

387911

23 MAR



P.- 47.000

RTD/54/JB

Case CPE

2820 A

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>CO8</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS LIMITED

entidad ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO QUE COMPRENDE POLIMERIZAR CLORURO VINILICO EN CONDICIONES DE POLIMERIZACION POR EMULSION USANDO UN AGENTE EMULSIFICANTE DE JABON DE ACIDO GRASO SATURADO"

(Clase Internacional CO8f)

22.3.71

387911

23 MAR 1951



El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de material polímero por polimerización de cloruro de vinilo en dispersión acuosa.

Es bien conocida la polimerización de cloruro de vinilo en dispersión acuosa. Cuando la dispersión y el cloruro de vinilo polímero producido se encuentran en forma de finas gotitas o partículas que han sido estabilizadas por medio de agentes emulsificadores y similares, en una extensión tal que la dispersión acuosa es estable durante algún tiempo después que se hace cesar cualquier agitación mecánica utilizada para mantenerla, el proceso de polimerización es conocido como polimerización en emulsión.

Quando la dispersión y el material polímero producidos se encuentran en la forma de grandes gotitas o partículas que coalescen o se sedimentan desde la fase acuosa cuando se hace cesar la agitación mecánica, el proceso de polimerización es conocido como polimerización en suspensión.

Usualmente, están presentes sistemas estabilizadores de suspensión en un proceso de suspensión con el fin de controlar el tamaño de partículas y asegurar que la suspensión no se descomponga o disgregue durante la polimerización. La inestabilidad de los procesos de polimerización en suspensión es particularmente marcada en la etapa inicial de la polimerización, es decir antes de lograrse una polimerización de 50%.

La polimerización en emulsión tiene ciertas ventajas con relación a la polimerización en suspensión por el hecho de que puede ser llevada a cabo fácilmente con poco ensuciamiento o impurificación del reactor, con una elevada proporción de material monómero/polímero a fase



acuosa. Sin embargo, cuando se aplica a la producción de un polímero no formador de película tal como (cloruro de vinilo), el producto es difícil de aislar a causa del fino tamaño de partículas.

5 Un objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento mejorado para la polimerización de cloruro de vinilo en dispersión acuosa. Otro objeto más es crear un procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo que tienen buenas propiedades de elaboración.

10 ción.

Correspondientemente, el presente invento es un procedimiento que comprende polimerizar cloruro de vinilo bajo condiciones de polimerización en emulsión utilizando un agente emulsificador de jabón de ácido graso saturado,

15 dejar que el polímero en emulsión absorba monómero de cloruro de vinilo, transformar el sistema de emulsión en un sistema de suspensión por la adición de ácido, y polimerizar el monómero de cloruro de vinilo absorbido bajo condiciones de polimerización en suspensión. El cloruro de

20 vinilo en la polimerización de primera etapa puede ser mezclado, si se desea, con otros monómeros que sean copolimerizables con él con la condición de que el copolímero formado sea un copolímero no formador de película, es decir que tenga una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ )

25 por encima de  $10^{\circ}\text{C}$ . Tales copolímeros son incapaces de formar una película coherente cuando son depositados sobre un substrato apropiado a partir de una emulsión acuosa de ellos y son dejados secar a temperaturas por debajo de aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}$ , a saber de  $5-10^{\circ}\text{C}$ . Ejemplos de comonómeros apropiados son metacrilato de metilo, ésteres

387911

23



vinílicos tales como acetato de vinilo y acrilato de etilo, propileno, etileno, isobuteno y 4-metil-penteno 1. Generalmente, el monómero copolimerizable no estará presente en una cantidad mayor de 25% en peso del peso total de cloruro de vinilo y monómero copolimerizable empleados en la polimerización en emulsión de primera etapa.

El polímero de cloruro de vinilo en emulsión está presente en forma de un látex emulsificado o en forma de una suspensión cuando absorbe el cloruro de vinilo de segunda etapa.

El polímero en emulsión puede ser mezclado con otros polímeros en emulsión antes de la etapa de polimerización en suspensión del proceso. Esta técnica puede conducir a la producción de productos mezclados útiles. El polímero en emulsión añadido no precisa necesariamente ser un polímero no formador de película. Mezclas útiles de productos pueden formarse añadiendo al polímero en emulsión de cloruro de vinilo cualquiera de los aditivos conocidos para poli (cloruro de vinilo) que estén disponibles en dispersión acuosa apropiada. Ejemplos de tales aditivos son agentes reforzantes tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo y auxiliares de elaboración o tratamiento tales como copolímeros de estireno/acrilonitrilo y poli (metacrilato de metilo).

