

401914

25



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P.- 50.788

Case CPE.2914

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl.ª: *CO8F*

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de BP CHEMICALS INTERNATIONAL LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres,
EC2Y 9BU, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN PO
LIMERO DE CLORURO DE VINILO"

(Clase Internacional CO8f)

401914



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo por polimerización de radical libre. Por polímero de cloruro de vinilo se entiende a lo largo de esta memoria descriptiva poli(cloruro de vinilo) o un copolímero de cloruro de vinilo que contiene una proporción principal de cloruro de vinilo y preferiblemente no más de 20% en peso de materias copolimerizables. Tales polímeros se obtienen por la polimerización de monómero de cloruro de vinilo, expresión ésta que se utilizará en lo sucesivo para hacer referencia al cloruro de vinilo propiamente dicho o a una mezcla de cloruro de vinilo con un compuesto o compuestos copolimerizables en una proporción tal que, en la polimerización, se obtenga un polímero de cloruro de vinilo como se ha definido arriba. Materias copolimerizables típicas son: acrilonitrilo; acetato de vinilo; olefinas tales como cloruro de vinilideno, etileno, propileno, isobuteno y 4-metil-penteno-1; ésteres de acrilato y metacrilato, p.ej. metacrilato de metilo; y ésteres de fumarato y maleato.

Se han producido polímeros de cloruro de vinilo que tienen cristalinidades ampliamente diferentes y, como resultado de ello, sus propiedades

401914



han sido distintas. El porcentaje de cristalinidad de un polímero se puede medir de acuerdo con el método expuesto en la memoria descriptiva de patente británica Núm. 847.676. El método utilizado en dicha patente se describe como sigue:

5 Se obtiene una muestra del polímero en forma de una lámina delgada (de 76,2 micras de espesor aproximadamente), bien sea por prensado a 160°C, o bien (si es más conveniente) por colada a partir de una solución en tetrahidrofurano sobre una placa de vidrio. Después que se ha reconocido la lámina calentando durante 3 horas a 150°C y enfriando lentamente hasta la temperatura ambiente con objeto de cristalizarla en la máxima proporción, se monta en una cámara cilíndrica de difracción de rayos X perpendicular al haz, y se obtiene una fotografía de difracción de rayos X utilizando radiación $K\alpha$ de cobre que se ha filtrado a fin de que solamente se utilice la radiación $K\alpha$. La variación de intensidad con el ángulo de Bragg de la fotografía se obtiene haciendo un recorrido transversal con microfotómetro a lo largo del ecuador de la fotografía. Para obtener el porcentaje de cristalinidad de la muestra, se compara la intensidad de la fotografía por un método similar al de J.L. Matthews, Peise y R.B.

401914 25



Richards (Acta Crystallographica, Volumen 2 (1949),
páginas 85-9) con una curva correspondiente al po-
li(cloruro de vinilo) amorfo, que se muestra en el
dibujo adjunto a la Memoria Descriptiva Provisional
5 de la Patente Británica 847.676. Para obtener una
muestra sustancialmente amorfa de poli(cloruro de
vinilo), a la que se refiere esta curva, se cortó
una muestra de aproximadamente 1 mm de espesor a
partir de una lámina de poli(cloruro de vinilo)
10 transparente y no plastificado, vendido bajo la Mar-
ca Comercial Registrada "Darvic"; se colocó esta
muestra entre placas metálicas vidriadas formando
un emparedado ("sandwich"), se calentó sobre una
placa de calefacción hasta que se fundió el políme-
15 ro, y, estando todavía fundido el polímero, se su-
mergió el "sandwich" en agua fría. Un recorrido
transversal con microfotómetro a lo largo del ecua-
dor de una fotografía de difracción de rayos X de
esta muestra enfriada bruscamente, obtenido de la
20 manera ya descrita, proporcionó la curva del dibujo
que se adjunta a la Memoria Descriptiva Provisional
de la Patente Británica 847.676, en la cual se mues-
tra la intensidad en función del ángulo de Bragg
representado en grados a lo largo del eje horizon-
25 tal del dibujo.

12.5.72

401914

25



El dibujo que acompaña a la Memoria Des-
criptiva Completa de la Patente Británica 847.676
muestra una curva BCDEFGJ obtenida para una mues-
tra de poli(cloruro de vinilo) cristalino. Se re-
5 presenta también en este dibujo una curva BDFJ co-
rrespondiente a una muestra amorfa tomada del dibu-
jo que acompaña a la Memoria Descriptiva Provisional
de la Patente Británica 847.676. La curva corres-
pondiente a la muestra amorfa se selecciona de tal
10 manera que su mínimo toque justamente a la curva
BCDEFGJ en el punto D, en el que se supone que no
se produce difracción cristalina alguna, y de tal
modo que se adapte a la curva BCDEFGJ en ángulos al-
tos y bajos. La línea recta BJ indica el nivel de
15 fondo de intensidad y el área por debajo de esta
línea se desprecia en el cálculo de la cristaliza-
bilidad de la muestra.

El porcentaje de cristalizabilidad de la
muestra a la que se refiere la curva BCDEFGJ es
20 igual a $100 \cdot X/A + X$, donde A es el área limitada
por la línea recta BJ y la curva correspondiente
a la curva amorfa, y donde X es la suma de las áreas
comprendidas entre la curva correspondiente a la
muestra cristalina y la curva correspondiente a la
25 muestra amorfa. El porcentaje de cristalinidad de

401914



la muestra a la que se refiere la curva BCDEFGJ es,
por consiguiente, aproximadamente 25%. La figura 1
que se adjunta es una copia del dibujo que acompa-
ña a la Memoria Descriptiva Completa de la Patente
5 Británica 847,676.

A lo largo de esta memoria descriptiva,
la cristalinidad de los polímeros se expresa como
un factor de orden, que es igual al porcentaje de
cristalinidad descrito en la memoria descriptiva
10 847.676 excepto que es el valor medio de los porcen-
tajes de cristalinidades determinados a 50°C, 80°C,
110°C y 140°C y que, en el cálculo de cada porcen-
taje de cristalinidad, se desprecia el área peque-
ña próxima a G en el cálculo del valor de X.

