

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(18) ES	(11) NUMERO	(19) A1
(21)	472133	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	28 JUL. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
52-91194	29.7.77	Japón
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
" Procedimiento para la polimerización de monómero de cloruro de vinilo o de una mezcla de monómeros compuesta principalmente de cloruro de vinilo "		
(71) SOLICITANTE (ES)		
SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD (Sociedad japonesa)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
TOKIO (JAPON) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku		
(72) INVENTOR (ES)		
1.- Shunichi KOYAMAGI (Los tres nacionalidad japonesa) 2.- Hajime KITAMURA 3.- Kazuhiko KURIMOTO		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. Carlos Roeb Ungeheuer		

1 El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado
para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo o en
particular a un procedimiento mejorado para añadir un inicia-
dor de polimerización a la mezcla de polimerización en la po-
5 limerización de suspensión de monómero de cloruro de vinilo
en un medio acuoso.

Una variedad de iniciadores de polimerización hasta ahora co-
nocidos y empleados para la polimerización de cloruro de vi-
nilo incluyen varios dicarbonatos de peroxi tales como diiso-
propilperoxi dicarbonato, dicitclohexilperoxi dicarbonato bis-
10 (terciario-butilciclohexil) peroxi dicarbonato y semejantes;
varios perésteres, tales como terciario-butilperoxi neodeca-
noato, terciario-amilperoxi neodecanoato y semejantes; varios
peróxidos de diacilo, tales como benzoil peróxido y semejan-
tes; y varios compuestos azo o nitrilo tales como azobisiso-
15 butironitrilo, dimetilvaleronitrilo, 4-metoxi-dimetilvalero-
nitrilo; trimetilvaleronitrilo y semejantes así como acetyl-
ciclohexilsulfonil peróxido y otros.

Estos iniciadores de polimerización tienen diferentes influen-
cias sobre la productividad de la polimerización de cloruro
de vinilo y sobre la calidad de los polímeros resultantes.
Extensas investigaciones se han emprendido para cada uno de
20 los iniciadores de polimerización con el objeto de estable-
cer una manera de aplicación más ventajosa a una escala co-
mercial junto con el conocimiento de que las condiciones ba-
jo las cuales se añaden los iniciadores de polimerización a
la mezcla de polimerización, por ejemplo, la temperatura de
25 la mezcla de polimerización y la duración en la que se añaden
los iniciadores de polimerización a la mezcla de polimerización

1 dan diferentes efectos a los mismos aún al mismo iniciador de polimerización.

5 Ha existido la reciente tendencia, por ejemplo, de utilizar reactores de polimerización cada vez mayores con el fin de obtener productividad mejorada así como para la estabilización de las cuales de los polímeros de cloruro de vinilo. Usualmente en la polimerización usando un gran reactor de polimerización, el agua que forma el medio de polimerización acuoso se calienta antes de la introducción en el reactor con el fin de abreviar el periodo de tiempo necesario para la elevación de la temperatura inmediatamente después de completar la introducción de todos los ingredientes en el reactor y por lo tanto para acelerar la iniciación de la reacción de polimerización. En este procedimiento usando el agua y previamente calentada, no pueden usarse todos los arriba mencionados iniciadores de polimerización, sino que solamente un número limitado de ellos es aplicable.

15 Como explicación, la mayoría de los iniciadores de polimerización teniendo actividad relativamente alta y aplicables a la preparación de polímeros de cloruro de vinilo son líquidos a temperatura ambiente y tienen que almacenarse a baja temperatura usualmente por debajo de 0°C con el fin de evitar su descomposición. Cuando tal iniciador de polimerización se añade al medio acuoso previamente calentado en el reactor de polimerización seguido de introducción de monómero de cloruro de vinilo, tiene lugar la descomposición prematura del iniciador de polimerización antes de que se disperse uniformemente y se disuelva en el monómero de cloruro de vinilo, produciendo polimerización heterogénea lo-

30

1 calizada al monómero de cloruro de vinilo disperso en el -
medio acuoso como finas gotitas. Como resultado, los produc-
tos del polímero tienen una distribución indeseable de ta-
maño de partícula y un número notablemente incrementado de
ojos de pez en las láminas fabricadas con el mismo.