La cantidad de monómero de cloruro de vinilo de segunda etapa es preferiblemente no mayor que la cantidad de monómero que puede absorber el polímero en emulsión de cloruro de vinilo bajo las condiciones reinantes, aunque se pueden emplear si se desea cantidades mayores. El peso de monómero empleado en la segunda etapa es apropiadamente



no mayor que el peso de polímero en emulsión presente. En la práctica, la proporción de polímero a monómero se encuentra dentro del margen de 50:50 hasta 97,5:2,5 y está preferiblemente dentro del margen de 70:30 a 92,5:7,5.

5 El cloruro de vinilo empleado en la segunda etapa del proceso puede contener hasta 25% en peso de un monómero copolimerizable. Preferiblemente se utiliza cloruro de vinilo puro. Esta realización puede conducir a un proceso en el cual se produce homopolímero de cloruro de vinilo por un procedimiento en emulsión y se recupera en la forma de partículas a modo de glóbulos fácilmente manipulables.

10 La etapa de polimerización en emulsión del proceso se debe llevar a cabo en la presencia de un agente emulsificador de jabón de ácido graso saturado utilizando las técnicas de polimerización en emulsión bien conocidas. Estas están descritas, por ejemplo, en el volumen IX de la serie de monografías sobre las propiedades químicas, físicas y la tecnología de sustancias polímeras de elevado peso molecular, publicadas por Interscience Publishers, Inc., Nueva York.

15 Componentes convencionales de sistemas de polimerización de cloruro de vinilo pueden estar presentes en la etapa de polimerización en emulsión del presente invento, por ejemplo sistemas iniciadores de la polimerización, modificadores del peso molecular, preferiblemente solubles en agua, y similares. Se pueden emplear proporciones entre fases convencionales de fase orgánica a fase acuosa.

20 El cloruro de vinilo de segunda etapa puede ser añadido al látex de polímero en emulsión o, preferiblemente, el polímero en emulsión de cloruro de vinilo puede absorber cloruro de vinilo según se va formando y de este modo

387911



23 MAR 1944

5 durante la etapa de polimerización en emulsión llegará un momento en que el polímero de cloruro de vinilo formado tendrá absorbida en él una proporción secundaria de cloruro de vinilo. Después de esto y en cualquier momento subsi-

5 guiente, mientras que el sistema de polimerización contiene cloruro de vinilo, el sistema de polimerización en emulsión puede ser transformado en un sistema en suspensión de acuerdo con el presente invento.

10 Con el fin de transformar el sistema en emulsión en un sistema en suspensión, se prefiere destruir la emulsión en presencia de un sistema estabilizador de suspensión con el fin de impedir coagulación completa del polímero de cloruro de vinilo. Sin embargo, mediante cuidadoso control de la agitación a la que es sometido el sistema de polimeriza-

15 ción es posible transformar el sistema en emulsión en un sistema en suspensión, en ausencia de un estabilizador de suspensión.

20 El sistema en emulsión es transformado reduciendo la eficacia del agente emulsificador empleado mediante adición de un ácido al sistema. El agente emulsificador de jabón de ácido graso utilizado en la primera etapa del procedimiento es la sal de un ácido carboxílico saturado, ácido el cual no es un agente emulsificador eficaz. Por lo tanto, el sistema en emulsión es destruido por la adición de un

25 ácido relativamente fuerte al sistema, facilitando de este modo la formación del sistema en suspensión. Ejemplos de agentes emulsificadores de jabón de ácido carboxílico saturado apropiados son las sales de metal alcalino o amónicas de ácido láurico, de ácido esteárico, de ácido palmítico y de ácido mirístico. El ácido añadido es preferible-



mente soluble en agua. Ejemplos de ácidos preferidos son los ácidos acético, propiónico y fosfóricos. Otros ejemplos son sales de fosfato ácidas y los ácidos sulfúricos y clorhídrico.

5           Un sistema estabilizador de suspensión debe estar presente durante la segunda etapa del procedimiento del presente invento con el fin de asegurar que la polimerización del segundo monómero tenga lugar bajo condiciones de polimerización en suspensión. Sistemas estabilizadores de  
10 suspensión son bien conocidos y pueden contener agentes de suspensión del tipo orgánico o del tipo inorgánico, y pueden ser solubles en agua o insolubles en agua. Ejemplos de agentes de suspensión orgánicos apropiados son poli (alcohol  
15 vinílico), poli (acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, sales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico gelantina, éteres de celulosa, tales como metilcelulosa, hidroxipropil-metil-celulosa e hidroxietil-celulosa. Se  
20 pueden utilizar mezclas de agentes de suspensión orgánicos e inorgánicos. y de agentes de suspensión solubles en agua e insolubles en agua.

25           Condiciones de polimerización en suspensión convencionales pueden emplearse en la etapa de polimerización final del procedimiento del presente invento. Es posible utilizar una mayor proporción de fase orgánica a fase acuosa que la que se puede utilizar en procedimientos en que el cloruro de vinilo es polimerizado enteramente bajo condiciones en suspensión. De este modo, es posible convertir un sistema de polimerización en emulsión altamente concentrado en un sistema en suspensión sin tener que añadir necesariamente cantidades adicionales de agua.

