

374646

P.- 43.577

6591-SP



Memoria descriptiva

374646

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1144 East Market Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA RESINA DE CLORURO DE VINILO", (Clase Internacional C08f)



La presente invención se relaciona con un procedimiento mejorado para producir resinas de cloruro de vinilo, que tienen una viscosidad intrínseca mayor de 0,8 y mejores propiedades físicas, en un período de tiempo relativamente breve utilizando una combinación de un iniciador peroxidicarbonato y medios para controlar el calor exotérmico de la reacción durante la polimerización.

Los peróxidos orgánicos son iniciadores deseables para la polimerización de cloruro de vinilo. Los peroxidicarbonatos han ganado recientemente preferencia, por razones económicas, como iniciadores preferidos.

Desde hace tiempo ha sido deseable desarrollar procedimientos de polimerización que se basan en tiempos breves de reacción. Se ha llevado esto a cabo anteriormente con polímeros de bajo peso molecular en que la temperatura es suficientemente alta para permitir regímenes rápidos de reacción con bajas concentraciones de catalizador y en que la diferencia de temperatura es suficiente para absorber el calor desprendido y mantener a la reacción bajo control.

Los nuevos iniciadores más rápidos han hecho posible ahora llevar a cabo económicamente las polimerizaciones a un régimen rápido utilizando condensadores para controlar la exotermia. Se ha comprobado inesperadamente que si se usa iniciadores peroxidicarbonato en una reacción rápida, se obtiene un producto de menor densidad de cuerpo que posee ciertas ventajas de tratamiento y un color y estabilidad al calor considerablemente mejores que los polímeros producidos con peróxido de laurilo. Cuando se prepara el polímero utilizando in-situ peroxidicarbonato de iso

374646



carbonatos orgánicos y agregarlos entonces al medio de reacción en cantidades que abarcan desde 0,005 a 0,100 parte por cada 100 partes de monómero al cual se polimeriza. Una formulación convencional en la cual se puede utilizar el catalizador preformado es:

	Partes en peso	
	<u>Usadas</u>	<u>Gama</u>
Monómero etilénicamente no saturado (cloruro de vinilo)	100	-
10 Agua (adaptable)	200	50-100
Agente dispersante (es decir 1 parte de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y 2 partes de gelatina)	0,2	0,01-3,0
15 Agente regulador (es decir bicarbonato de sodio), pH	7	2-12
Catalizador (peroxidicarbonato, etc.)	0,018	0,005-0,10
Temperatura, °C	55,0	37,8 -71,1
Tiempo, hr	12,0	10 -18
20 Presión (varía con la temperatura), kg/cm ²	8,34	4,07-13,1

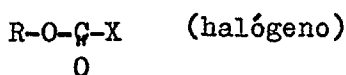
En su forma pura se prefiere producir una sola carga del catalizador peroxidicarbonato de isopropilo preformado, en un solvente tal como hexano, que está presente en una concentración conveniente de aproximadamente 5% en peso de la solución. Se puede usar otros solventes que incluyen ciclohexano, pentano, heptano y similares. Se continúa la reacción hasta que se registra una caída de presión que indica que la polimerización ha avanzado has-

374646



ta un valor comprendido aproximadamente entre 75 y 95%, y en este punto se destila el medio de reacción para separar cualquier monómero no reaccionado. Se termina entonces el medio destilado, de acuerdo con procedimientos convencio-
 5 nales.

También se puede producir in-situ el peroxidicar bonato en el medio de polimerización agregando un peróxido, por ejemplo peróxido de hidrógeno o peróxido de sodio, a la fase de agua del sistema de polimerización y agregando
 10 a la fase de monómero un haloformiato deseado que tiene la fórmula general:



donde R es un radical orgánico de acuerdo con lo indicado
 15 más arriba para R y R' y en que X es un halógeno. Aunque se puede adoptar muchas precauciones para impedir que se produzca una reacción explosiva cuando se utiliza el peroxidicarbonato preformado, el método in-situ de formar el peroxidicarbonato ofrece un margen adicional de seguridad,
 20 según se describe en la patente norteamericana N°3.027.281.