5 Se han efectuado ensayos para mitigar los efectos adversos
arriba descritos. Por ejemplo, el iniciador de polimeriza-
ción se añade a la mezcla de polimerización bajo vigorosa
agitación después de haberse introducido en el reactor de
10 polimerización el agua y el monómero de cloruro de vinilo
pero no pueden obtenerse resultados satisfactorios debido
a la descomposición de la reacción que ocurre el iniciador
en el medio acuoso a una temperatura elevada antes de que
se disuelva en la fase de monómero. Como ulterior ejemplo,
15 el iniciador de polimerización se disuelve por anticipado
en el monómero de cloruro de vinilo y el monómero de clo-
ruro de vinilo conteniendo iniciador se añadido a un medio
acuoso previamente calentado y se dispersa en el mismo pe-
ro este procedimiento también falla por no tener resultados
20 satisfactorios debido a que tiene lugar una reacción de po-
limerización localizada antes de haberse dispersado unifor-
memente el monómero. De todos modos, apenas se han evitado
los inconvenientes encontrados en las técnicas de la prác-
tica anterior.

25 Cuando la polimerización del cloruro de vinilo se conduce
en un reactor de polimerización relativamente pequeño, no
siempre se efectúa el calentamiento preliminar del agua -
como medio acuoso, sino que es usual que todos los ingre-
dientes se introduzcan dentro del reactor de polimerización

30

1 sin calentamiento preliminar. Aún en tal procedimiento de
polimerización en que las etapas de introducir agua a tem-
peratura ambiente, introducir el iniciador de polimeriza-
ción, evacuar el reactor y después introducir el monómero
5 de cloruro de vinilo se emprenden sucesivamente, la reac-
ción de descomposición del iniciador de polimerización pue-
da tener lugar antes de la introducción acabada del monóme-
ro de cloruro de vinilo, si el iniciador de polimerización
es un líquido a temperatura ambiente, tal como acetilciclo-
hexilsulfonilperóxido o diisopropilperoxi dicarbonato, con-
10 duciendo consiguientemente a resultados desventajosos simi-
lares al caso en que el agua se caliente preliminarmente.
Ha habido una preocupación en los últimos años de que debe-
rían usarse para la polimerización de cloruro de vinilo -
15 iniciadores de polimerización que no sean líquidos, sino
sólidos a temperatura ambiente, citándose como tales inicia-
dores sólidos los compuestos azo, diacetilperoxi dicarbona-
to, bistercario-butil-ciclohexilperoxi dicarbonato y se-
mejantes.

20 Los iniciadores de polimerización sólidos en general se ob-
tienen en la forma de terrones, partículas gruesas o copos
y tienen un grado menor de disolución en monómero de cloru-
ro de vinilo que los iniciadores líquidos. Por lo tanto se
ha encontrado difícil el disolver homogéneamente los inicia-
25 dores sólidos en gotitas finas de monómero de cloruro de
vinilo dando por resultado una concentración irregular del
iniciador dentro o entre las gotitas de monómero, eliminán-
dose difícilmente los inconvenientes arriba discutidos.

30 Se ha propuesto que el iniciador de polimerización sólido

1 se añade a la mezcla de polimerización en el reactor de po-
limerización en forma disuelta en el monómero de cloruro de
vinilo por anticipado antes de la introducción. Sin embargo,
5 los iniciadores de polimerización sólidos tienen actividades
hacia su descomposición muy fomentadas cuando se disuelven
en el monómero en la misma extensión que se observa en el -
caso de los iniciadores líquidos de polimerización altamen-
te activos arriba mencionados y, por lo tanto, se pierden -
casi enteramente las ventajas de los iniciadores sólidos.
10 En adición se han hecho algunos intentos en que el inicia-
dor de polimerización sólido es añadido a la mezcla de poli-
merización y disuelto en el monómero de cloruro de vinilo a
temperatura ambiente bajo vigorosa agitación y que se han -
encontrado sin éxito. Esto ocurre porque la reacción de po-
limerización del monómero comienza localmente en los puntos,
15 en que el iniciador de polimerización se disuelve dentro de
las gotitas de monómero y tiene lugar una reacción de poli-
merización muy inhomogénea en una extensión mucho mas eleva-
do que en el caso en que se use iniciadores de polimeriza-
ción líquidos altamente activos, dando por resultado el pro-
ducir la desventajosa distribución ampliada del tamaño de -
20 partícula y el número incrementado de ojo de pez en los pro-
ductos polímeros resultantes.
En conclusión, no se han descubierto técnicas satisfactorias
25 para vencer los inconvenientes de que adolecen los iniciado-
res de polimerización con actividad relativamente elevada y,
por otra parte, para tomar ventaja de las características de
tales iniciadores en la polimerización de cloruro de vinilo
30 en un medio acuoso.