15 La cristalinidad de un polímero de clo-
ruro de vinilo, determinada por su factor de orden,
depende en alto grado de la temperatura a la que
se formó por polimerización de radical libre del mo
número de cloruro de vinilo. Los procedimientos de
20 radical libre convencionales para la fabricación
de polímeros de cloruro de vinilo que son capaces
de ser llevados a cabo en escala industrial requie-
ren usualmente una temperatura de polimerización
comprendida entre 30 y 80°C, y más adecuadamente
25 entre 43 y 70°C. Tales procedimientos proporcionan

401914

25 MAY 1969



5 usualmente polímeros de cloruro de vinilo que tienen factores de orden comprendidos en el campo de 10 a 16. Los factores de orden de cierto número de polímeros de cloruro de vinilo comercialmente asequibles se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

	<u>Polímeros de Cloruro de Vinilo</u>	<u>Factores de Orden medios</u>
	Breon 115	15,9
10	Breon 113	14,7
	Breon 107	12,7
	Corvic D50/16	12,7
	Lucovyl GB8010	13,3
	Pevikon KL-2	14,2
15	Vestolit G	15,8

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de un polímero de cloruro de vinilo que tiene un factor de orden mayor de 16 o menor de 10 utilizando un procedimiento convencional de polimerización de radical libre, es decir, un procedimiento llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 30 y 80°C.

25 De acuerdo con ello, la presente inven--

401914

25



ción es un procedimiento para la producción de un
polímero de cloruro de vinilo (como se define en
esta memoria) que comprende añadir un polímero de
cloruro de vinilo de siembra en forma finamente di
5 vidida que tiene un factor de orden mayor de 16 ó
menor de 10, respectivamente, a monómero de cloru-
ro de vinilo (como se define en esta memoria), y
polimerizar el monómero de cloruro de vinilo en
suspensión o en masa, en condiciones de polimeriza
10 ción de radical libre, con dicho polímero de siem-
bra dispersado en el mismo a una temperatura com-
prendida en el campo que va desde 30 a 80°C para
producir un polímero de cloruro de vinilo que tie-
ne un factor de orden mayor de 16 ó menor de 10,
15 respectivamente.

Las técnicas para la polimerización de
monómero de cloruro de vinilo con objeto de produ
cir polímeros más cristalinos o menos cristalinos
son bien conocidas y pueden implicar técnicas de
20 polimerización en masa, en suspensión o en emul-
sión. Generalmente, con objeto de obtener un pro-
ducto más cristalino utilizando un iniciador de po
limerización de radical libre, es necesario polime
rizar a temperatura baja, y análogamente, para pro
25 ducir una materia menos cristalina, es necesario

401914

25 MAYO 1972



5 polimerizar a temperatura alta. Descripciones de ta
les procedimientos de polimerización pueden encon-
trarse en el artículo "Structure and Properties of
Crystalline Polyvinyl Chloride" ("Estructura y Pro-
piedades del Poli(cloruro de vinilo) Cristalino"),
por G. Pezzin en "Plastics and Polymers", Agosto de
1969, págs. 295 y siguientes. Se pueden preparar
también polímeros de cloruro de vinilo que tienen
estructura más cristalina o menos cristalina por po-
10 limerización de cloruro de vinilo empleando una di-
versidad de catalizadores iónicos y catalizadores
del tipo de los complejos coordinados. Un tal pro-
cedimiento se describe en la Memoria Descriptiva de
Patente Británica 847.676.

15 El polímero del cloruro de vinilo de siem-
bra se halla en una forma finamente dividida cuando
se añade al monómero de cloruro de vinilo. Por "fi-
namente dividido" se entiende que las partículas po-
límeras de cloruro de vinilo tienen un tamaño medio
preferiblemente menor de 200 μ m. Preferiblemente,
20 el tamaño de las partículas del polímero de siembra
es inferior a 100 μ m, y generalmente se obtienen
los resultados óptimos con siembras de polímero de
cloruro de vinilo que tienen un tamaño de partícula
25 inferior a 10 μ m. Las técnicas de polimerización

40 19 14 25



descritas arriba para la preparación de polímeros más cristalinos o menos cristalinos se pueden adaptar fácilmente con el fin de que el producto se encuentre en una forma apropiada, finamente dividida.

5 El polímero de siembra finamente dividido se puede añadir al monómero y puede distribuirse en éste por cualquier medio adecuado. La técnica precisa adoptada dependerá en gran parte del método utilizado para la producción del polímero de siembra y de la forma en la que se produce dicho polímero de siembra. Por ejemplo, si el polímero de siembra se produce por polimerización en masa, usualmente lo más conveniente es detener la polimerización en una etapa precoz con el fin de producir el polímero de siembra finamente dividido directamente en el seno del monómero de cloruro de vinilo. Esta mezcla de polímero de siembra y monómero se puede polimerizar después en condiciones convencionales de polimerización de radical libre, bien sea conforme a un procedimiento en masa o un procedimiento en suspensión. Cuando se produce el polímero de siembra por un procedimiento en suspensión o emulsión, las condiciones de polimerización no convencionales que dan lugar a un polímero de siembra que tiene el factor de orden deseado se pueden

10

15

20

25

401914



modificar antes de que se haya completado la poli-
merización del monómero. En tales casos, se puede
continuar la polimerización del monómero lo más pre-
feriblemente en condiciones de suspensión emplean-
5 do condiciones convencionales de polimerización de
radical libre. Si se desea, se pueden añadir al
sistema cantidades adicionales de monómero de clo-
ruro de vinilo y monómeros copolimerizables cuando
se comienza el procedimiento de polimerización con-
10 vencional. Alternativamente, la polimerización en
emulsión o suspensión para producir el polímero de
siembra deseado se puede llevar a cabo hasta ser
completa en las condiciones especiales de polimeri-
zación con objeto de producir la siembra en forma
15 de un polímero en suspensión o emulsión. Este polí-
mero se puede añadir entonces a una polimerización
convencional en suspensión para proporcionar un pro-
cedimiento de acuerdo con la presente invención.
Si se desea utilizar un polímero de siembra produci-
20 do por técnicas de emulsión o suspensión en un pro-
cedimiento convencional de polimerización en masa,
puede ser necesario secar el polímero de siembra
antes de añadirlo a un sistema de polimerización en
masa. Cuando se prepara el polímero de siembra por
25 polimerización en solución se pueden emplear diver-

12.5.72

401914

25 MAY 1972
25 MAY 1972

sas técnicas, a saber, la adición de líquidos miscibles o inmiscibles al sistema con objeto de precipitar el polímero de siembra en la forma finamente dividida que se desea.

