alcalinos de -
5 ácidos grasos, y varios estabilizadores totalmente orgánicos.

De manera análoga, se emplean lubricantes convencio-
nales, tales como aceite mineral, ácidos grasos, ceras sintéti-
cas de los tipos de ésteres y amidas grasas, estearato octí-
lico y estearato cálcico. Se hace referencia a los lubrican-
10 tes polímeros en Schildknecht, páginas 685 y siguientes. Los
estabilizadores o inhibidores y lubricantes se usan en can-
tidades variables, tal como se describe en la citada publi-
cación, dependiendo de la naturaleza del agente individual.
Por ejemplo, los estabilizadores se usan generalmente en la
15 proporción del 0,5 al 5% en peso del copolímero, pero el
criterio predonimante es el uso de una pequeña cantidad su-
ficiente para efectuar la deseada estabilización. Las mis-
mas consideraciones son aplicables al uso de lubricantes.
En general, estos se emplean en proporciones que oscilan en-
20 tre el 0,1 y el 1% ó más, en peso, del copolímero. En gene-
ral, los copolímeros de cloruro de vinilo-etileno y de --
cloruro de vinilo-propileno son adecuadamente combinados con
el 0,1 al 10% en peso de lubricante y estabilizador combina-
dos.

25 Otros aditivos tales como rellenos, pigmentos,
plastificadores y aditivos resinosos son discretionales y se
usan adecuadamente en la cantidad apropiada para proporcio-
nar las deseadas propiedades en los productos finales, como
se describe en las solicitudes copendientes antes menciona-
30 das.

327064²³



1 Aunque de aplicación más amplia, el procedimiento de
esta invención es particularmente eficaz para producir copo-
limeros de cloruro de vinilo-etileno y de cloruro de vinilo-
propileno dotados de la combinación de características defi-
5 nidas en las solicitudes copendientes números 390.416 y --
422.619, concretamente copolímeros de cloruro de vinilo-eti-
leno que tiene un contenido en etileno del 2 al 10% en peso,
una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,5 dl/g aproximadamente,
un ritmo de flujo en estado fundido de 0,5 dg/min. por lo
10 menos y un módulo aparente de elasticidad de, por lo menos,
100.000 lpc (7.031 kg/cm^2) a una temperatura del orden de
40 a 75°C aproximadamente, y copolímeros de cloruro de vini-
lo-propileno que poseen un contenido en propileno del 1 al
10% en peso, una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,5 dl/g -
15 aproximadamente, un ritmo de flujo en estado fundido de 0,1
dg/min. por lo menos y un módulo aparente de elasticidad de
100.000 lpc (7.031 kg/cm^2) por lo menos, a una temperatura
máxima del orden de 65 a 80°C aproximadamente. La importan-
cia del método de esta invención consiste en que el ritmo de
20 flujo de masa fundida puede incrementarse para una determina-
da viscosidad intrínseca y un determinado contenido en eti-
leno o propileno del copolímero.

Resultará evidente para los expertos en el arte la
posibilidad de introducir cambios y modificaciones en las
25 versiones anteriormente descritas, sin apartarse de la in-
vención tal como se define en las adjuntas reivindicaciones.
Por consiguiente, se entiende que todo el material conteni-
do en la anterior descripción y en los dibujos deberá inter-
pretarse como ilustrativo solamente y no como limitativo de
30 la invención.

327064²³



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Método de copolimerización de cloruro de vinilo
con etileno o propileno en presencia de un catalizador de
polimerización, caracterizado por el hecho de que hay un -
período de polimerización inicial de 30 a 50°C durante 5 a
20 horas, seguido de una segunda etapa o fase de polimeri-
zación a 50-75°C durante 1 a 20 horas.

10 2. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita:

"METODO DE COPOLIMERIZACION DE CLORURO DE VINILO CON ETILENO
O PROPILENO EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZA-
CION".

15 Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete
páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de mayo 1.966

BERNARDO UNGRIA.

P.P.

20

25

30