

302482

P.- 40.392

Cas S.67/41

SECRETARIA DE ECONOMIA
C
08
F



Memoria descriptiva

27 ENE. 1969

para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLI (CLORUROS DE VINILO) SOBRECLORADOS" (Clase Internacional CO8f)

21.1.1969



El invento concierne a un procedimiento de preparación de poli(cloruros de vinilo) clorados a partir de ciertos poli(cloruros de vinilo) que han sido obtenidos por polimerización en suspensión acuosa o en masa.

5 Se sabe que la utilización de las resinas vinílicas está limitada generalmente a las temperaturas que no pasan de 60°C. A temperaturas más elevadas, estos polímeros se reblandecen, se deforman y pierden toda su resistencia mecánica. Este inconveniente es redhibitorio o prohibitivo para ciertas utilizaciones importantes
10 tales como especialmente las tuberías para el transporte de líquidos muy calientes, especialmente agua.

Un medio conocido para remediar el inconveniente antes citado consiste en someter el poli(cloruro de vinilo) a una sobre-cloración. La resina así sobre-clorada, resiste mucho mejor las temperaturas elevadas. Según la cantidad de cloro fijado sobre la macromolécula, comprendida ventajosamente entre 60 y 70% en peso, se obtiene una gama de polímeros que va desde los que resisten al agua hirviente hasta los que no se deforman más
15 que a temperaturas del orden de 150°C.

La resistencia a las temperaturas elevadas no es la única propiedad deseable que debe poseer un poli(cloruro de vinilo) sobreclorado.

25 El objetivo perseguido por la firma solicitante es la puesta a punto de resinas a base de poli(cloruro de vinilo) que poseen no solamente una resistencia particular a las temperaturas elevadas, sino que permiten también una muy buena dispersión de los plastificantes
30 simples o poliméricos, y que son fáciles de transformar en



productos acabados que tienen una notable transparencia.

Este objetivo se alcanza gracias al procedimiento que constituye el objeto del presente invento que consiste en efectuar la cloración sobre poli(cloruros de vinilo) preparados por polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa o en masa con la ayuda de peróxido de acilo, que poseen un índice K, medido en 1,2-dicloroetano, comprendido entre 50 y 80, una viscosidad relativa, medida en 1,2-dicloroetano, comprendida entre 1,3 y 1,8 y un peso específico aparente por compactación comprendido entre 0,40 y 0,80 Kg/dm³ y que finalmente se presenta en el estado sólido bajo forma de un polvo blanco constituido por partículas cuyo diámetro varía entre 0,5 y 0,05 mm.

Para obtener los poli(cloruros de vinilo) sobreclorados que constituyen el objeto del presente invento, no basta, en efecto, escoger cualquier poli(cloruro de vinilo) obtenido por cualquier procedimiento conocido de polimerización en suspensión acuosa o en masa, sino que es necesario también que la reacción de polimerización haya sido iniciada por un peróxido de acilo, tal como por ejemplo los peróxidos de benzoilo, de lauroilo, de octanoilo, de 2,4-diclorobenzoilo, de alfa-clorolauroilo, etc.

Además, el poli(cloruro de vinilo) de partida debe presentar el conjunto de las propiedades físicas que se especifica más arriba.

No solamente los poli(cloruros de vinilo) sobreclorados que constituyen el objeto del presente invento poseen un conjunto notable de propiedades, sino

27



que su procedimiento de cloración es simple, rápido y poco costoso.

5 Según este procedimiento, se parte de una suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) en la cual la proporción de fases agua/polímero está comprendida entre 1,5 y 5. En esta suspensión mantenida bajo agitación, se inyecta cloro bajo una presión efectiva de 2 a 10 kg/cm², preferentemente de 4 a 5 kg/cm², al mismo tiempo que se lleva el medio a una temperatura creciente, que varía de 35 a 80°C durante la operación de cloración.

10 Trabajando de esta manera, la reacción se desarrolla a una velocidad notablemente elevada sin que sea necesario iniciarla por medio de un catalizador de cualquier tipo. Así, para obtener un poli(cloruro de vinilo) sobreclorado que contiene de 60 a 70% en peso de cloro, la duración de la cloración es de solamente 5 a 20 horas.

15 Además, cuando se parte de un poli(cloruro de vinilo) obtenido por polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa, se puede clorar directamente la suspensión acuosa de polímero salida de la polimerización después de previo ajuste de la proporción agua/polímero a un valor comprendido entre 1,5 y 5. Esta operación puede desarrollarse de manera rentable en el reactor de polimerización.

20 Si, por una razón o por otra, la cloración no puede efectuarse directamente sobre la suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) que procede de la polimerización, se separa el polímero del medio acuoso y se filtra con succión el lodo o pasta que resulta de ello.

30



5 En el momento de la cloración, se vuelve a llevar la torta filtrada con succión a la forma de suspensión acuosa, se ajusta la proporción agua/polímero entre 1,5 y 5, y se efectúa la cloración tal como se especifica anteriormente.

10 Cuando el poli(cloruro de vinilo) proviene de una polimerización en masa, se trabaja de una manera similar después de haber puesto al polímero sólido bajo forma de suspensión en agua.