1 Por lo tanto, es un objeto del presente invento procurar un
procedimiento mejorado para la preparación de polímeros de
cloruro de vinilo, en que se vencen plenamente los arriba -
descritos problemas que se encuentran en los métodos de la
técnica anterior.

5 De acuerdo con el procedimiento del presente invento que se
dirige a la polimerización de monómero de cloruro de vinilo
o de una mezcla de monómeros principalmente compuesta de cloruro
de vinilo y un medio de polimerización acuoso, en presencia
de un iniciador de polimerización insoluble en agua, que
10 es sólido a temperatura ambiente, se caracteriza por agregar
el iniciador de polimerización sólido a la mezcla de polimerización
como una dispersión acuosa conteniendo el iniciador
de polimerización teniendo un tamaño de partícula que no ex-
ceda de 50 μ m. Además, de acuerdo con el presente invento,
15 el iniciador de polimerización sólido en la forma de dispersión
acuosa se añade a la mezcla de polimerización mientras
la mezcla de polimerización se mantiene a una temperatura en
el alcance desde temperatura ambiente hasta una temperatura
20 en la que el período de media vida del iniciador de polimerización
es de por lo menos 120 minutos. Además, de acuerdo
con el presente invento, la adición del iniciador de polimerización
puede conducirse a través de una duración igual o
25 más breve que una décima parte del período de vida media del
iniciador de polimerización a la temperatura de la mezcla de
polimerización.

Los iniciadores de polimerización útiles en el procedimiento
del presente invento, son como es define arriba, insolubles
30 en agua y sólidos a temperatura ambiente, teniendo un tamaño

1 de partícula que no exceda de 50 μ m y cuando se dispersan
en el medio de polimerización acuoso, pueden formar una +
dispersión teniendo una distribución de tamaño de partícu
la, sustancialmente libre de partículas mas gruesas que -
5 50 μ m. Por lo tanto, aquellas partículas de iniciador se
disuelven fácil y uniformemente dentro de las gotitas de -
monómero de cloruro de vinilo que estan suspendidas en el
mismo medio acuoso.

Como consecuencia, puede evitarse en el procedimiento se-
gún el presente invento cualquier polimerización inhomogé-
10 nea del monómero de cloruro de vinilo. La reacción de po-
limerización prosigue regularmente en las gotitas indivi-
duales del monómero, suspendidas en el medio acuoso de po-
limerización, conduciendo a una distribución de tamaño de
15 partícula uniforme en los productos polímeros de cloruro -
de vinilo resultantes y con una presencia muy pequeña de -
ojos de pez en los artículos fabricados.

Además, de acuerdo con el procedimiento del presente inven-
to, la dispersión acuosa del iniciador de polimerización +
20 se añade a la mezcla de polimerización que se mantiene a -
una temperatura a la que el periodo de vida media del ini-
ciador de polimerización es por lo menos de 120 minutos o,
alternativamente, a través de la duración de tiempo igual
o menor a una décima parte del periodo de vida media del -
25 iniciador a aquella temperatura.