5 Generalmente, se encuentra que un polímero de factor de orden alto o bajo preparado de acuerdo con la presente invención no se puede utilizar por sí mismo satisfactoriamente para sembrar una polimerización ulterior de acuerdo con la presente invención, debido a que una tal siembra no controlará normalmente el factor de orden del polímero producido.

10 La etapa final del procedimiento de la presente invención, esto es, la polimerización convencional de radical libre del monómero de cloruro de vinilo se puede llevar a cabo empleando las técnicas bien conocidas de polimerización de cloruro de vinilo en suspensión o en masa. Se ha encontrado que la polimerización en emulsión no es satisfactoria para la etapa final del procedimiento. Como se ha indicado arriba, en la mayoría de las técnicas convencionales de polimerización de cloruro de vinilo se opera entre 30 y 80°C, y se prefiere operar en la segunda etapa del procedimiento de la invención a una temperatura comprendida dentro de

401914

25



este intervalo.

Se ha encontrado que cantidades muy pequeñas del polímero de cloruro de vinilo de siembra producen un efecto acusado por lo que se refiere al control del factor de orden del producto final. En general, el factor de orden del producto final será similar al del polímero de siembra. Como el polímero de siembra es más caro que el producto final a producir debido a la técnica de polimerización especializada que ha de utilizarse para su producción, es económicamente deseable emplear sólo una cantidad suficiente de polímero de siembra para impartir la cristalinidad deseada al producto final.

La cantidad mínima de siembra requerida varía considerablemente dependiendo de la naturaleza de la siembra y de la polimerización que haya de sembrarse. En algunos casos puede ser tan pequeña como 0,1%, pero generalmente es del orden de 0,5 a 5%. No obstante, la cantidad de polímero de siembra empleada puede variar ampliamente; por ejemplo, la proporción en peso de polímero de siembra a monómero puede estar comprendida dentro del campo que va desde 0,1:99,9 hasta 50:50, o preferiblemente en el campo de 0,5:99,5 a 20:80. Particu-

401914

25



larmente, se prefiere utilizar una proporción de polímero de siembra a monómero comprendida en el campo de 5:95 a 10:90.

5 Los polímeros que tienen factores de orden excepcionalmente altos y bajos poseen propiedades que difieren de las correspondientes a los polímeros convencionales de cloruro de vinilo. Por ejemplo, los polímeros de factor de orden bajo tienen puntos de reblandecimiento inferiores, lo cual
10 tiende a hacer que sean más fáciles de transformar, pero al mismo tiempo tienen en general un mayor límite elástico de tracción y son más rígidos (mayor módulo de tracción) que los polímeros convencionales.

15 Los polímeros de factor de orden alto son más apropiados para la producción de fibras y filamentos que los polímeros convencionales. El polímero de cloruro de vinilo de alto orden tiene alta estabilidad térmica y un punto de reblandecimiento más alto, lo que le hace más adecuado para
20 aquellas aplicaciones en las que hay que hacer frente a temperaturas elevadas. El procedimiento de la presente invención es particularmente adecuado para la producción de polímeros de cloruro de vinilo que
25 tienen factores de orden comprendidos en los cam-

401914

25



pos de 16 a 25 y de 4 a 10.

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de la presente invención.

5 En estos ejemplos, se determinó el factor de orden de los productos de acuerdo con los principios indicados en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 847.676. Sin embargo, con objeto de acortar el tiempo necesario para cada determinación, se llevaron a cabo las medidas de difrac-
10 ción de rayos X en un difractómetro de rayos X y se obtuvieron así como una traza de difracción de rayos X. Cada traza mostró una variación de intensidad con el ángulo de Bragg y se pudo comparar con la curva patrón correspondiente al poli(cloruro de
15 vinilo) amorfo dada en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 847.676 de acuerdo con el método de J.L. Matthews y otros (loc. cit.). Otras variaciones de menor importancia respecto al método des-
20 crito en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 847.676 fueron que las láminas de muestra tenían un espesor de aproximadamente 0,127 mm en lugar de 0,076 mm y se prensaron a la temperatura ambiente y no a 160°C. Las láminas se recogieron durante 1 hora a 120°C y se dejaron enfriar naturalmente
25 al aire. Las medidas de difracción para cada

401914

25 MAR 1972



muestra se determinaron a 50°C, 80°C, 110°C y
140°C calentando sucesivamente cada muestra en el
difractor con aire a la temperatura apropiada
durante 10 minutos. El resultado anotado para cada
5 polímero es el valor medio de los resultados encon-
trados a cada temperatura. Se cree que estas varia-
ciones no afectaron de manera importante a los re-
sultados obtenidos, los cuales se considera que
son estrictamente comparables a los dados en la
10 Memoria Descriptiva de Patente Británica 847.676.

