

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A 1
	⑫	454624	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		28.12.76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.596

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO	⑱	
20246 A/76	17.2.76	Italia

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

㉒ TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE MONOMERO DE CLORURO DE VINILO"

㉓ SOLICITANTE (S)
SIGMA ITALIANA PRODOTTI CHIMICI S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Piazza della Libertà 10, 24100 Bergamo, Italia

㉔ INVENTOR (ES)
Roberto Biaggi y Massimo Quintini

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Se conoce, por ejemplo según las Patentes Italia-
nas Nos. 560.363, 525.427, 526.394 y 562.180, así como tam-
bién la Patente de Estados Unidos Nº 2.476.474 y la Paten-
te Alemana Nº 2.358.099, que poli(alcoholes vinílicos), ce-
5 lulosas modificadas solubles en agua tales como metilcelu-
losa y metilhidroxipropilcelulosa, y copolímeros de anhí-
drido maléico/acetato de vinilo, son eficaces como agentes
de suspensión, aislados o mezclados, en la polimerización
del monómero de cloruro de vinilo (MCV), solos o en mezcla
10 con otros monómeros insaturados tales como cloruro de vini-
lideno, ésteres acrílicos y metacrílicos, ésteres viníli-
cos, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno y
otras olefinas.

Sorprendentemente, se ha encontrado en la actua-
15 lidad que se consiguen resultados sustancialmente mejora-
dos usando, como agente de suspensión, junto con los agen-
tes antes citados, -es decir, poli(alcoholes vinílicos),
celulosas modificadas y heteropolímeros de anhídrido maléi-
co/acetato de vinilo- poli(acetato de vinilo), que tiene
20 un peso molecular promedio en número entre 10.000 y 30.000,
y está parcialmente hidrolizado de modo que su índice de
saponificación está comprendido entre 300 y 500; y prefe-
riblemente entre 380 y 480, y en una cantidad de 0,001-0,3 %
en peso (calculado sobre el peso del monómero de cloruro
25 de vinilo (MCV) usado, o de sus posibles mezclas con otros
monómeros copolimerizables).

Las ventajas proporcionadas mediante el uso de
poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, según
la invención, son las siguientes: (a) una porosidad mejo-
30 rada del polímero que se obtiene, que puede mantenerse tam-

bién llevando a cabo la reacción hasta altos porcentajes de conversión del monómero, con lo que resulta una capacidad aumentada del sistema; (b) la obtención de un tipo de porosidad que permite, -en la etapa de purificación final- una eliminación casi completa del polímero del monómero residual retenido en él, lo que es de suma importancia a la vista del daño probado para la salud humana del monómero de cloruro de vinilo; (c) menor formación de espuma; (d) un desmenuzamiento aumentado del polímero que se adhiere a las paredes del reactor, lo que por consiguiente hace más fácil limpiar el mismo mediante medios mecánicos convencionales; y (e) una alta densidad aparente del producto obtenido.

Puede obtenerse un poli(acetato de vinilo) modificado, adecuado para el fin de la presente invención, mediante cualquier procedimiento de hidrólisis parcial, a partir de un poli(acetato de vinilo) que tenga un peso molecular promedio en número comprendido entre 10.000 y 30.000, operando tanto en un pH alcalino como en un pH ácido, y usando para este fin, -a título simplemente de ejemplo no limitativo- hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos, tales como sodio o potasio, o ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido perclórico y semejantes, llevándose a cabo la reacción en una solución de un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etílico, acetona, acetato de metilo, acetato de etilo o sus mezclas y, al final del proceso, puede ser separado del disolvente, de un modo conocido por sí mismo, por medios de coagulación adecuados o procedimientos de evaporación de los constituyentes vo-

látiles, o puede ser usado disuelto en dicho disolvente de reacción, o en forma de emulsión o suspensión en agua.

Los ejemplos siguientes ilustrarán los efectos de usar poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, que tiene un índice de saponificación entre 300 y 500, según la invención, en la polimerización en suspensión de monómero de cloruro de vinilo.

EJEMPLO 1

Se preparó poli(cloruro de vinilo) como sigue:

(a) Se cargaron a un reactor de 5 metros cúbicos, provisto de un agitador Pfaudler, 2.400 kg de agua, 1.600 kg de monómero de cloruro de vinilo (MCV), 1,6 kg de poli(alcohol vinílico soluble en agua y 2,55 kg de peróxido de lauroilo y la mezcla se calentó a 55°C y se agitó a 130 r.p.m.