La adición de la dispersión acuosa del iniciador de poli-
merización a la mezcla de polimerización bajo las condicio-
nes expuestas arriba, asegura al iniciador de polimeriza-
30 ción de cloruro de vinilo después de completarse la diso-

1 lución uniforme del iniciador de polimerización dentro de
las gotitas de monómero, de modo que puede evitarse la -
reacción de polimerización desventajosamente inhomogénea.
En otras palabras, el procedimiento del presente invento
5 puede eliminar eficazmente que prosiga la reacción inhomogénea de polimerización que se ha encontrado en las técnicas de la práctica anterior haciendo que la resina de cloruro de polivinilo resultante esté teñida y reduciendo su estabilidad al calor así como teniendo una distribución de tamaño de partícula inhomogénea y con formación notablemente incrementada de ojos de pez debido a la acumulación local de excesivo calor de polimerización.

10 El procedimiento del presente invento es aplicable a todos tipos de polimerización de cloruro de vinilo en un medio acuoso, pero es especialmente ventajoso cuando se usa un reactor de polimerización grande. En especial, pueden obtenerse resinas de cloruro de polivinilo de calidad superior por la polimerización en que un gran reactor de polimerización es cargado con agua precalentada, con un agente -

15 dispersante o suspensor y un monómero de cloruro de vinilo, seguido de la introducción de la dispersión acuosa del - iniciador de polimerización de la manera arriba expuesta y después la temperatura de la mezcla de polimerización se eleva para comenzar la reacción de polimerización bajo agitación.

20 Ilustrativos los iniciadores de polimerización en estado sólido a temperatura ambiente y de modo adecuado para el uso en el método del presente invento son peroxidicarbona-

25

30

1 tos tales como diciclohexilperoxi dicarbonato, bis-ter-
 ciario-butilciclohexilperoxi dicarbonato, dimiristilperoxi
 dicarbonato, dicetilperoxi dicarbonato y semejantes;
5 diacilperóxidos, tales como lauroil peróxido, benzoilperóxido,
 octanoilperóxido, decanoilperóxido y semejantes; y com-
 puestos azo, tales como azobisisobutironitrilo, 2,4-dima-
 tilvalaronitrilo, 4-metoxi-2,4-dimetilvalaronitrilo y -
 semejantes.

10 Entre los iniciadores de polimerización arriba mencionados,
 azobisisobutironitrilo y diacil peróxidos, tales como lau-
 roil peróxido, tienen una actividad relativamente baja y
 son muy ventajosamente adecuados cuando se usan en la reac-
 ción de polimerización a una temperatura relativamente al-
15 ta por ejemplo de 60 a 70°C con el fin de preparar políme-
 ros de cloruro de vinilo de bajo peso molecular. A este -
 respecto puede añadirse que iniciadores de polimerización
 teniendo una alta actividad no son adecuados para el uso
 como tales en dichas temperaturas altas de polimerización.
 La reacción de polimerización en que usualmente se emplean
20 iniciadores de baja actividad, usualmente prodigue de -
 una manera similar al caso en que se usan iniciadores de
 alta actividad a una más baja temperatura de polimeriza-
 ción, por ejemplo, de 50 a 60°C.

25 Puede decirse que las ventajas propias del procedimiento
 del presente invento no se obtienen plenamente cuando -
 se ejecutan la reacción de polimerización a tal más baja
 temperatura.

1 La dispersión acuosa de las partículas del iniciador de polimerización puede obtenerse meramente poniendo las partículas en una porción de agua para dispersarlas en ella cuando tengan un tamaño igual a 50 μ m. o menor o dispersándolas en agua después de haberse molido en agua u otros disolventes inertes a 0°C o por debajo usando un medio pulverizador tal como un molino de bolas, un molino de martillos, un triturador o un molino de coloides, con el fin de reducir su tamaño bastante por debajo de 50 μ m cuando tengan un tamaño mayor.

5 En el procedimiento para dispersar el iniciador de polimerización en agua, es opcional usar un agente dispersante - según la necesidad con el fin de estabilizar la dispersión. Los agentes dispersantes para el propósito son preferentemente los mismos que se usen como agente suspensor en la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo en un medio acuoso. Sus ejemplos son, gelatina, alcoholes de polivinilo parcialmente saponificados y derivados de celulosa solubles en agua tales como éteres de celulosa. Una dispersión acuosa típica del iniciador de polimerización, contiene preferentemente 50% de peso o menos del iniciador de polimerización y 10% de peso o menos del agente dispersante, basado en el peso del iniciador de polimerización. Si estuviesen contenidas en la dispersión acuosas algunas partículas del iniciador de polimerización que fuesen mas gruesas que 30 μ m, deberán eliminarse haciendo pasar la dispersión a través de un tamiz con aberturas de malla adecuadas.