387911



En la polimerización del material monómero absorbi-  
do, se prefiere emplear un iniciador de la polimerización.  
Tal como es convencional en sistemas de polimerización en  
suspensión, el iniciador de polimerización es, del modo  
5 más apropiado, soluble en el material monómero absorbido.

El producto del procedimiento del presente invento  
puede ser aislado por los medios convencionales utiliza-  
dos para polímeros en suspensión. Los productos se com-  
portan igual que polímeros en suspensión convencionales,  
10 por el hecho de que pueden ser lavados con facilidad y  
pueden ser recuperados por simples técnicas de filtración  
o decantación. Además, las partículas de polímero indivi-  
duales retienen su identidad en procesos de recuperación  
apropiados. Esto se encuentra en marcado contraste con  
15 el material polímero recuperado de procesos de polimeriza-  
ción en emulsión convencionales por coagulación, por ejem-  
plo por la adición de un electrolito, de las partículas  
de polímero en emulsión en el látex acuoso. El coágulo se  
encuentra frecuentemente en la forma de una crema o pasta  
20 en la cual es difícil lavar el polímero y desde la cual  
es difícil aislar polímero seco. Además, el producto ais-  
lado tiende a descomponerse nuevamente en partículas del  
tamaño de polímero en emulsión cuando es sometido a ciza-  
llamiento durante procesos de calentamiento y secado con-  
25 vencionales.

Los polímeros de cloruro de vinilo producidos de  
acuerdo con el presente invento son particularmente va-  
liosos por el hecho de que tienen rápidos tiempos de fu-  
sión, es decir que cuando son sometidos a trabajo en una  
máquina configuradora a presión y calentada, funden con



23

rapidez y fluyen fácilmente en la máquina. La propiedad de tiempos de fusión mejorados es retenida en la presencia de lubricantes que, en polímeros de cloruro de vinilo convencionales, tienden a aumentar los tiempos de fusión.

5 La adición de polímeros de cloruro de vinilo de acuerdo con el presente invento a polímeros de cloruro de vinilo convencionales proporciona mezclas que tienen tiempos de fusión sorprendentemente cortos.

10 El presente invento es ilustrado por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes indicadas están en peso.

Ejemplo 1. Se polimerizó cloruro de vinilo en emulsión acuosa utilizando estearato amónico en calidad de agente emulsificador para proporcionar un látex que tiene un contenido de polímero de 37%. Luego se preparó una resina en suspensión a partir de 75 partes de este látex de PCV (peso en seco) y 25 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta:

Cloruro de vinilo	175	g
Agua destilada	1.925	g
20 Latex de PCV (37% de sólidos)	1.400	g
Elvanol 50-42	7	g
Acido acético (al 10% en peso/peso)	70	ml
Peróxido de lauroilo	2	g

Poli (alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, viscosidad media.

25 El látex fue añadido con agitación a una solución del poli (alcohol vinílico) en 1 litro del agua destilada. Esto proporcionó una mezcla de pH 9,8. La solución en ácido acético fue añadida luego lentamente con agitación, lo que redujo el pH a 5.

387911

23M



5 Después la mezcla fue cargada en un reactor de acero inoxidable con el iniciador y el resto del agua. El reactor fue purgado con nitrógeno y fue puesto bajo vacío, y luego el cloruro de vinilo fue aspirado dentro del reactor. Para efectuar la polimerización el reactor fue ca-

10 lentado a 60°C durante 6 horas mientras se agitaba con 700 r.p.m. Después de 6 horas el reactor fue enfriado y el monómero residual fue separado por desgasificación. El producto fue filtrado con facilidad y fue lavado sobre el filtro. El material seco pesaba 610 g y el examen con microscopio electrónico de exploración mostró que contenía partículas de tamaño que oscilaba entre 20 y 100 u.

Ejemplo 2.-

15 Se preparó una resina en suspensión a partir de 90 partes (peso en seco) del látex de PCV descrito en el Ejemplo 1 y 10 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta:

20	Cloruro de vinilo	70 g
	Agua destilada	1.630 g
	Látex de PCV (37% de sólidos)	1.800 g
	Poli (alcohol vinílico) como el Ejem. 1	7 g
	Acido acético (al 10% en peso/ peso)	90 ml
	Peróxido de lauroilo	2,0 g

25 El procedimiento fue tal como se describe en el Ejemplo 1. Después de 6 horas a 60°C el reactor fue enfriado y desgasificado.