Al poner en práctica la presente invención, se ha observado que es necesario utilizar condensadores de re flujo para mantener un control satisfactorio de la tempera tura cuando se debe aumentar el régimen de reacción aproxi
 25 madamente al doble del régimen normal utilizado por lo general comercialmente. Cuando se utiliza en las condiciones de la presente invención tal como se las ha descripto, se observa que, además de estabilidad al calor y del color, según se ha descripto más arriba, mejora también específi-

374646



17
camente la calidad del cloruro de polivinilo con respecto al régimen de absorción de plastificante, control del tamaño de las partículas, y distribución del tamaño de las partículas.

5 Cuando se utiliza la presente invención, se obtiene fácilmente un tiempo término medio de reacción de 7,0 hr, y este tiempo es equivalente a un régimen término medio de 14,3% de conversión de monómero por hora cuando se produce cloruro de polivinilo que tiene una viscosidad
10 intrínseca de por lo menos 0,8 y se utiliza el catalizador peroxidicarbonato ya sea preformado o cuando se le forma in-situ usando cloroformiato de etilo y peróxido de hidrógeno. Los tiempos individuales de polimerización pueden variar aproximadamente entre 3,0 y 7 hr en comparación con
15 aproximadamente 12 hr cuando se utiliza en las condiciones de tratamiento de la técnica anterior. Para impedir la formación de espuma y el consiguiente ensuciamiento de los tubos del condensador de reflujo situado en la parte superior del recipiente de reacción, se agrega a la mezcla de
20 reacción un agente desespumante o antiespumante convencional. Desespumantes apropiados son los comercialmente obtenibles bajo denominaciones comerciales de emulsiones de silicona que incluyen "Antifoam A" y "Antifoam B" obtenibles de Dow Corning Corporation.

25 Para asegurar la formación in-situ del peróxido carbonato orgánico deseado en el sistema de polimerización, se puede utilizar cualquier agente regulador de pH capaz de producir un medio alcalino con un pH superior a 7. Se puede utilizar bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio,
30 fosfato de sodio, perborato de sodio y agentes similares.

374646



El siguiente ejemplo es ilustrativo de un método convencional para producir cloruro de polivinilo utilizando peróxido de lauroilo, con un tiempo de reacción de 12 hr. Todas las partes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1 - Testigo (Peróxido de Lauroilo - 12hr)

Primeramente se evacua un recipiente convencional para presión, forrado con vidrio, que está equipado con medios de calentamiento y enfriamiento externos, y se introduce entonces en el mismo 9,07 kg de agua destilada que contiene 13,5 g de un agente de suspensión que está constituido por 4,5 g de Elvanol 32-70 (acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado) y 9 g de gelatina (85 Bloom Tipo B). A esta agua se agrega entonces 16,0 g de peróxido de lauroilo preformado y subsiguientemente 4,54 kg de cloruro de vinilo, y se calienta la mezcla a 55°C. Se mantiene la mezcla de reacción a una temperatura operativa de 55°C durante 12 hr y después de este tiempo 81% del cloruro de vinilo se ha convertido a cloruro de polivinilo que tiene una viscosidad inherente de 1,02 (ASTM D-1243-54) cuando se la mide empleando 0,2 g de cloruro de polivinilo en 100 cm³ de ciclohexanona.

EJEMPLO 2 - Testigo (peróxido de Lauroilo-6 hr)

Se repite el Ejemplo 1 con la excepción de que se utiliza 1 parte de peróxido de lauroilo para producir el cloruro de polivinilo en 6 hr, usando un condensador de reflujo para controlar el calor de la reacción y 0,02 parte del agente antiespumante de silicona "Antifoam A".