25 El procedimiento del presente invento puede aplicarse no solo a la homopolimerización de cloruro de vinilo, sino tam
30

1
5
10
15
20
25
30

bién a la copolimerización de una mezcla de monómeros compuesta principalmente de cloruro de vinilo y uno o varios comonómeros, tales como ésteres de vinilo, ésteres de vinilo, ésteres de ácidos acrílico o metacrílico, -olefinas, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo distintos al cloruro de vinilo, haluros de vinilidano y ésteres de los ácidos maléico y fumárico. Las cantidades de estos comonómeros en la mezcla de monómeros son usualmente de 30% de peso o menos.

El procedimiento de polimerización de acuerdo con el procedimiento del presente invento puede realizarse de la misma manera que es convencional para la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo en un medio acuoso, en todos los aspectos excepto por el tipo de iniciador de polimerización y por el método de añadir el iniciador a la mezcla de polimerización. Así, por ejemplo, el agente dispersante o agente suspensor que debe usarse puede ser una sustancia polimérica convencional soluble en agua en una cantidad apropiada sin limitaciones específicas de ninguna clase.

En lo que sigue, el procedimiento del presente invento se ilustrará en ulterior detalle por medio de varios ejemplos. En los ejemplos las expresiones abreviadas de ciertos iniciadores de polimerización son como sigue.

- LPO : lauroilperóxido
- DPO : decanoilperóxido
- DMVN : 2,4-dimetilvaleronitrilo
- MOVN : 4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo
- CHPC : dicitclohexilperoxi dicarbonato
- BHPC : bis-tarciario-butilciclohexasilperoxi dicarbonato

1
5
10
15
20
25
30

Las temperaturas a las que los períodos de vida media de los arriba mencionados iniciadores de polimerización son iguales a 120 minutos según se mide en una solución de tolueno de 0,1 a 0,2 mol/litro de concentración. El período de vida media de cada iniciador de polimerización medido a 50,55 y 60°C se exponen en la Tabla I.

TABLA I

<u>Iniciador de polimerización</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>Periodo vida media, minutos a</u>		
		<u>50°C</u>	<u>55°C</u>	<u>60°C</u>
LPO	75	-	1,500	750
DDP	75	-	1,500	750
DMVN	60	600	240	120
MDVN	44	50	28	13
CHPC	55	252	126	60
BHPC	55	240	120	58

Ulteriormente en los ejemplos, el número de ojos de pez y el valor de estabilidad al calor de los productos de cloruro de polivinilo se determinaron por los siguientes procedimientos. En las descripciones de los procedimientos y los ejemplos las partes y los tantos por ciento (%) son todas de peso.

Determinación de ojos de pez.

Una mezcla consistente en 100 partes de cada polímero bajo ensayo, 50 partes de dioctil ftalato, 0,6 partes de sulfato de plomo tribásico, 2 partes de estearato de plomo, 0,02 partes de dióxido de titanio y 0,01 parte de negro de carbono se amasaron en un molino caliente de dos rodillos con la hendidura entre rodillos de 0,2 mm. a 140°C durante 5 minutos y se moldearon en una lámina de 0,2 mm. de grosor. Des-

1

pués se contó el número de partículas transparentes en la lámina presentes y el número así contado por 100 cm² de la lámina se registró como el número de ojos de pez.

Determinación de la estabilidad al calor.

5

Una mezcla consistente en 100 partes de cada polímero bajo ensayo, 2,0 partes de un mercapturo de órgano-estaño y una parte de ácido esteárico se amasaron en un molino de dos rodillos calientes con la rendija entre rodillos de 0,7 mm. a 160°C durante 5 minutos y se moldeó en una lámina de 0,8 mm. de grosor. Entonces la lámina se sometió a calentamiento en una estufa de aire a 180°C y se registró el tiempo hasta que se ennegreció y se registró en minutos como el valor de la estabilidad al calor.