15 Conviene subrayar la simplicidad de la operación de cloración tal como es posible dentro del marco del presente invento. Esta operación no necesita, en efecto, absolutamente ninguna precaución particular. La simplicidad está unida con la utilización de los poli(cloruros de vinilo) particulares que presentan las propiedades antes definidas.

20 Esto no ocurre especialmente con todos los poli(cloruros de vinilo) obtenidos por polimerización en suspensión acuosa. En efecto, ciertos de ellos no pueden ser clorados en suspensión acuosa más que con la intervención de un disolvente clorado que provoca el hinchamiento del polímero y, para que la cloración se desarrolle a una velocidad aceptable, bajo la acción de una irradiación luminosa. Las precauciones antes citadas son especialmente indispensables cuando el poli(cloruro de vinilo) de partida se obtiene por polimerización en presencia de azo-di-isobutironitrilo.

25 La comparación antes citada indica claramente la importancia no explicada que presenta la naturaleza del poli(cloruro de vinilo) de partida así como sus

27 F



características.

5

Entre los ejemplos siguientes, el ejemplo 1 está dado a título comparativo mientras que los ejemplos 2 y 3 y las tablas ilustran el procedimiento simple y rentable que permite preparar los poli(cloruros de vinilo) sobreclorados que constituyen el objeto del presente invento.

10

Ejemplo 1.- (De comparación). Se parte de un poli(cloruro de vinilo) con índice K, medido en 1,2-dicloroetano, de 66, obtenido por polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa, con ayuda de azo-di-isobutironitrilo como catalizador.

15

La cloración se efectúa de la siguiente manera. En la suspensión acuosa de polímero procedente de la polimerización, se ajusta la proporción agua/polímero a un valor de 2,5. En esta suspensión, se inyecta cloro bajo presión. Después de más de 30 horas de reacción, el contenido de cloro del polímero no llega a más que a 610 g/kg.

20

Para obtener un grado de cloración más elevado en un tiempo razonable, es decir inferior a 20 horas, es indispensable añadir al medio un agente hinchador del polímero, por ejemplo cloroformo, y trabajar bajo la acción de luz actínica.

25

Ejemplo 2.- El poli(cloruro de vinilo) de partida se ha obtenido por polimerización en suspensión acuosa bajo las condiciones clásicas, siendo poli(alcohol vinílico) el agente de suspensión utilizado y siendo peróxido de



5 laurcoilo el catalizador. En el estado sólido, el polí-
mero se presenta bajo forma de un polvo blanco consti-
tuido por partículas de diámetro comprendido entre 0,5
y 0,05 mm. Este polímero posee un índice K medido en
1,2-dicloroetano de 59, una viscosidad relativa, medida
en 1,2-dicloroetano, de 1,43, y una densidad aparente
por compactación de 0,6 kg/dm².

10 Los ensayos 1 a 6 de cloración del poli(clo-
ruro de vinilo) antes citado, del que se indican los re-
sultados en la Tabla 1 siguiente, se han realizado hacien-
do variar la cantidad de polímero inicial presente en el
autoclave y la proporción agua/poli(cloruro de vinilo).

15 Estos ensayos se han realizado por clora-
ción directa de la suspensión acuosa de polímero tal
como proviene de la polimerización, después de ajustar
la proporción agua/polímero a los valores indicados.

El cloro ha sido introducido bajo una pre-
sión efectiva de 4 kg/cm². El medio ha sido llevado a
una temperatura creciente que varía de 35 a 80°C.

Tabla I

Ensayo	Cantidad de poli(cloruro de vinilo) aplicado g/dm ² del autoclave	Proporción agua/poli (cloruro de vinilo)	Contenido de cloro alcanzado g/Kg de poli (cloruro de vinilo) sobreclorado	Duración de la cloración horas	Productividad, g. de poli(cloruro de vinilo) sobreclorado/hora dm ² del autoclave
1	178	3,00	680	12,00	19,7
2	178	1,75	679	12,50	18,9
3	223	1,75	682	14,00	21,3
4	267	1,75	678	15,75	22,5
5	178	2,50	681	12,25	19,3
6	214	2,50	677	12,25	23,1

21.1.1969

- 8 -

27 EN



27 EN



5

10

15

20

Ejemplo 3.- El poli(cloruro de vinilo) utilizado se ha obtenido por medio de los mismos reactivos que en el ejemplo 2.- Sus características son, no obstante, ligeramente diferentes: posee un índice K de Fikenscher, medido en 1,2-dicloroetano, de 66, una viscosidad relativa, medida en 1,2-dicloroetano, de 1,54, y una viscosidad aparente por compactación de 0,58 kg/dm³. Al estado sólido, se presenta igualmente bajo forma de un polvo blando constituido por partículas de diámetro comprendido entre 0,5 y 0,05 mm.

Los resultados de los ensayos 7 a 11 de cloración del poli(cloruro de vinilo) antes citados están reunidos en la tabla 2 siguiente.