La polimerización se llevó a cabo hasta una disminución de la presión de 0,3 atmósferas, obteniendo una conversión de aproximadamente 80%.

La porosidad del producto obtenido era de 0,35 cc/g, expresada como volumen de poro interior.

(b) Se repitió una preparación como en el punto a) anterior, añadiendo a los ingredientes antes citados 1,28 kg de poli(acetato de vinilo), que tenía un peso molecular promedio en número de 16.000 y parcialmente hidrolizado, de modo que su índice de saponificación era igual a 450, según el concepto de la presente invención.

La porosidad del producto obtenido era de 0,40 cc/g, expresada como volumen de poro interior.

EJEMPLO 2

a) Se repitió el Ejemplo 1, a), llevando a cabo la reacción hasta una disminución de la presión de 3,5 atmósferas, lo que corresponde a una conversión de aproximadamente 93%.

La porosidad descendió hasta un valor de 0,26 cc/g.

5

La suspensión del polímero obtenido se sometió después a una purificación final durante 2 horas a 65°C bajo vacío. El contenido de residuo de MCV en la suspensión era igual a 200 ppm.

10

Después de secar y tamizar, el contenido de residuo de MCV en los gránulos de polímero era de 75 ppm.

b) Se repitió el Ejemplo 1, b), llevando a cabo la reacción hasta una disminución de la presión de 3,5 atmósferas, lo que corresponde a una conversión de aproximadamente 93%.

15

La porosidad obtenida se mantiene en un grado de 0,38 cc/g.

La suspensión del polímero obtenido se sometió después a una purificación final durante 2 horas a 65°C bajo vacío. El contenido de residuo de MCV en la suspensión era igual a 28 ppm.

20

Después de secar y tamizar, el contenido de residuo de MCV en los gránulos de polímero era de 5 ppm.

25

La tabla que se acompaña muestra los datos completos que se refieren a los ejemplos anteriores, así como también a otros ejemplos de preparaciones. En la tabla, la totalidad de las partes componentes, mostradas en las siete primeras líneas, se entienden como partes en peso y se refieren a 100 partes de MCV. Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en autoclaves de 5 m³, provistos de agitadores de tipo Pfaudler que funcionaban a 130 r.p.m.

30

Las dos primeras columnas se refieren a los ejem

plos 1,a) y 1,b), mientras que la tercera y cuarta columnas se refieren a los ejemplos 2,a) y 2,b), respectivamente; sin embargo, debe apreciarse que los números o grados mostrados en la tabla indican, según se ha especificado antes, partes en peso para los diversos componentes, con respecto a 100 partes en peso de MCV, en vez de indicar los valores absolutos mostrados en los ejemplos 1 y 2.

Por tanto, las columnas subsiguientes de la tabla muestran los datos que se refieren a algunos otros ejemplos, que indican el uso de diferentes agentes de suspensión, en particular:

-la quinta y sexta columnas muestran los ejemplos 3,a) y 3,b), cuya preparación se diferencia de la de los ejemplos 2,a) y 2,b) en que en lugar de 0,10 partes de poli(alcohol vinílico) soluble en agua, se hizo uso de 0,08 partes de un producto conocido comercialmente como "METHOCEL 65 HG";

-la séptima y octava columnas muestran los ejemplos 4, a) y 4, b), cuya preparación se diferencia de la de los ejemplos 2,a) y 2,b) en que en lugar de 0,10 partes de poli(alcohol vinílico) soluble en agua, se hizo uso de 0,08 partes de copolímero de anhídrido maléico/acetato de vinilo;

- finalmente, la novena y décima columnas muestran los ejemplos 5,a) y 5,b), cuya preparación se diferencia de la de los ejemplos 2,a) y 2,b) en que la cantidad de poli(alcohol vinílico) soluble en agua se redujo desde 0,10 a 0,06 partes en peso y se añadieron 0,04 partes de "METHOCEL 65 HG".