El producto fue filtrado nuevamente con facilidad y fue lavado sobre el filtro. Después de secar en una estufa de vacío a 45°C durante 48 horas el producto pesaba 700 g. El examen con microscopio electrónico de exploración mostró que consistía en partículas de tamaño que



oscilaba entre 20 y 100 u.

Ejemplo 3. Se preparó una resina a partir de 75 partes (peso en seco) del látex de PCV descrito en el Ejemplo 1 y 25 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta.

5	Cloruro de vinilo	175 g
	Agua destilada	1925 g
	Látex de PCV (37% de sólidos)	1400 g
	Poli (alcohol vinílico) como en el Ejem.1	7 g
10	Hidróxido de sodio (al 10% en peso/peso)	0,2 ml
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	80 ml
	Peróxido de lauroilo	2,0 g

El poli (alcohol vinílico) fue disuelto en el agua destilada y se añadió el hidróxido de sodio para aumentar el pH desde 5,3 a 10. El látex fue añadido a esta solución y fue agitado a fondo. Esta mezcla fue cargada en un reactor de acero inoxidable juntamente con los iniciadores. El reactor fue purgado con nitrógeno y fue puesto bajo vacío, y el cloruro de vinilo fue aspirado dentro de él. La carga fue agitada con 120 r.p.m. durante 30 minutos, bombeándose en ella durante los 10 minutos últimos de este período la solución de ácido acético.

La velocidad del agitador fue aumentada luego a 700 r.p.m. y la carga fue calentada a 60°C durante 6 horas, tiempo durante el cual tuvo lugar la polimerización. Después de este período la carga fue enfriada y desgasificada a la presión atmosférica.

El producto fue filtrado con facilidad y fue lavado sobre el filtro. Después de secar en una estufa de vacío a 45°C durante 48 horas se obtuvieron 656 g de producto.

387911

23



El examen en microscopio mostró que las partículas oscilaban entre 40 y 200 u.

Ejemplo, 4. Una resina fue preparada a partir de 90 partes (peso en seco) del látex de PCV descrito en el Ejemplo 1 y 10 partes de monómero con la siguiente receta.

Cloruro de vinilo	350 g
Agua destilada	8.500 g
Látex de PCV (36,5% de sólidos)	8.640 g
Alcotex 88-10	35 g
Peróxido de lauroilo	10 g
Poli (alcohol vinílico) hidrolizado en 88%, viscosidad media.	

El poli (alcohol vinílico) fue disuelto en 4 litros de agua y la solución fue vertida en un reactor de acero inoxidable. El resto del agua, el iniciador y el látex se añadieron luego y el reactor fue purgado con nitrógeno. El cloruro de vinilo fue aspirado dentro del reactor y la mezcla fue agitada con 700 r.p.m. La carga fue calentada a 60°C durante 6 horas, y luego fue enfriada y desgasificada a la atmósfera.

El producto fue separado con facilidad desde la fase acuosa mediante una centrífuga de cesta, y fue lavado con agua en la centrífuga. Se obtuvo un rendimiento de 3.370 g de producto seco. El examen en microscopio mostró que los tamaños de partículas oscilaban entre 20 y 60 u.

#### Ejemplos 5 a 14

En los ejemplos se emplearon dos métodos generales tal como se indican abajo como métodos A y B para tratar con cloruro de vinilo diversos polímeros en emulsión (látices) de poli (cloruro de vinilo) y luego recuperar



polímero en forma de suspensión después de completar el procedimiento de acuerdo con el presente invento. Los látices fueron preparados por técnicas de polimerización en emulsión normales utilizando los agentes emulsificadores indicados. Se utilizaron diversos productos químicos comerciales. Sus nombres químicos son los siguientes:

<u>Nombre comercial</u>	<u>Nombre químico</u>
Goshenol	Poli (alcohol vinílico)
Perkadox Y16	Peroxidicarbonato de di-terbutilciclohexilo
Alcotex 88-10	Poli (alcohol vinílico), hidrolizado en 88%, viscosidad media
Cellosize QP4400	Hidroxietilcelulosa, viscosidad media
Methocell 65HG	Hidroxipropilmetil celulosa, viscosidad media

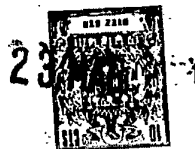
Método A. El agente o agentes en suspensión fueron disueltos en el agua destilada. El látex fue añadido a la solución agitada. La solución en ácido acético fue añadida lentamente con agitación para reducir el pH de la solución a 5.

La mezcla fue cargada en un reactor de acero inoxidable, juntamente con el iniciador. Después de purgar y poner bajo vacío el reactor, el cloruro de vinilo fue aspirado dentro de él. La polimerización se llevó a cabo calentando el reactor a 60°C durante 6 horas mientras se agitaba con la velocidad de agitador especificada.

Después de 6 horas el reactor fue enfriado y el monómero residual fue evacuado por desgasificación.

