

371613

PATENTE DE INVENCION

Dossier 746

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

17 SET



371613

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de copolicloruros de vinilo.

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en
Tour Aquitaine, 92 COURBEVOIE, Francia.

5.

La presente invención tiene por objeto nuevas resinas vinílicas obtenidas copolimerizando el cloruro de vinilo con ciertos terpenos o mezclas de estos terpenos con otros monómeros. Se refiere igualmente a los procedimientos de polimerización

371613

-2-

117 S



utilizados para preparar estos nuevos copolímeros.

5. Las resinas de cloruro de vinilo conocidas actualmente presentan propiedades que permiten utilizarlas en numerosos campos. Sin embargo, la estabilidad térmica y la aptitud a la fluencia son mediocres. Determinadas aplicaciones les están pues prohibidas.

10. Hasta ahora, se ha intentado remediar estos inconvenientes incorporando plastificantes o estabilizantes en las resinas de homopolímeros de cloruro de vinilo, preparando homopolímeros de bajo peso molecular, o incluso copolimerizando el cloruro de vinilo con otros monómeros vinílicos como el acetato de vinilo, los acrilatos de alquilo, los fumaratos de dialquilo, o los alquil-vinil-éteres. Estos medios han permitido en general mejorar una u otra de las propiedades defectuosas, pero influyen en las restantes en un sentido desfavorable.

15. La presente invención tiene por objeto la obtención de nuevos copolímeros de cloruro de vinilo que tiene propiedades mejoradas, en particular con relación a los homopolímeros del cloruro de vinilo preparados en las mismas condiciones. Estas mejoras recaen esencialmente sobre las características de estabilidad térmica, de fluidez y de transformación, sin que las restantes propiedades sean modificadas en un sentido desfavorable. Esto permite alcanzar ampliamente los campos de aplicaciones de las resinas a base de cloruro de vinilo. Además, la utilización de ciertos terpenos tal como el beta-pineno

20.

25.

30.

371613

-3-



es recomendada particularmente en el campo de los embalajes para alimentos.

La invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de estos copolímeros.

5. Sin embargo ya es conocido, según la patente americana 2.616.880, polimerizar el cloruro de vinilo y añadir terpenos cuando la polimerización ha alcanzado ya un cierto grado de conversión (del orden del 60%). Estos terpenos son terpenos triénicos y acíclicos tales como el mirceno, el allocimeno y el ocimeno cuya función es la de detener la polimerización. Es evidente que tales terpenos que inhiben la polimerización no son convenientes para la realización de la presente invención porque los terpenos que se utilizan en la presente invención deben añadirse al comienzo de la polimerización y deben fijarse de forma sustancial sobre el polímero a base de cloruro de vinilo.
- 10.
- 15.

20. Se ha descubierto que solamente determinados terpenos son susceptibles de copolimerizar con el cloruro de vinilo sin inhibir la polimerización. Estos terpenos son terpenos bicíclicos con un solo doble enlace y de fórmula $C_{10}H_{16}$.

25. Los copolímeros según la presente invención se obtienen pues por polimerización del cloruro de vinilo en presencia de terpenos bicíclicos. Estos terpenos pueden estar solos o en mezcla con monómeros cualesquiera.

30. En el polímero formado, el cloruro de vinilo está en mayoría, el contenido en cloruro de



5. vinilo del polímero es en general superior al 80% en peso en este copolímero y de preferencia superior o igual al 90%. En la práctica, los productos que permiten las utilizaciones mas interesantes contienen 0,05 a 2% en peso de terpeno con relación al copolímero.

10. En el procedimiento según la presente invención se polimeriza el cloruro de vinilo en presencia de terpenos bicíclicos tales como el beta-pineno, el camfeno el alfa-pineno, el bornileno y el sabineno. Sin embargo se da preferencia al beta-pineno cuya reactividad es superior, y que permite utilizaciones mas extensas y en particular en embalajes alimenticios.