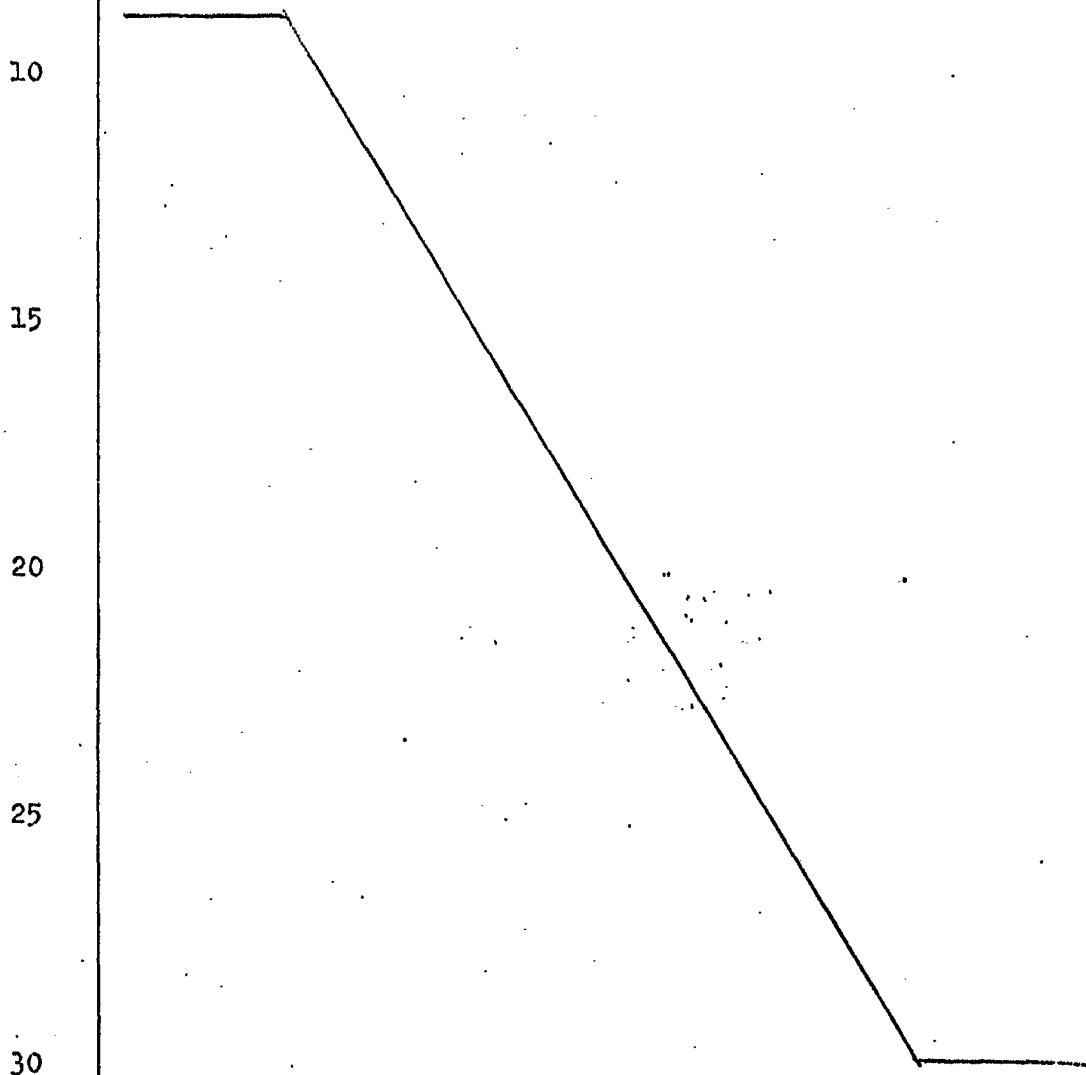
Además de los datos antes citados de los componentes de las preparaciones y de los datos de los ensayos mencionados en los ejemplos 1 y 2, en la misma tabla se

muestran también los siguientes datos:

-residuo de MCV (línea 10 de la tabla) en p.p.m

-densidad aparente (línea 11 de la tabla) en g/cc;

5 -formación de "ojos de pescado" en el PCV (línea 12 de la tabla), expresada como número de "ojos de pescado" por decímetro cuadrado de una película calandrada a una temperatura de 150°-160°C, de 0,2 mm de espesor, y después de calandrar durante 5 minutos.