10

Ejemplo 1

15

Una dispersión acuosa de DMVN que debe usarse en este ejemplo, se preparó como sigue. DMVN granulado se hizo pasar dos veces a través de un turbo molino girando a 5000 revoluciones por minuto con una corriente de aire refrigerado a 0°C y el DMVN pulverizado resultante fue dispersado con fuerte agitación a 20°C en agua que contenía 4% de polivinil alcohol, teniendo un grado medio de polimerización de alrededor de 1800, para formar una dispersión acuosa conteniendo 40% de DMVN. Esta dispersión acuosa además se hizo pasar a través de un molino de coloides con capacidad de 2 litros para formar una dispersión estable de DMVN finamente dividido que después se mantuvo en reposo a 17°C durante 20 horas en un recipiente de vidrio. Después de ello la dispersión fue privada de cantidades de trazas de partículas de DMVN mas gruesas precipitadas en el fondo del recipiente

20

25

30

1 de vidrio y este contenido sólido fue ajustado a 30% añadiendo un volumen adecuado de agua. El tamaño de partícula de DMVN en esta dispersión fue de 2 μ m medido por la técnica de dispersión de luz.

5 En un reactor de polimerización con capacidad de 100 litros de acero inoxidable se introdujeron 50 kg. de agua conteniendo 25 gr. de un alcohol de polivinilo disuelto en la misma y, mientras el medio acuoso resultante se mantuvo a las temperaturas variadas indicadas en la Tabla II, se añadieron 25 gr. de la dispersión acuosa de DMVN al 30% arriba preparada. El reactor de polimerización entonces fue -
10 evacuado de aire y se introdujeron 25 kg. de monómero de cloruro de vinilo. Después de 5 minutos de agitación preliminar, la temperatura de la mezcla de polimerización se ajustó a 60°C para efectuar la polimerización del monómero de cloruro de vinilo. La reacción de polimerización se terminó cuando la presión interna del reactor cayó a 6,0 kg/cm² G.

20 En cada experimento el tiempo desde el comienzo de la introducción de la dispersión de iniciador hasta la iniciación de la introducción de monómero fue de 20 minutos, incluyendo alrededor de 5 minutos requeridos para la introducción de la dispersión, mientras que el tiempo total desde el comienzo de la introducción de la dispersión iniciadora hasta el tiempo en que la temperatura de la mezcla de polimerización alcanzó 60°C fue de 40 a 50 minutos, dependiendo de la temperatura a la que se precalentó el medio acuoso.

30 Los polímeros de cloruro de vinilo producidos tuvieron un

1 grado medio de polimerización de alrededor de 850 y exhibieron sus propiedades tal como se expone en la Tabla II.

TABLA II

Experimento No.	<u>Presente invento</u>			<u>Control</u>	
	1	2	3	4	5*
5 Temperatura del medio acuoso	50	55	60	65**	50
<u>Distribución de tamaño de partícula % pasando a través de un tamiz de:</u>					
60 mallas	99,8	99,8	98,9	95,1	89,2
100 mallas	61,1	62,0	55,3	40,6	23,9
10 200 mallas	1,2	0,9	2,4	3,6	5,3
Número de ojos de pez	8	10	25	153 > 200	
Estabilidad al calor, minutos	100	100	95	85	85

15 Notas: * En este experimento se utilizaron 7,5 gr. de DMVN como tal (no disperso en agua)

** El DMVN usado tuvo un período de vida media de 65 minutos.

Ejemplo 2.

20 En un reactor de polimerización con capacidad de 1.000 litros de acero inoxidable se introdujeron 500 kg. de agua - conteniendo 160 gr. de polivinil alcohol y 40 g. de una metilcelulosa disuelta en ello que se precalentó a 55°C y, mientras la temperatura se mantuvo a aquel nivel, el reactor de polimerización fue evacuado de aire seguido de introducción de un pequeño importe de monómero de cloruro de vinilo por lo que la presión en el interior del reactor -

25 aumentó hasta la atmosférica.