El producto fue separado con facilidad desde la fase acuosa mediante una centrífuga de cesta y fue lavado

387911



con agua en la centrífuga. Luego fue secado en una estufa de vacío a 45°C.

5 Método B. El agente o agentes de suspensión fueron disueltos en el agua destilada y el látex fue añadido a la solución agitada. La mezcla fue cargada en un reactor de acero inoxidable con el iniciador.

10 La mezcla fue agitada con 300 r.p.m. (a menos que se indique otra cosa) durante 15 minutos, añadiéndose la solución de ácido acético, durante los últimos 10 minutos de éste periodo. El reactor fue purgado con nitrógeno y fue puesto bajo vacío. El cloruro de vinilo fue aspirado luego dentro del reactor.

15 La polimerización se llevó a cabo a continuación calentando el reactor a la temperatura especificada durante el tiempo indicado mientras se agitaba con la velocidad del agitador especificada. Después de este periodo, el reactor fue enfriado y el monómero residual fue evacuado por desgasificación.

20 El producto fue separado con facilidad desde la fase acuosa mediante una centrífuga de cesta y fue lavado con agua en la centrífuga. Luego fue secado en una estufa de vacío a 45°C.

25 Ejemplo 5.- Se aplicó el método A a los siguientes materiales utilizando una velocidad del agitador de 600 r.p.m. para la polimerización de suspensión.

Cloruro de vinilo	225 g
Agua destilada	1.500 g
Goshenol	3,5 g
Gelatina	3,5 g
Látex de PCV (18,5% de sólidos)	1.530 g



Acido acético (al 10% en peso/peso)	270 ml
Perkadox Y16	1 g
Proporción de cloruro de vinilo/PCV	45/55

5 El emulsificador era lautato de amonio. El rendimiento de polímero era de 329 g.

Ejemplo 6. El método A fue aplicado a los siguientes materiales utilizando una velocidad del agitador de 600 r.p.m. para la polimerización en suspensión:

Cloruro de vinilo	175 g
10 Agua destilada	2.000 g
Látex de PCV (33% de sólidos)	1.200 g
Cellosize QP4400	1,2 g
Methocell 65HG50	0,8 g
Acido acético (al 10% en peso/peso)	80 ml
15 Peróxido de lauroilo	1 g
Proporción de cloruro de vinilo/PCV	30/70

El emulsificador en el látex era estearato de amonio. El rendimiento de polímero era de 466 g.

20 Ejemplo 7. El método A fue aplicado a los siguientes materiales utilizando una velocidad del agitador de 700 r.p.m. para la polimerización en suspensión.

Cloruro de vinilo	40 g
Agua destilada	270 g
Látex de PCV (29% de sólidos)	2.660 g
25 Alcotex 88-10	1,75 g
Acido acético (al 10% en peso/peso)	150 ml
Peróxido de lauroilo	1 g
Proporción del cloruro de vinilo/PCV	5/95

El emulsificador era estearato de amonio. El rendimiento de polímero era de 562 g.

387911

23



Ejemplo 8. El método B fue aplicado a los siguientes materiales:

	Cloruro de vinilo	600 g
	Agua destilada	2000 g
	Látex de P CV (29,1% de sólidos)	950 g
	Goshenol	3,5 g
5	Gelatina	3,5 g
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	230 ml
	Perkadox Y16	2 g
	Proporción de cloruro de vinilo/PCV	30/70
	Velocidad del agitador	700 r.p.m

Los emulsificadores en el látex eran miristato y palmitato de amonio. El rendimiento de polímero era de 569 g después de 6 horas a 50°C.

Ejemplo 9.-

El método B fue aplicado a los siguientes materiales:

	Cloruro de vinilo	225 g
	Látex de PCV (30,5% de sólidos)	900 g
15	Methocell 65HG50	0,8 g
	Cellosize QP4400	1,2 g
	Agua destilada	1900 g
	Peróxido de lauroilo	1 g
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	250 ml
	Proporción de cloruro de vinilo/PCV	45/55

Los emulsificadores en el látex eran estearato de amonio y laurato de amonio.

Velocidad del agitador 600 r.p.m.

Rendimiento 400 g después de 6 horas a 60°C.

Ejemplo 10.

El método B fue aplicado a los siguientes materiales:

	Cloruro de vinilo	225 g
	Látex de PCV (31,6% de sólidos)	870 g
	Agua destilada	2000 g
	Alcotex 88-10	3 g
	Peróxido de lauroilo	0,5 g
	Perkadox Y16	1 g
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	200 ml
	Velocidad del agitador	700 rpm
25	Rendimiento después de 4 1/2 horas a 50°C.	379 g



Ejemplo 11.