T A B L A

		<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>2a</u>
5	1) Poli(alcohol vinílico) soluble en agua	0,10	0,10	0,10
	2) Methocel 65 HG	-	-	-
	3) Copolímero de anhídrido maléico/ /acetato de vinilo	-	-	-
10	4) Poli(acetato de vinilo) (Índice de saponificación, 450)	-	0,08	-
	5) Peróxido de lauroilo	0,16	0,16	0,16
	6) Monómero de cloruro de vinilo	100	100	100
	7) Agua	150	150	150
	8) Conversión, %	80	80	93
15	9) Porosidad, cc/g.	0,35	0,40	0,26
	10) Residuo de cloruro de vinilo (1)	75	22	200
	11) Densidad aparente, g/cc.	0,49	0,45	0,51
	12) Ojos de Pescado en el PCV (2)	100	10	200
20	(1) ppm medidas en suspensión después de arrastrar con vapor en vacío a 65°C durante 2 horas.			
	(2) evaluados en una película calandrada a 150°C-160°C, 0,2 mm de espesor, después de 5 minutos.			
25				
30				

<u>2b</u>	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>
0,10	--	--	--	--	0,06	0,06
-	0,08	0,08	--	--	0,04	0,04
-	--	--	0,08	0,08	--	--
0,08	--	0,08	--	0,08	--	0,08
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
100	100	100	100	100	100	100
150	150	150	150	150	150	150
93	93	93	93	93	93	93
0,38	0,22	0,38	0,20	0,40	0,23	0,38
28	250	30	500	22	200	25
0,47	0,52	0,47	0,54	0,50	0,51	0,47
10	200	10	200	10	200	10

La tabla anterior es una confirmación clara de los resultados sobresalientes obtenidos al usar poli(aceta to de vinilo) parcialmente hidrolizado, según la invención, en la polimerización de cloruro de vinilo.

5 Se han obtenido también valores similares a los mostrados en la tabla anterior usando, en lugar de peróxido de lauroilo (línea 5 de la tabla), otros catalizadores solubles en aceites, tales como por ejemplo peroxidicarbونات generados también in situ partiendo de haloformiatos de alcohol, peróxido de hidrógeno y bases de metal alcali
10 no; perpivalatos; azodiisobutironitrilo y otros peróxidos o hidroperóxidos y semejantes, conocidos por los expertos en la técnica.

15

20

REIVINDICACIONES

25

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30

1ª.- Un procedimiento de polimerización en suspensión de monómero de cloruro de vinilo, solo o en mezcla

5 con otros monómeros copolimerizables, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de poli(acetato de vinilo) que tiene un peso molecular medio en número entre 10.000 y 30.000, y que está parcialmente hidrolizado para que su índice de saponificación esté comprendido entre 300 y 500.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª en el que dicho poli(acetato de vinilo) se hidroliza parcialmente para que su índice de saponificación esté comprendido entre 380 y 480.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª en el que la cantidad de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado está comprendida entre 0,001% y 0,3 % en peso, calculado sobre el peso de monómero de cloruro de vinilo usado, o sobre el peso de la mezcla de monómero de cloruro de vinilo y otros monómeros copolimerizables usados.

20 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa juntamente con otro agente de suspensión conocido por sí mismo.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho otro agente de suspensión está constituido completamente por poli(alcohol vinílico) soluble en agua.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho otro agente de suspensión comprende una celulosa modificada soluble en agua, tal como metilcelulosa o metilhidroxipropilcelulosa.

30 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho otro agente de suspensión comprende un

copolímero de anhídrido maléico/acetato de vinilo.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª en el que dicho otro agente de suspensión comprende una mezcla de poli(alcohol vinílico) soluble en agua y una celulosa modificada soluble en agua, tal como la metilhidroxipropilcelulosa.

10 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usan como catalizadores peróxidos, hidroperóxidos, peroxidicarbonatos y derivados azoicos solubles en aceite, solos o en mezclas.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que se usa como catalizador peróxido de lauroflo-

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que se usa como catalizador azodiisobutironitrilo.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que se usa como catalizador un peroxidicarbonato.

20 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que dicho peroxidicarbonato se genera in situ a partir de un haloformiato de alcoholilo y peróxido de hidrógeno, en presencia de sustancias alcalinas.

25 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de solución en metanol.

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa como solución en etanol.

30 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente

hidrolizado se usa en forma de solución en metanol y acetato de metilo.

5 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de solución en metanol y agua.

18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de solución en acetato de metilo.

10 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de solución en etanol y acetato de etilo.

15 20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de solución en acetato de etilo.

20 21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de una suspensión o emulsión acuosa.

22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de un polvo fino.

25 23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado se usa en forma de gránulos o escamas.

24ª.- UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE MONOMERO DE CLORURO DE VINILO.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante

cede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28.DIC.1976

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

5

10

15

20

25

30

MPB.-