30 Entonces se introdujeron 750 gr. de una dispersión acuosa conteniendo 10% de BHPC con una distribución de tamaño de

1 partícula que no excediera de 10 μ m, preparado de una mane-
ra similar al Ejemplo 1, por uso de polivinil alcohol en
una cantidad de 10% basado en el BHPC y 250 kg. de monóme-
ro de cloruro de vinilo se introdujeron en el reactor si-
multáneamente pero de modo separado por bombas individua-
5 les y, después de agitación preliminar durante 5 minutos,
la temperatura de la mezcla de polimerización fue elevada
a 56°C para realizar la reacción de polimerización hasta
que la presión en el interior del reactor bajó a 5,5 kg/cm²
10 G. En cada experimento el tiempo gastado hasta que se in-
trodujo cloruro de vinilo fue de 25 a 30 minutos, incluyen-
do de 2 a 15 minutos transcurridos en la introducción del
iniciador, según se indica en la Tabla III, y el tiempo des-
de el comienzo de la introducción del iniciador hasta el
15 momento en que la temperatura alcanzó 56°C, fue de 50 a -
60 minutos.

Las propiedades de los productos de cloruro de polivinilo
obtenidos y algunas otras condiciones de experimento de -
control se exponen en la Tabla III.

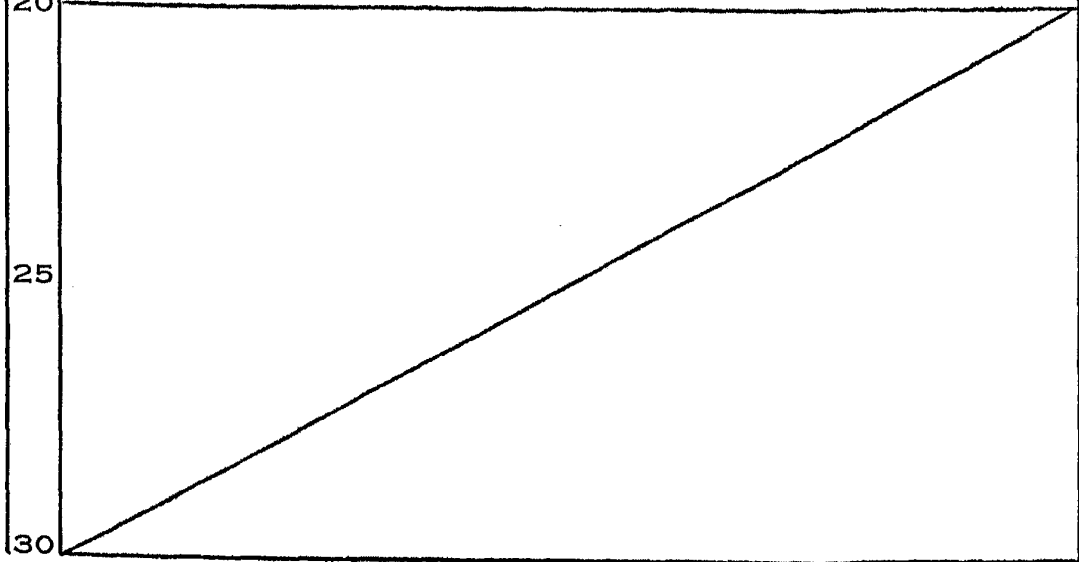


TABLA III

	<u>Presente invento</u>			<u>control</u>				
Experimento No.	6	7	8	9	10*	11**	12***	
5	Tiempo gastado en la introducción - del iniciador, minutos							
	2	5	10	15	5	5	5	
	Distribución de tamaño de partícula % pasando a través de un tamiz de							
	660 mallas	100	100	99,8	89,6	75,6	80,3	82,6
	100 mallas	58,5	60,1	62,5	51,5	35,5	61,2	52,6
10	200 mallas	0,8	1,0	1,2	3,6	5,2	4,5	3,9
	Número de ojos de pez							
	20	15	19	200	200	119	123	
	Estabilidad al calor minutos							
	125	125	120	115	105	110	110	
15	Notas: * En este experimento el BHPC usado en una cantidad de 75 gr. tuvo un tamaño de partícula tal que se retuvo mas de 50% sobre un tamiz de 42 mallas							
	** En este experimento el BHPC usado en una cantidad de 75 gr. estuvo en la forma de una solución al 10% de tolueno.							
20	*** En este experimento, el BHPC fue reemplazado por 75 gr. de 2-etilhexilperoxi dicarbonato en la forma de una solución al 15% de tolueno.							
25	Se examinó la coloración de los productos polímeros arriba indicados en las hojas preparadas mezclando 100 partes de cada uno de los polímeros con 1,5 partes de estearato de plomo, 0,5 parte de sulfato tribásico de plomo, 0,5 parte de ácido esteárico y 10 partes de carbonato de calcio y amasando la mezcla resultante en un molino caliente de rodillos a 180°C durante 10 minutos. Los resultados demuestran							
30								

1

ron que las láminas preparadas con los polímeros de los experimentos números 9 a 11 fueron aparentemente de rojo pálido cuando se compararon con aquellos de los experimentos números 6 a 8.