El método B fue aplicado a los siguientes materia-

les:

	Cloruro de vinilo	125 g
	Látex de PCV (29,7% de sólidos)	1500 g
	Alcotex 88-10	7 g
	Agua destilanda	1800 g
5	Perkadox Y16	1 g
	Peróxido de lauroilo	0,2 g
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	250 ml
	Velocidad del agitador	700 r.p.m.
	Rendimiento después de 6 horas a 50°C	502 g

Ejemplo 12.

El método B fue aplicado a los siguientes materia-

10 les:

	Cloruro de vinilo	125 g
	Agua destilada	2.000 g
	Methocell 65HG	0,8 g
	Cellosize QP 4400	1,2 g
	Látex de PCV (28,6% de sólidos)	1.000 g
	Perkadox Y16	1 g
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	220 ml
	Velocidad del agitador	700 r.p.m.
15	Rendimiento después de 6 horas a 50°C	302 g

Ejemplo 13.

El método B fue aplicado a los siguientes materia-

les:

	Cloruro de vinilo	36 g
20	Látex de PCV (34,7% de sólidos)	2000 g
	Goshenol	3,5 g
	Agua destilada	1300 g
	Acido acético (al 10% en peso/peso)	200 ml
	Perkadox Y16	0,3 g
25	Velocidad del agitador	700 r.p.m.
	Rendimiento después de 6 horas a 50°C	728 g

Ejemplo 14.

El método B fue aplicado a los siguientes materia-

les:

387911

23 MAR 1971



Cloruro de vinilo	225 g
Látex de PCV (32,5% de sólidos)	850 g
Methocell 65HG	0,8 g
Cellosize QP4400	1,2 g
Agua destilada	1.950 g
Peróxido de lauroilo	1 g
Acido acético (al 10% en peso/peso)	200 ml
Velocidad del agitador	700 rpm
Rendimiento después de 8 horas a 60°C	435 g

5 En todos los ejemplos 5 a 14 inclusive, el producto se obtuvo en una forma de suspensión y podía ser recogido y lavado con facilidad en la centrífuga de cesta. En contraste con esto, los intentos de aislar poli (cloruro de vinilo) desde los látices utilizados en estos ejemplos

10 después de coagulación de las partículas en emulsión dieron lugar a cremas que eran difíciles de lavar y a productos aglomerados que se descomponían en partículas muy finas cuando eran sometidas a cizallamiento.

Ejemplo 15.

15 Una resina en suspensión fue preparada produciendo primeramente un látex de PCV que contenía cloruro de vinilo libre e incorporando en él luego "in situ" en una polimerización en suspensión más cantidad de cloruro de vinilo.

20 La carga global era:

Cloruro de vinilo	1.100 g
Agua destilada	2,500 g
Acido esteárico	60 g
Amoníaco (0,88)	140 ml
Persulfato amónico	0,2 g
Metabisulfito sódico	0,05 g
Alcotex 88-10	5,5 g
Acido acético glacial	60 ml
25 Peróxido de lauroilo	1 g

Amoníaco, ácido esteárico (que forman estearato de amonio como agente emulsificador y persulfato de amonio, metabisulfito sódico y 2.000 ml de agua destilada fueron cargados en un reactor de acero inoxidable. El reactor fue cerrado herméticamente, fue purgado con nitrógeno y



fue puesto bajo vacío. 1000 g del cloruro de vinilo fueron aspirados dentro del reactor y la carga fue agitada con 300 r.p.m. La carga fue calentada a 50°C durante 8 horas, después de cuyo periodo de tiempo era evidente que se  
5 había alcanzado la conversión máxima (aproximadamente 92%) (esto fue indicado por el hecho de que el contenido de sólido permanecía constante en aproximadamente 30,8%).

El poli. (alcohol vinílico) fue disuelto en 250 ml de agua destilada y la solución fue mezclada con el ácido  
10 glacial. La mezcla fue bombeada dentro del reactor durante un periodo de 30 minutos y los 250 ml restantes en agua destilada fueron bombeados posteriormente durante un periodo de 25 minutos.

El peróxido de lauroilo fue disuelto en 100 g de  
15 monómero de cloruro de vinilo y esta solución fue bombeada dentro del reactor.

La velocidad del agitador fue aumentada a 600 r.p.m. y la temperatura del reactor aumentó a 60°C. La carga fue mantenida a 60°C durante 9 1/2 horas. Después  
20 de este periodo la carga fue enfriada y el monómero residual fue evacuado por desgasificación.

El producto fue separado con facilidad desde la fase acuosa con centrífuga de cesta y fue lavado con agua en la centrífuga. Luego fue secado en una estufa de vacío  
25 a 45°C. El rendimiento era de 988 g.