15. Según una de las características de la invención, se puede también polimerizar el cloruro de vinilo con una mezcla de terpenos bicíclicos tales como por ejemplo la esencia de trementina que contiene diversos terpenos como el alfa y el beta-pineno, así como el camfeno.

20. Según otra característica de la invención, se puede polimerizar el cloruro de vinilo con una mezcla de monómeros que comprende al menos un terpeno bicíclico y otro monómero vinílico cualquiera tal como otros halogenuros de vinilo, como por ejemplo el cloruro de vinilideno, los ésteres de vinilo, como el acetato de vinilo, los ésteres acrílicos y metacrílicos, los monómeros vinílicos aromáticos como por ejemplo el estireno, las monocolefinas como por ejemplo el propileno, los ésteres vinílicos,
- 25.
- 30.

371613

-5-



los cianuros de vinilo como el acrilonitrilo etc ..

5. En la realización del procedimiento de polimerización según la invención los terpenos están en minoría en la mezcla de reacción con relación al cloruro de vinilo. En general, se utiliza un máximo de 10% de terpenos por 90% de cloruro de vinilo y de preferencia menos de 2% de terpenos. El procedimiento puede realizarse según las técnicas conocidas de polimerización de cloruro de vinilo.
10. La reacción puede efectuarse tanto en masa, como en solución, en emulsión y en suspensión.
15. De preferencia se utiliza un procedimiento de polimerización en suspensión acuosa. Una de las características de la invención es que se puede preparar los copolímeros con un buen rendimiento por un procedimiento que no necesita el empleo de presión y de temperatura elevados y que, como consecuencia, puede realizarse sin dificultad con instalaciones clásicas de polimerización. Se puede preparar
20. estos copolímeros utilizando presiones inferiores a 20 atmósferas y temperaturas generalmente comprendidas entre 30 y 80°C. De preferencia la presión está comprendida entre 4 y 14 atmósferas, y la temperatura entre 40 y 70°C.
25. El procedimiento mas conveniente para realizar el procedimiento según la invención consiste en polimerizar los monómeros en suspensión acuosa en las condiciones de temperatura y de presión dadas anteriormente, en presencia de catalizadores de tipo radicalar, agentes tensioactivos, agentes de puesta en
- 30.



suspensión, y en caso dado, de un producto tampón.

Entre los agentes de puesta en suspensión utilizados, se pueden citar por ejemplo el alcohol polivinílico, la metilcelulosa y la hidroxipropilcelulosa.

5.

Como agentes tensio activos se podrán utilizar sulfonatos o sulfosuccinatos.

Igualmente se podrán añadir un producto tampón como por ejemplo el fosfato disódico o el acetato de sodio.

10.

Los catalizadores utilizados pueden ser peróxidos o perésteres; se pueden citar por ejemplo los catalizadores siguientes: peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, azo-bis-isobutironitrilo, perpivalatos de alquilos, acetilciclo-hexano-sulfonilo peróxido de clorobenzoilo, peroxidicarbonatos de alquilos o combinaciones de estos catalizadores entre sí o con otros catalizadores de tipo radicalar.

15.

Cuando se efectúa la polimerización se prepara en general en primer lugar, una solución de agentes tensioactivos y de agentes de puesta en suspensión, después si se desea, se disuelve un producto tampón. Se carga después el recipiente de polimerización con la solución, después tras haber purgado el recipiente se introducen los monómeros.

20.

25.

Se puede añadir todo el cloruro de vinilo al comienzo de la reacción o se puede añadir durante la reacción de modo continuo o intermitente regulando la introducción de modo que haya siempre cloruro de vinilo monómero en el recipiente reaccio-

30.

nal.

-7-
371613¹⁷



5. Igualmente se puede realizar la polimerización en dos etapas, la primera etapa se efectúa a una temperatura de polimerización inferior a la segunda etapa.