Ejemplos 1-5

Se preparó una siembra de poli(cloruro de
vinilo) que tenía un factor de orden de 3,4 en for-
15 ma de látex empleando estearato amónico como agen-
te emulsificador. El látex final tenía un contenido
de sólidos de 33%. Se mezclaron muestras de este lá-
tex polímero con agua que contenía un agente de sus-
pensión de poli(alcohol vinílico) y se añadió lenta-
20 mente una solución acuosa de ácido acético (al 10%)
a cada muestra con objeto de destruir la estabilidad
del látex de poli(cloruro de vinilo) de siembra y
hacer que las partículas de polímero de emulsión
finamente dividido pasasen al monómero de cloruro
25 de vinilo que se añadió en esta etapa. Se polimeri-



z6 seguidamente este mon6mero en condiciones de po-
 limerizaci6n en suspensi6n durante 6 horas a 60°C
 utilizando per6xido de laur6ilo como iniciador de
 polimerizaci6n. Al final de la polimerizaci6n, se
 5 separ6 el producto de la fase acuosa por medio de
 una centr6fuga de cesta, y se lav6 con agua en la
 centr6fuga. Se secaron luego los productos en una
 estufa de vac6o a 45°C durante 24 horas y se ana-
 lizaron por medio de difracci6n de rayos X en lo re-
 10 ferente a sus factores de orden. Las cantidades
 de reactivos empleadas y los resultados obtenidos
 se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4	5
Cloruro de vinilo	350 g	470 g	700 g	700 g	700 g
Agua destilada	2.210 g	2.340 g	2.576 g	2.744 g	2.786 g
L6tex de PCV (33% de s6lidos)	940 g	690 g	336 g	84 g	21 g
Poli(alcohol vi- n6lico)	7 g	7 g	7 g	1,75 g	1,75 g
Per6xido de la- uro6ilo	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Acido ac6tico (10%)	40,0ml	27,0ml	14,8ml	3,8ml	1,0ml
Proporci6n PCV/CV	50/50	33/3 66,7	13/87	3/8 96,2	1/99
Factor de Orden	5,7	5,2	5,7	6,1	10,8

401914 25



A modo de comparación, se prepararon dos muestras de poli(cloruro de vinilo) utilizando el procedimiento descrito en relación con los Ejemplos 1-5, pero omitiendo la adición de látex de PCV y de ácido acético. En una muestra, el nivel de poli(alcohol vinílico) era equivalente al utilizado en los Ejemplos 1, 2 y 3, y en la otra era equivalente al utilizado en los Ejemplos 4 y 5. En ambos casos, el factor de orden del poli(cloruro de vinilo) resultante fue 14.

Ejemplos 6-8

El procedimiento adoptado en estos ejemplos fue similar al seguido en los Ejemplos 1-5. Las diferencias fueron: (1) que se utilizó cloruro de calcio en lugar de ácido acético, (2) que la polimerización se llevó a cabo a 60°C durante 16 horas, y (3) que se reemplazó un látex de poli(cloruro de vinilo) de orden bajo por un látex de orden alto que se sintetizó a temperatura baja (-17°C) por una técnica descrita en la patente británica Núm. 931.629. El alcohol metílico, utilizado como agente anticongelante, se separó del látex por evaporación rotativa para dar un látex final que tenía un contenido de sólidos de 14,5%. El

12.5.72



emulsificador contenido en el látex era un alcohol-
 aril-sulfonato. El factor de orden de este polímero
 de siembra de poli(cloruro de vinilo) fué 23,1.

5 Los ingredientes utilizados y los facto-
 res de orden de los productos resultantes se dan
 en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	6	7	8
Cloruro de vinilo	200 g	100 g	100 g
Látex de PCV	35 g	70 g	140 g
Agua destilada	3.000 g	3.000 g	3.000 g
Poli(alcohol viní- lico)	4 g	4 g	4 g
15 Cloruro cálcico (10%)	6 ml	10 ml	25 ml
Peróxido de lauroilo	1 g	0,5 g	0,5 g
Proporción PCV/CV	5/100	17/83	25/75
Factor de Orden	21,2	22,5	21,2

Ejemplo 9

Se preparó una resina de acuerdo con la
 siguiente formulación (45 PCV/55 CV):

Cloruro de vinilo	60 g
25 Látex de PCV	375 g

401914



Agua destilada	3.000 g
Poli(alcohol vinílico)	2 g
Acido acético (al 10%)	40 ml
Peróxido de lauroílo	0,2 g

5 Se sintetizó el látex a -18°C por una técnica descrita en la Patente Británica Número 931.629. El alcohol metílico utilizado como anti-congelante se separó del látex por evaporación rotativa, dando así un contenido de sólidos de 14,5%.
10 El emulsificante contenido en el látex era laurato amónico.

El procedimiento adoptado en la síntesis de la resina fue análogo al adoptado en los Ejemplos 4-8. Las diferencias fueron:

- 15 i) que la carga total se agitó a 600 rev. por min;
- ii) que la carga se calentó a 60°C durante 10 horas.

20 El factor de orden medio del látex coagulado fue 20,8, y el factor de orden medio de la resina fue 19,8.

Ejemplos 10-12

25 Se prepararon 3 resinas con las cargas que se indican en la Tabla 4. El emulsificador con

401914



tenido en el látex era Santomerse S; el contenido de sólidos del látex era 50%.

El procedimiento adoptado en estos Ejemplos fue semejante al de los Ejemplos 4-8. Las diferencias fueron: i) que se utilizó cloruro de bario en lugar de ácido acético; ii) que la carga se calentó a 60°C durante 8 horas.

Tabla 4

Ejemplo	10	11	12
Cloruro de vinilo	190 g	150g	100 g
Látex de PCV	20 g	100 g	200 g
Agua destilada	3,000 g	3,000 g	3,000 g
Alcotex 88-10 (poli(alcohol vinílico))	4 g	4 g	4 g
Cloruro de bario (al 10%)	5 ml	20 ml	40 ml
Peróxido de lauroílo	1 g	0,75 g	0,5 g

Se analizaron las resinas por difracción de rayos X, y los factores de orden medios se indican en la Tabla 5 siguiente. Puede verse que los factores de orden tenderán a ser ligeramente mayores que los de la siembra.

401914

Tabla 5

Ejemplo	Proporción PCV/CV	Factor de orden medio
5	Testigo	Látex de PCV coagulado
		16,5
	10	10/90
		18,6
	11	30/70
		18,7
	12	40/60
		23,0

10

Ejemplos 13-15

Se prepararon 4 resinas experimentales con las cargas que se indican en la tabla. La resina de siembra se obtuvo por polimerización en suspensión a una temperatura de 20°C.