El ensayo 7 se ha realizado a partir de una torta filtrada con succión de polímero, que se ha vuelto a poner en suspensión en agua.

Los ensayos 8 a 11 se han realizado por cloración directa de la suspensión acuosa de polímero tal como proviene de la polimerización, después de ajustar la proporción agua/polímero a los valores indicados. El cloro ha sido introducido bajo una presión efectiva de 4 kg/cm² y se hace variar la temperatura de trabajo de 35 a 80°C.

Tabla 2

Ensayo	Cantidad de Poli(clo- ruro de vinilo) aplicado g/dm ² del autoclave	Proporción agua/poli (cloruro de vinilo)	Contenido de cloro al canzado g/Kg de poli (cloruro de vinilo) sobrecolorado	Duración de la cloración horas	Productividad, g. de poli(cloruro de vinilo) sobrecolora- do/hora dm ² del autoclave
7	200	3,0	680	15,00	17,7
8	178	3,0	680	8,50	27,8
9	214	2,5	675	9,25	30,3
10	178	2,5	678	8,75	26,8
11	214	2,2	672	11,25	24,7

21.1.1969

- 10 -

27 ENE



27 ENE



5 Los poli(cloruros de vinilo) clorados obtenidos en el ejemplo 2 presentan una temperatura de deformación frente al calor próxima a 115°C (según la norma ASTM D 648), mientras que los polímeros obtenidos en el ejemplo 3 presentan una temperatura del orden de 120°C.

10 Placas comprimidas a partir de los poli(cloruros de vinilo) clorados de los ejemplos 2 y 3 presentan una notable transparencia.

15 Estos polímeros son además compatibles con los plastificantes de pequeño peso molecular así como con los plastificantes poliméricos tales como, por ejemplo, los polietilenos clorados de manera homogénea, los copolímeros del etileno con otros monómeros y en particular los alcanoatos de vinilo, tales como el acetato de vinilo, los acrilatos de alcohol etc.

20 Los poli(cloruros de vinilo) clorados obtenidos en el ejemplo 2 son utilizados preferentemente para la fabricación de objetos inyectados tales como conexiones, codos, etc. para tuberías, mientras que los del ejemplo 3 son perfectamente convenientes para la fabricación de artículos extruídos, en particular las tuberías para el transporte de líquidos calientes.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 23 de Enero de 1968, bajo el número 6800992, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

21.1.1969



- REIVINDICACIONES -

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:

5 1.- Procedimiento de preparación de poli
(cloruros de vinilo) sobreclorados que contienen 60 a
70% en peso de cloro, que poseen una estabilidad térmica
elevada, que permiten una muy buena dispersión de los
plastificantes simples o poliméricos, y fáciles de trans-
10 formar en productos acabados que tienen una transparen-
cia notable, caracterizados porque la cloración se efec-
túa sobre poli(cloruros de vinilo) preparados por polime-
rización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa o en
masa, con ayuda de un peróxido de acilo, que poseen un
15 índice K, medido en 1,2-dicloroetano, comprendido entre
50 y 80, una viscosidad relativa, medida en 1,2 dicloro-
etano, comprendida entre 1,3 y 1,8, y una densidad apa-
rente por compactación comprendida entre 0,40 y 0,80
kg/dm³, y que finalmente se presenta al estado sólido ba-
20 jo forma de un polvo blando constituido por partículas
cuyo diámetro varía entre 0,5 y 0,05 mm.

25 2.- Procedimiento para la preparación de
poli(cloruros de vinilo) sobreclorados conforme a la
reivindicación 1, caracterizado porque se inyecta cloro
bajo una presión efectiva de 2 a 10 kg/cm² en una suspen-



sión acuosa de un poli(cloruro de vinilo) tal como se define anteriormente, estando comprendida la proporción de las fases agua/polímero entre 1,5 y 5 y porque se lleva al medio a una temperatura creciente de 35 a 80°C.

5 3.- Procedimiento para la preparación de poli(cloruros de vinilo) sobreclorados según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza una suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) tal como proviene de la polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa y después de ajustar la proporción
10 agua/polímero a un valor comprendido entre 1,5 y 5.

4.- Procedimiento para la preparación de poli(cloruros de vinilo) sobreclorados según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza un poli(clo-
15 ruro de vinilo) recientemente preparado por polimerización en suspensión acuosa pero separado de manera previa de la suspensión acuosa que proviene de la polimerización y filtrado con succión, y después vuelto a poner en suspensión en una cantidad de agua tal que la
20 proporción de gases agua/polímero esté comprendida entre 1,5 y 5.

5.- Procedimiento para la preparación de poli(cloruros de vinilo) sobreclorados según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza un poli
25 (cloruro de vinilo) sólido obtenido por polimerización en masa puesto en suspensión en una cantidad de agua tal que la proporción de fases agua/polímero esté comprendida entre 1,5 y 5.

6.- Procedimiento de preparación de poli
30 (cloruros de vinilo) sobreclorados.

21.1.1969



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

La presente memoria consta de catorce ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 27 ENE 1969.

P.A.

Alberto de Elzabur
Min. Poder.
Alta

21.1.1969

SAP/