374646



Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

EJEMPLO 3 (In situ/PE/6 hr)

5 Se utiliza el recipiente de reacción del Ejemplo 1 equipado con un condensador de reflujo apropiado. Se forma in-situ suficiente peroxidicarbonato de dietilo, agregando a la carga inicial del Ejemplo 1 2,04 g de una solución en agua al 50% de peróxido de hidrógeno, juntamente con 3,63 g de cloroformiato de etilo. Este aumento de la
10 cantidad de catalizador permite completar la reacción en 6 hr. Se hace trabajar al condensador de reflujo a la temperatura de agua corriente que circula con un caudal suficiente para enfriar la superficie de los serpentines del condensador de modo de permitir la condensación de los vapores de monómero de cloruro de vinilo que se reúnen en la
15 parte superior del reactor después de evaporarse de la superficie superior y desde el interior del medio de polimerización, para mantener la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 55°C. Al medio de reacción se
20 agrega un agente antiespumante de silicona apropiado "Antifoam A" a un nivel de 0,02 parte para disminuir la formación de espuma.

EJEMPLO 4

25 Se repite el Ejemplo 3 con la excepción de que se utiliza peroxidicarbonato de isopropilo preformado, a una concentración de 0,04 parte.

374646

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 3 con la excepción de que se utiliza 3,2 g de cloroformiato de etilo y no se emplea condensador de reflujo ni agente antiespumante.

5 La siguiente Tabla enumera ciertos datos obtenidos de los precedentes Ejemplos.

TABLA (Propiedades del Polímero)

	<u>Testigo</u> <u>Ejemplo 1</u>	<u>Testigo</u> <u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo</u> <u>3</u>	<u>Ejemplo</u> <u>4</u>	<u>Testigo</u> <u>Ejemplo 5</u>
10 Estabilidad al calor	E	VP	E	B	E
Características de cierre por calor	B	P	E	E	E
15 AP	103	ND	122	120	104
Nebulosidad	P	MP	E	E	E
Densidad floja kg/m ³	457	ND	430	425	455
20 Iniciador Usado	PL	PL	PE	PIP	PE
Cómo se usa	Preformado	Preformado	In-Situ	Preformado	In-Situ
Tiempo de reacción	12 hr	6 hr	6 hr	6 hr	12 hr
25 Medios enfriadores	Camisa	Reflujo	Reflujo	Reflujo	Camisa
<p>E = Excelente; B= Buena; P= Pobre; MP= Muy Pobre; ND = No Determinada</p> <p>PL = Peróxido de Lauroilo</p> <p>PE = Peroxidicarbonato de etilo</p> <p>PIP = Peroxidicarbonato de isopropilo</p>					
30 AP	= Absorción de Plastificante (ASTM D 1755)				

374646



De acuerdo con estos datos se puede ver que es posible producir cloruro de polivinilo en menos tiempo sin la esperada pérdida de propiedades del polímero.

5 Aunque se han descrito ciertas formas representativas de realización y ciertos detalles para ilustrar la presente invención, resultará evidente para los entendidos en esta materia que es posible introducir diversos cambios y modificaciones sin apartarse por ello del principio o al
1 cance de la invención.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 28 de Enero de 1.969, bajo el número 794.784, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 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:
20

1.- Un procedimiento para producir una resina de cloruro de vinilo que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,8, polimerizando cloruro de vinilo en presencia de un peroxidicarbonato como iniciador, estando
25 presente el iniciador en una cantidad suficiente para producir la polimerización del cloruro de vinilo a un régimen de por lo menos 14,3%/hr, caracterizado por controlar

374646



5 el calor exotérmico de la reacción produciendo la evaporación de una parte del cloruro de vinilo con respecto al medio de reacción durante la polimerización en presencia de un agente antiespumante, condensar a un líquido el cloruro de vinilo así vaporizado, y hacer retornar el cloruro de vinilo líquido a dicho medio.

10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se forma in-situ el iniciador mediante un iniciador peroxidicarbonato que produce el componente presente en el cloruro de vinilo y un segundo componente presente en el agua y reactivo con el primer componente para producir dicho iniciador.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el iniciador es el resultado de la reacción de un haloformiato de alquilo y un peróxido.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el iniciador es el resultado de la reacción de un haloformiato de alquilo presente en el cloruro de vinilo y un peróxido presente en el agua.

20 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el iniciador es un peroxidicarbonato de dialquilo preformado.

6.- Un procedimiento para producir una resina de cloruro de vinilo.

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

374646



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

Madrid, 17 DIC. 1969

P.A.

Alberto de Lizasoain
por Poder. *Alto*

374646

13-12-69

PBG.