15

Una solución de hidroxipropil-metil-celulosa Methocel 65 HG 50 en agua destilada se cargó en un reactor de acero inoxidable de aproximadamente 4 l de capacidad. Se añadieron la resina de siembra y el peróxido de lauroílo, y se cerró el reactor, que se purgó seguidamente, sometiéndolo luego a vacío. Se introdujo después en el reactor el cloruro de vinilo por aspiración. Se agitó la mezcla a 700 r.p.m. y se calentó a 60°C durante el tiempo que se indica en la Tabla 6. Se dejó enfriar la mezcla y se expansionó a la atmósfera. El produc

25

12.5.72

401914

25 MAYO 1972



to se separó de la fase acuosa por centrifugación en una centrífuga de cesta y se lavó con agua en la centrífuga. La resina se secó en una estufa de vacío a 45°C durante 24 horas.

5

Tabla 6

Ejemplo	13	14	15
10 Cloruro de vinilo	700 g	700 g	700 g
Resina de siembra	7 g	3,5 g	14 g
Agua destilada	2,800 g	2.800 g	2,800 g
Methocel 65 HG 50	7 g	7 g	7 g
Peróxido de lauroilo	2 g	2 g	2 g
15 Tiempo de polimerización	16 horas	16 horas	16 horas

Se analizaron los polvos por difracción de rayos X, y los factores de orden medios se muestran en la Tabla 7 a continuación.

20

Tabla 7

Ejemplo	Proporción PCV/CV	Factor de Orden Medio
Testigo	Resina de siembra	17,7
25 14	0,5/100	17,7

12.5.72

401914

25



Ejemplo	Proporción PCV/CV	Factor de Orden Medio
13	1/100	18,2
5 15	2/100	18,4

Ejemplos de Comparación 16 y 17

Se prepararon dos resinas experimentales con las cargas que se muestran en la Tabla 8. La resina de siembra fue la resina preparada por el Ejemplo 11. El componente Methocel 65 HG 50 se disolvió en el agua destilada y la solución se vertió en un recipiente de acero inoxidable de aproximadamente 4 litros de capacidad. Se añadieron la resina de siembra y el peróxido de lauroilo y el reactor se cerró, se purgó y se hizo el vacío. Se introdujo después el cloruro de vinilo en el reactor por aspiración. Se agió la mezcla a 700 r.p.m. y se calentó a 60°C durante el tiempo que se indica en la Tabla 8. Se dejó enfriar la mezcla y se expansionó a la atmósfera. El producto se separó de la fase acuosa por centrifugación en una centrífuga de ceta y se lavó con agua en la centrífuga. La resina se secó en una estufa de vacío a 45°C durante 24 horas.

12.5.72

- 24 -

Tabla 8

Ejemplo	16	17
5 Cloruro de vinilo	290 g	120 g
Resina de siembra	10 g	30 g
Methocel 65 HG 50	3 g	3 g
Agua destilada	3.200 g	3.300 g
Peróxido de lauroílo	1 g	1 g
10 Tiempo de polimerización	12 horas	10 horas

Se analizaron los polvos por difracción de rayos X y los factores de orden medios fueron como sigue. Los factores de orden de los productos volvieron al valor normal de suspensión. Este ensayo demuestra que los polímeros preparados por el procedimiento de la presente invención no se pueden utilizar normalmente por sí mismos como siembra.

Tabla 9

Ejemplo	Proporción PCV/CV	Factor de Orden Medio
Testigo	Resina de siembra	21,2
16	4/100	14,1
25 17	25/75	14,4

25



401914

Ejemplo 18 (45 PCV/55 CV)

Se preparó una resina experimental utilizando un reactor de acero inoxidable de 3785 litros de capacidad, con la formulación siguiente.

- 5 Cloruro de vinilo 550 kg
- Agua destilada 1.665,4 litros
- Látex de PCV (35% de sólidos) 4.655,6 litros
- Methocel 65 HG 50 3 kg
- 10 Peróxido de caprilóilo 400 g
- Acido acético (25%) 22,7 litros

El látex fue el mismo que en los Ejemplos 4-8.

15 El procedimiento fue semejante al de los Ejemplos 4-8, aunque se utilizó una velocidad de agitación de 300 r.p.m. La resina se secó en una estufa con circulación de aire.

Se analizó el polvo por difracción de rayos X, y el factor de orden total medio fue 7,7.

20 Se mezclaron las resinas con 2,5 partes por cien partes de resina de estabilizador de estaño Mellite 31 y ácido esteárico como se indica. Las mezclas en polvo se laminaron en pieles a una temperatura de 160°/140°C y seguidamente se moldearon por compresión dándoles la forma de probetas de en



sayo a 180°C. Se determinaron los puntos de reblandecimiento de Vicat de acuerdo con BS 2782, Parte 1, 1965, Método 102D, y los resultados se muestran en la tabla siguiente.

5

Puntos de Reblandecimiento de Vicat (°C)
Nivel de Acido Esteárico (partes por 100 partes de resina)

	0	1
10 Polímero de Suspensión Comercial, Breon S110/10	84,5	82,0
Ejemplo 18	79,0	76,7

15 Las propiedades de tracción de estos compuestos se midieron como sigue. Se moldearon por compresión probetas de ensayo de 52,5 mm x 0,76 mm x 5,38 mm a 180°C y se estiraron en una máquina de ensayo de tracción Instron a 22°C. Los resultados fueron los siguientes.

20

25

401914

25



	Nivel de Ácido Esteárico (p.c.r.)	Propiedades de Tracción (MN/m ²)			
		Límite Elástico superior	Resistencia a la Tracción a la rotura	Módulo de Tracción	
5	Breon S110/10	0	54,9	52,2	860
	"	1	53,8	46,9	885
	Ejemplo 18	0	60,2	48,7	1330
	"	1	58,0	42,4	1130

10 Estos resultados muestran los valores mejorados de límite elástico y módulo de tracción de los polímeros de factor de orden bajo.

Ejemplos 19-21

15 Se prepararon tres resinas por polimerización en suspensión utilizando un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo como siembra. El contenido en acetato de vinilo del copolímero era 16%, y se preparó el copolímero por polimerización en suspensión.