Ejemplo 16.- Se preparó una resina en suspensión a partir de 55 partes de un látex de PCV (peso en seco) y 45 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta:

Cloruro de vinilo	225 g
Látex de PCV (31,5% de sólidos)	870 g



387911

Alcotex 88-10	3,5 g
Agua destilada	2.000 g
Acido ortofosfórico (al 10%)	85 ml
Peróxido de caprililo	1 g

5 El emulsificador en el látex era laurato de potasio.

10 El poli (alcohol vinílico) fue disuelto en el agua destilada y el látex fue añadido a la solución. Esta mezcla, juntamente con el peróxido de caprililo fueron cargados en un reactor de acero inoxidable. La carga fue agitada con 300 r.p.m. durante 20 minutos, añadiéndose el ácido ortofosfórico durante los 10 minutos últimos de este periodo. El reactor fue purgado con nitrógeno y fue puesto bajo vacío. El cloruro de vinilo fue aspirado luego dentro del reactor.

15

La polimerización se llevó a cabo luego calentando el reactor a 60°C durante 8 horas mientras se agitaba la carga con 700 r.p.m. Después de 8 horas, la carga fue enfriada y el monómero residual fue evacuado por desgasificación.

20

El producto fue separado con facilidad desde la fase acuosa por centrifuga de cesta y fue lavado con agua en la centrifuga. Luego fue secado en una estufa de vacío a 45°C. El rendimiento era de 418 g.

25 Ejemplo 17. Se preparó una resina en suspensión a partir de 55 partes del látex de PCV (peso en seco y 45 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta:

Cloruro de vinilo	225 g
Látex de PCV (28,8% de sólidos)	955 g
Cellosize QP4400	1,2 g

387911

Methocell 65HG	0,8 g
Agua destilada	1900 g
Acido ortofosfórico (al 10%)	390 ml
Perkadox Y16	1 g

5 El emulsificador en el látex era laurato de amonio.  
La hidroxietilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa fueron disueltas en el agua destilada, y el látex fue añadido a la solución. Esta mezcla, juntamente con el Perkadox Y16, fueron cargados en un reactor de acero inoxidable. La carga fue agitada con 300 r.p.m. durante 20 minutos, añadiéndose el ácido ortofosfórico durante los 10 minutos últimos de este periodo. El reactor fue purgado con nitrógeno y fue puesto bajo vacío. Luego, el cloruro de vinilo fue aspirado luego dentro del reactor.

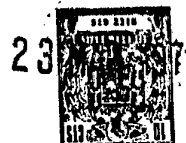
15 A continuación se llevó a cabo la polimerización calentando el reactor a 50°C durante 10 horas mientras se agitaba la carga con 700 r.p.m. Después de 10 horas, la carga fue enfriada y el monómero residual fue evacuado por desgasificación.

20 El producto fue separado con facilidad desde la fase acuosa con centrífuga de cesta y fue lavado con agua en la centrífuga. Luego fue secado en una estufa de vacío a 45°C. El rendimiento era de 447 g.

25 Ejemplo 18. Una resina en suspensión fue preparada a partir de 90 partes de un látex de poli (cloruro de vinilo) (peso en seco) y de 10 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta:

Cloruro de vinilo	70 g
Látex de PCV (34,5% de sólidos)	1.800 g
Agua destilada	1.630 g

387911



Elvanol 50-42 1 g  
Acido acético (al 10% en peso/peso) 90 ml  
Peróxido de lauroilo 2 g  
Poli (alcohol vinílico), parcialmente hidrolizado, visco-  
sidad media.

5

El emulsificador en el látex era estearato de amonio.

El poli (alcohol vinílico) fue disuelto en el agua destilada y el látex fue añadido a la solución y se agitó a fondo. Esta mezcla fue cargada en un reactor de acero inoxidable juntamente con el iniciador. El reactor fue purgado con nitrógeno y fue puesto bajo vacío y el cloruro de vinilo fue aspirado dentro de él.

10

15

La carga fue agitada con 120 r.p.m. durante 30 minutos bombeándose dentro de él la solución de ácido acético durante los últimos 10 minutos de este periodo. La velocidad del agitador fue aumentada luego a 700 r.p.m. y la carga fue calentada a 60°C durante 6 horas, tiempo durante el cual tuvo lugar polimerización. Después de este periodo la carga fue enfriada y desgasificada a la presión atmosférica.

20

El producto fue filtrado con facilidad y fue lavado sobre el filtro. Después de secar en una estufa de vacío a 45°C, el producto pesaba 685 g.

25

Ejemplo 19. Una resina en suspensión fue preparada a partir de 90 partes de un látex de poli (cloruro de vinilo) (peso en seco) y de 10 partes de cloruro de vinilo con la siguiente receta:

Cloruro de vinilo 600 g  
Látex de PCV (36% de sólidos) 15.000 g

# 387911

23



Agua destilada	3.600 g
Alcotex 88-10	35 g
Acido acético (al 10% en peso/peso)	1.000 ml
Peróxido de lauroilo	10 g

5 El emulsificador en el látex era estearato de amonio  
El procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 18 pero el producto fue secado en una estufa de aire circulante a 50°C.