También es posible polimerizar haciendo subir progresivamente la temperatura en lugar de mantenerla en uno o varios valores fijos determinados de antemano.

10. Los productos según la presente invención y en particular los productos obtenidos por los procedimientos descritos anteriormente poseen propiedades mejoradas que les hacen utilizables en numerosos campos industriales. Se puede citar por ejemplo: la fabricación de cuerpos huecos por extrusión, filmes rígidos, semi-rígidos y flexibles, piezas por inyección, losetas para revestimiento de suelos y plastificantes polímeros para cloruros de polivinilo de masa molecular elevada.

20. Los ejemplos siguientes están dados para permitir una mejor comprensión de la invención. En ningún caso la limitan.

EJEMPLO 1 -

25. En un reactor de 160 litros de acero vitrificado, se introducen sucesivamente: 80 kg de agua desmineralizada, 3 litros de una solución acuosa de 25 g/l de alcohol polivinílico que tenga un grado de saponificación del 80% y una viscosidad de 35 centipoises medida en solución en agua al 4% y a 20°C,
30. 70 g de peróxido de lauroilo y 50 g de beta-pineno

371613

-8-



5. (0,1% con relación al cloruro de vinilo). Se cierra el reactor y se pone en agitación en marcha a la velocidad de 220 vueltas/minuto. Se hace el vacío después se introducen 45 kg. de cloruro de vinilo. Se eleva la temperatura de la suspensión contenida en el reactor hasta 64°C. La presión se mantiene en las proximidades de 10 atmósferas.

10. Al cabo de 8 horas de reacción, se obtienen un polvo blanco con un rendimiento del 80%. Se le seca a 80°C durante una hora en un aparato con lecho fluidificado.

El producto obtenido presenta las características siguientes:

- 15. - K Wert : 55
- Fluidéz a 150°C: 2,70 kg/cm²

La estabilidad térmica es notable.

EJEMPLO II -

20. En las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo I. Se introducen esta vez 225 g de beta-pineno (0,5% de monómero con relación al cloruro de vinilo). Se obtiene un P.V.C. de K Wert: 48 que posee una buena estabilidad térmica y una excelente fluidez.

EJEMPLO III -

25. En las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo I se introducen 500 g de beta-pineno y se obtienen un polímero de K Wert: 45.

EJEMPLO IV -

30. En las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo I se introducen 2% de beta-pineno

371613

-9-

17 SET.



con relación al cloruro de vinilo. Se obtienen un producto de índice ISO de 26. [El índice ISO representa: (viscosidad relativa - 1) x 100].

EJEMPLOS V, VI y VII -

5. En una serie de ensayos efectuados en las mismas condiciones que en Ejemplo I, se reemplaza el beta-pineno por el alfa-pineno cuyo porcentaje con relación al cloruro de vinilo está indicado en la tabla siguiente:

10.

ENSAYOS	V	VI	VII
% α -pineno	0,5	1	2
K Wert	53	51	47

N O T A

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

20.

corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 166.677 de 18 de septiembre de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento,

25.

y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLICLORUROS DE VINILO, caracterizándose por lo siguiente:

371613

-10-

17



5. 1ª - Procedimiento para la obtención de copolicloruros de vinilo, caracterizado porque comprende copolimerizar cloruro de vinilo, en suspensión acuosa, con terpenos bicíclicos, a una temperatura comprendida entre 30 y 80°C y a presiones inferiores a 20 atmósferas.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el terpeno bicíclico es el beta-pineno.
10. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de vinilo se copolimeriza con una cantidad de terpeno inferior al 10% en peso de la mezcla de monómeros total.
15. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de monómeros contiene menos del 2% en peso de terpenos.
20. 5ª - Procedimiento para la obtención de copolicloruros de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

17 SET. 1969

Madrid,

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE

COMENZ ACEBO Y MODESTO
E. B. Firmado: F. Hernández Pita