20 Las resinas se prepararon con arreglo a la formulación siguiente:

25	Cloruro de vinilo	700 g
	Siembra de copolímero	variable
	Agua destilada	2.800 g

12.5.72

401914

Methocel 65 HG 50 3,5 g

Peróxido de lauroílo 2 g

El peso de siembra de copolímero se varió, indicándose estos pesos en la Tabla 10.

5 Se cargó una solución del componente Methocel 65 Hg 50 en el agua destilada en un reactor de acero inoxidable de 4 litros de capacidad aproximadamente. Se añadieron la siembra de copolímero y el peróxido de lauroílo, y el reactor se cerró, se
10 purgó con nitrógeno y se sometió a vacío.

Se introdujo en el reactor el cloruro de vinilo por aspiración, y se agitó la carga a 700 r.p.m. Se calentó la carga a 60°C durante 8 horas.

15 Transcurrido este período de tiempo, se dejó enfriar la carga y se expulsó a la atmósfera el cloruro de vinilo. Se separó el producto de la fase acuosa por centrifugación en centrífuga de
cesta, y se lavó con agua en la propia centrífuga.

20 Se secó la resina en una estufa de vacío a 45°C durante 24 horas. Se analizaron los polvos por difracción de rayos X y se muestran los factores de orden medios en la Tabla 11.

25

12.5.72

401914

25 MAR 1972



5

Ejemplo	Peso de Copolímero (g)
19	70
20	35
21	7

Tabla 11

10

Ejemplo	Proporción Copolímero/CV	Factor de Orden Medio
Siembra de resina de copolímero		4,1
19	10/100	8,7
20	5/100	5,6
21	1/100	8,0

15

Ensayo de Comparación 22

20

Se preparó una resina en suspensión incorporando una resina en masa como siembra. La resina en masa se había sintetizado a 20°C utilizando una bomba de 25 ml. El factor de orden medio de esta resina fue 18,6.

25

La resina en suspensión se preparó con la formulación siguiente:

12.5.72

401914

25 MAY 1972



	Cloruro de vinilo	150 g
	Siembra de resina en masa	1,5 g
	Agua destilada	3.300 g
	Methocel 65 HG 50	1 g
5	Peróxido de lauroílo	0,5 g

Se cargó una solución del componente Methocel 65 HG 50 en el agua destilada, junto con la resina en masa y el peróxido de lauroílo, en un reactor de acero inoxidable de aproximadamente 4 litros de capacidad. Se cerró el reactor, se purgó con nitrógeno y se hizo el vacío. Se introdujo en el reactor el cloruro de vinilo por aspiración. Se agité la mezcla a 700 rev. por min. y se calentó a 60°C durante 15 horas. Se separó el producto de la fase acuosa por centrifugación en una centrífuga de cesta y se lavó con agua en la propia centrífuga. La resina se secó en una estufa de vacío a 45°C durante 24 horas.

Se analizó el polvo por difracción de rayos X y el factor de orden medio era 13,9.

Ejemplo 23 5 PCV/100 CV.

Se preparó una resina en suspensión por un procedimiento semejante al adoptado en el Ejemplo 22. La formulación fue:

12.5.72

401914

25



	Cloruro de vinilo	200 g
	Siembra de resina en masa	10 g
	Agua destilada	3.000 g
	Methocel 65 Hg 50	2 g
5	Peróxido de lauroílo	0,2 g

El factor de orden medio de la siembra de resina en masa fue 18,3, y el factor de orden medio de la resina en suspensión fue 19,0.

10 Ensayo de Comparación 24 (2 PCV/100 CV)

Se preparó una resina en suspensión por un procedimiento similar al adoptado en el Ejemplo 22. La formulación fue:

	Cloruro de vinilo	100 g
15	Siembra de resina en masa	2 g
	Methocel 65 HG 50	2 g
	Agua destilada	3.000 g
	Peróxido de lauroílo	0,2 g

20 El factor de orden medio de la siembra de resina en masa fue 18,2, y el factor de orden medio de la resina en suspensión fue 14,7.

Ejemplo 25 (10 PCV/100 CV)

25 Se preparó una resina en suspensión por un procedimiento similar al adoptado en el Ejemplo



22. La formulación fue:

	Cloruro de vinilo	100 g
	Siembra de resina en masa	10 g
	Agua destilada	3.000 g
5	Methocel 65 HG 50	2 g
	Peróxido de lauroílo	0,2 g

Ejemplos 26 y 27

Se prepararon dos resinas con las cargas
10 que se indican en la Tabla 13.

La resina de siembra se preparó por polime
rización en suspensión a una temperatura de 20°C.

Los iniciadores y la siembra se introduje
ron en un reactor de acero inoxidable de 4 litros
15 de capacidad aproximadamente, el cual se cerró y se
hizo el vacío seguidamente. Se añadió el cloruro de
vinilo y se agitó el contenido a 30 r.p.m.

Se calentó el reactor a 54°C durante 2 ho
ras, se dejó enfriar después, y se expansionó la mez
20 cla a la atmósfera.

Tabla 13

Ejemplo	26	27
Cloruro de vinilo	985 g	965 g
25 Resina de siembra	15 g	35 g

401914

25 MAY 1972



Ejemplo	26	27
Peróxido de capriloílo	1,8 g	1,8 g
Perkadox Y 16	1,5 g	1,5 g

5

Se sacó el producto del reactor y se examinó el polvo por análisis de difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

10

Tabla 14

Ejemplo	Proporción inicial PCV/CV	Proporción final PCV/CV	Factor de Orden Me- dio
	Testigo (sin siembra)		14,8
	Resina de siembra		17,7
26	1,5/100	3/100	18,0
27	3,5/100	6/100	16,5

15

Determinaciones de los Módulos de Flexión

20

Se prepararon tres resinas en forma de pieles y se obtuvieron probetas de ensayo para determinaciones de los módulos de flexión a 20°C y 40°C. Las muestras se ensayaron de acuerdo con las normas ASTM, parte 27, D790: 10:11:1.

25

El valor medio de los módulos de flexión

12.5.72



a las dos temperaturas se indica a continuación.