El rendimiento era de 5.616 g.

10 Los productos de los ejemplos 6, 18 y 19 fueron ensayados tal como se describe a continuación en un aparato Brebender en cuanto a tiempos de fusión, y fueron comparados con polímeros convencionales de poli (cloruro de vinilo). El aparato Brabender fue hecho trabajar bajo las siguientes condiciones:

Baño de aceite	- 140°C
Cámara de mezclado	- 135°C
Velocidad del mezclador	- 30 r.p.m.
Carga	- 32 g

20 Los polímeros de poli (cloruro de vinilo) fueron formulados, antes de ensayar, del siguiente modo:

Polímero	- 100 partes en peso
Estabilizador de estaño (Melite 31)	- 1,5 partes en peso
25 Acido esteárico (lubricante)	- tal como se indica.

La tabla 1 indica los tiempos de fusión en minutos de tres polímeros comerciales de poli (cloruro de vinilo) Breon 115, Breon 113 (vendido por BP Chemicals International Limited) y D 65/6 (vendido por Imperial Chemical Industries Limited), el polímero secado por pulverización.

387911

23 MAR



obtenido a partir de los látices utilizados en los ejemplos 6 y 18, con los tiempos de fusión de los productos de los ejemplos 6 y 18 con niveles variables de lubricante añadido.

5

TABLA I

Partes de lubricante por 100 partes de polímero	Breon 115	Breon 113	D 65/6	Látex secado por pulverización.	Ejemplos 6	Ejemplos 18
0,5	6	9,5	no ensayado	6	I	no ensayado
1,0	-	60	60	10,5	I	I
2,0	-	-	-	-	I	I
4,0	-	-	-	-	I	2

10

15

I=Inmediato

La tabla 2 indica los tiempos de fusión en minutos para varias mezclas de Breon 115 con un polímero de poli (cloruro de vinilo) en emulsión comercialmente disponible (Vestolit G, el polímero secado por pulverización a partir del látex utilizado en los ejemplos 6 y 19 y los productos de los ejemplos 6 y 19. La formulación utilizada era

20

Breon 115	-(100 - x)	partes en peso
Polímero añadido	- X	partes en peso
Acido esteárico	- 1,25	partes en peso
Estabilizador de estaño (Mellite 31)	- 1,5	partes en peso

25

387911

TABLA 2



Valor de x	Polímero añadido			
	Vestolit G	Látex secado por pulverización	Ejemplo 19	Ejemplo 6
5	0	54	54	54
	10	-	24,5	-
	20	120	11	12
	40	120	3	-
10	50	6,25	1,5	2

La tabla 3 indica los tiempos de fusión en minutos para varias mezclas formuladas como en la Tabla 2 de Breon 115 con el polímero secado por pulverización a partir del látex utilizado en el Ejemplo 19 y el producto del ejemplo 19 con un nivel de lubricante de 0,5 partes en peso de ácido estárico y un contenido de estabilizador de estaño de 1,5 partes en peso.

387911



TABLA 3

	Valor de X	Látex secado por pulverización	Ejemplo 19
5	0	3	3
	10	5	3
	20	6	2,25
10	40	5	1,5
	100	4	Inmediata

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 6 de Febrero de 1970 nº 5798/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento que comprende polimerizar cloruro de vinilo bajo condiciones de polimerización en emulsión utilizando un agente emulsificador de jabón de ácido graso saturado, dejar que el polímero en emulsión absorba monómero de cloruro de vinilo, transformar el sistema en emulsión en un sistema en suspensión por la adición de



ácido y polimerizar el monómero de cloruro de vinilo adsorbido bajo condiciones de polimerización en suspensión.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el peso de material monómero empleado en la segunda etapa es tal que la proporción de polímero a monómero se encuentra dentro del margen de 70:30 a 92,5:7,5.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en que el segundo material monómero es cloruro de vinilo puro.

10 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el material monómero de segunda etapa comprende cloruro de vinilo no polimerizado procedente de la polimerización de primera etapa.

15 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el agente emulsificador de jabón de ácido graso saturado es una sal de metal alcalino o de amonio de ácido láurico, ácido esteárico, ácido palmítico o ácido mirístico.

20 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el ácido utilizado para transformar el sistema en emulsión en un sistema en suspensión es ácido acético, ácido propiónico o ácido fosfórico.

25 7.- Un procedimiento que comprende polimerizar cloruro vinílico en condiciones de polimerización por emulsión usando un agente emulsificante de jabón de ácido graso saturado.

387911 20 ABR



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

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

5

Madrid,

20 ABR. 1971

P.A.

Alberto de Sainza  
Por Foda

SAP#

13.4.71