Resina	Factor de Orden Medio	Módulos de Flexión Medio (kg/cm ²)
5 Polímero en suspensión comercial Breon S110/10	14,7	23900
Ejemplo 7	22,5	26300
Ejemplo 14	18,2	26500

10 Estos resultados muestran la rigidez mejorada de los polímeros de alto factor de orden preparados de acuerdo con la presente invención.

Ensayo de Comparación 28

15 Esta resina se sintetizó por un método similar al considerado para los ejemplos 13-15. La formulación fue semejante a la indicada para el ejemplo 15, excepto que se utilizaron 0,7 g de resina de siembra con el fin de dar una proporción inicial PCV/cloruro de vinilo de 0,1/100. La resina de siembra se había sintetizado a 20°C por polimerización en suspensión. El factor de orden del producto no se vió afectado por la siembra.

20

25 Este ensayo de comparación muestra que 0,1% de una resina de siembra polimerizada en sus-

401914

25 MAY 1972



pensión es insuficiente para controlar el factor de orden, en tanto que 0,5% es suficiente (véase el Ejemplo 13) en las condiciones utilizadas.

5	Ejemplo	Factor de Orden Medio
	Resina de siembra	18,4
	Producto	13,3

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 21 de Abril de 1971, bajo el Número 10396/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención, propia y nueva,

12.5.72

- 36 -



que se presentan para que sean objeto de esta soli
citud de Patente de Invención en España por VEINTE
años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la producción
de un polímero de cloruro de vinilo (como se ha de
finido en esta memoria) que comprende añadir un po-
límero de cloruro de vinilo de siembra en una forma
finamente dividida que tiene un factor de orden su
10 perior a 16 ó inferior a 10 respectivamente a monó-
mero de cloruro de vinilo (como se ha definido en es
ta memoria) y polimerizar el monómero de cloruro de
vinilo en suspensión o en masa en condiciones de
polimerización de radical libre con dicho polímero
de siembra dispersado en el mismo a una temperatura
15 comprendida en el campo que va desde 30 a 80°C pa-
ra producir un polímero de cloruro de vinilo que
tiene un factor de orden superior a 16 ó inferior
a 10 respectivamente.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 1, en el que el polímero de cloruro
de vinilo de siembra se prepara por polimerización
en masa.

25 3.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1, en el que el polímero de cloruro de
vinilo de siembra se prepara por polimerización en

12.5.72

401914

25 MAY 1972



suspensión.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de cloruro de vinilo de siembra se prepara por polimerización en emulsión.

5

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de polímero de cloruro de vinilo de siembra tienen un tamaño medio menor de 200 μ m.

10

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda etapa del procedimiento se opera a una temperatura comprendida entre 45°C y 70°C.

15

7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso de polímero de siembra a monómero está comprendida dentro del campo que va desde 0,1:99,9 a 50:50.

20

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la proporción en peso está comprendida dentro del campo que va desde 0,5:99,5 a 20:80.

25

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la proporción en peso

12.5.72



401914

25 MAY 1972



está comprendida dentro del campo que va desde
5:95 a 10:90.

5 10.- Un polímero de cloruro de vinilo, que
tiene un factor de orden inferior a 10, siempre
que se prepare por un procedimiento de acuerdo con
cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

10 11.- Un polímero de cloruro de vinilo,
que tiene un factor de orden mayor de 16, siempre
que se prepare por un procedimiento de acuerdo con
cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12.- Un procedimiento para la produc-
ción de un polímero de cloruro de vinilo.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede, representado en los dibujos que se
acompañan y para los fines que se han especifica-
do.

20

25

12.572

- 39 -

25 MAYO 1972



401914

Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 MAYO 1972

P.A.

Alberio de Elizaburo
Por Poder

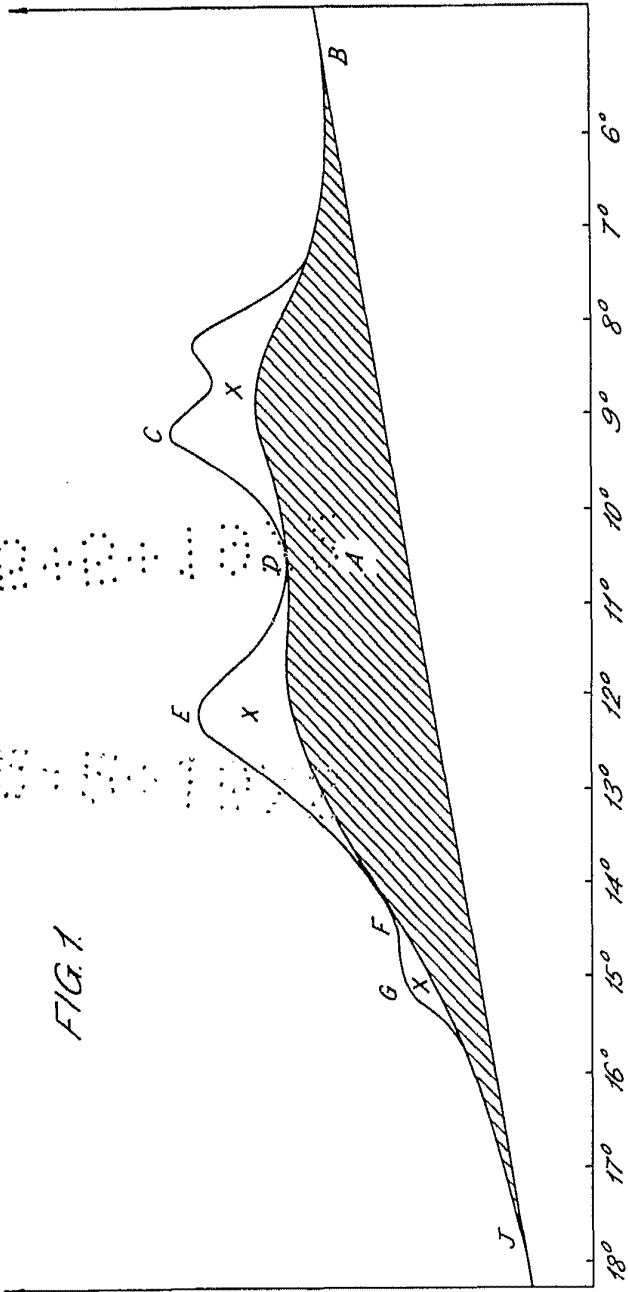
12.5.72/RTA.-

401914 25



401914

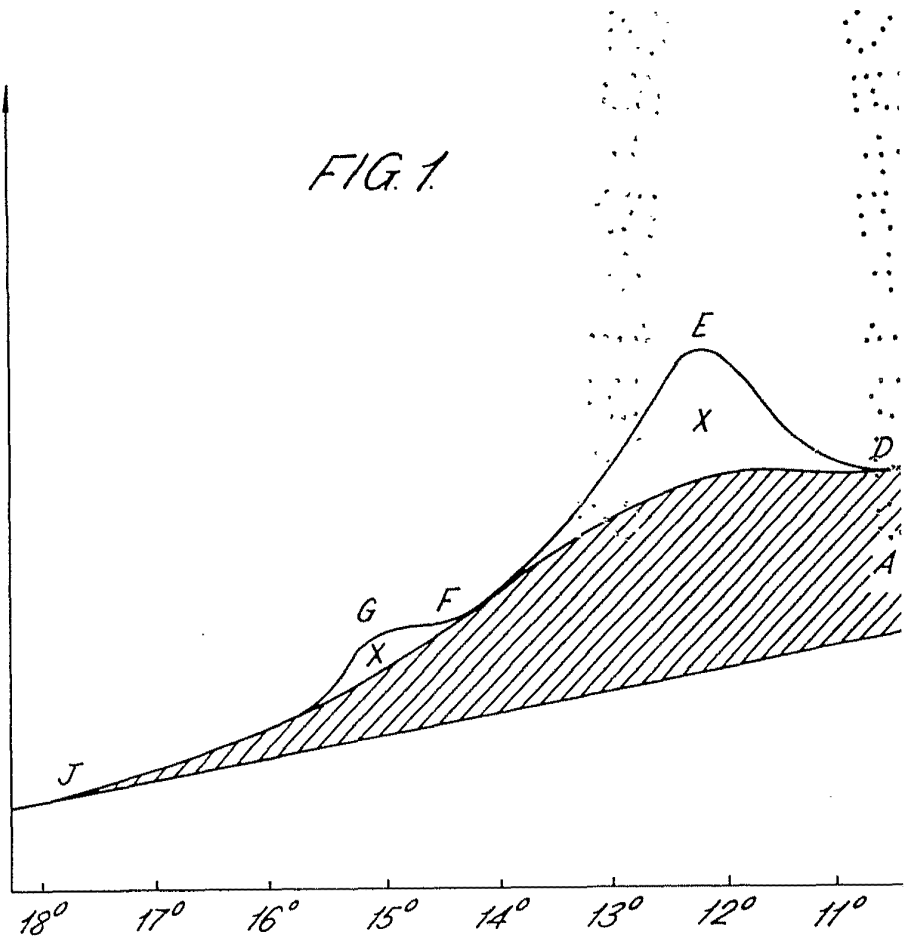
NO. 1000



Alberto de Elzaburu
Por Patent

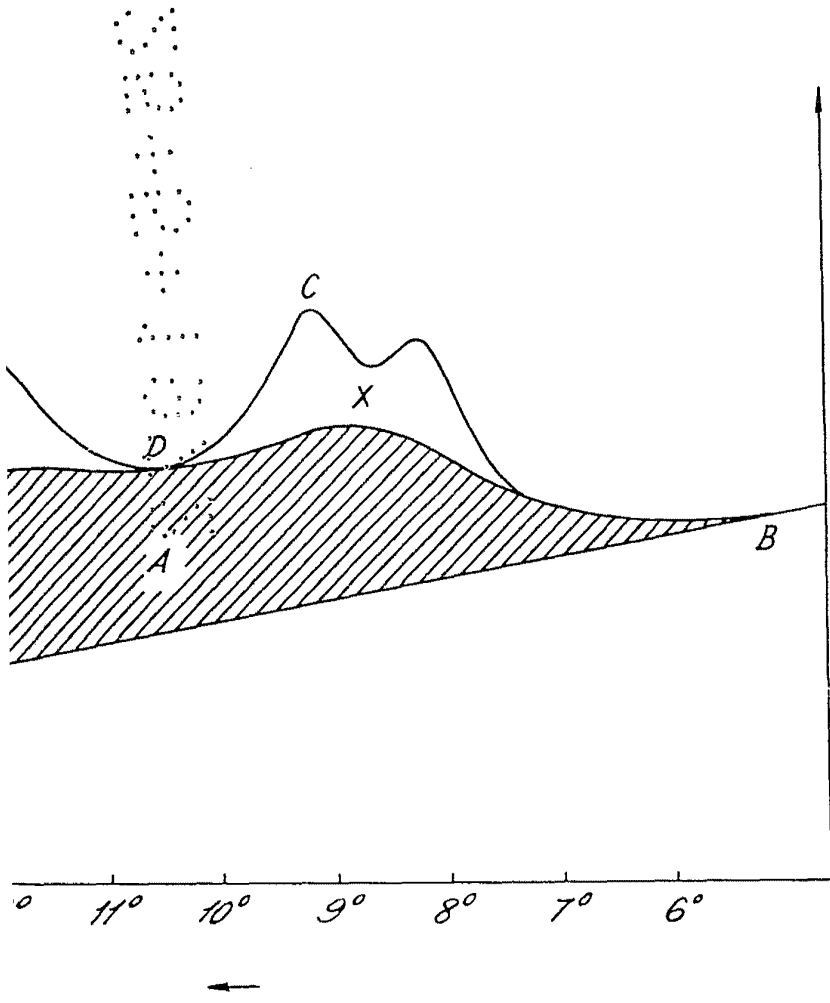
401911

FIG. 1



450788

401914 25



Alberto de Elizburu
Ingeiero