Ejemplo 3

5

Se repitieron los mismos procedimientos experimentales que en el Ejemplo 2, excepto que las dispersiones acuosas de BHPC se reemplazaron con dispersiones acuosas de CHPC preparadas por el uso de polivinil alcohol en una cantidad de 5% basado en CHPC. El CHPC usado tuvo un tamaño de partícula según se indica en la Tabla IV.

10

La temperatura en el medio acuoso en el reactor de polimerización cuando se introdujo la dispersión de CHPC, fue de 50°C y el tiempo consumido para la introducción de la dispersión de CHPC fue de 7 minutos en cada polimerización. Las propiedades de los productos polímeros resultantes se exponen en la Tabla IV.

15

TABLA IV

Experimento No.	<u>Presente invento</u>		<u>Control</u>
	13	14	15
20 Tamaño de partícula de CHPC µm	12	39	105*
Distribución de tamaño de partícula, %, pasando a través de un tamiz de:			
60 mallas	99,9	100	91,3
100 mallas	61,3	60,9	62,2
25 200 mallas	0,8	1,4	2,3
Número de ojos de pez	18	21	96

* Más de 28% fue retenido sobre un tamiz de aberturas de malla de 74 µm.

30

Ejemplo 4

El procedimiento experimental fue el mismo que en el Ejemplo 2, excepto que la dispersión acuosa del iniciador fue una dispersión acuosa de MDVN usado en un importe de 1750 gr. conteniendo 10% de MDVN con una distribución de tamaño de partícula no excediendo de 30 μ m, preparado por el uso de metilcelulosa como agente dispersante, en una cantidad de 6% basada en MDVN y porque la polimerización se ejecutó a 45°C y se terminó cuando la presión hubo caído a 2,5 kg/cm². La temperatura del medio acuoso a la introducción del monómero de cloruro de vinilo fue de 50°C. La temperatura del medio en la introducción de la dispersión de MDVN, el tiempo consumido para la introducción de la dispersión de MDVN y las propiedades de los productos de cloruro de polivinilo contenido se exponen en la Tabla V.

TABLA V

	<u>Presente invento</u>			<u>Control</u>	
Experimento No.	16	17	18	19	20
Temperatura de medio acuoso °C.	30	40*	44	50	45
Tiempo consumido para la introducción de MDVN, minutos	15	15	7	15	15
Distribución de tamaño de partícula, %, pasando a través de un tamiz de					
60 mallas	98,5	99,0	99,6	83,9	95,6
100 mallas	51,2	55,5	60,2	54,9	57,6
200 mallas	2,0	1,9	2,1	5,6	4,8
Número de ojos de pez **	15	13	16	> 200	163

1 Notas: * El MDVN usado tuvo un período de vida media de 240 minutos a 40°C.

** Determinado usando láminas tales como fueron preparadas por un molino de rodillos calentado a 150°C.

5 Se examinó la coloración del polímero preparado de la manera que se indicó en el Ejemplo 2. Como resultado, los polímeros de los experimentos números 16 y 17 se encontraron de color amarillo ligero mientras que aquellos de los experimentos números 18 a 20 fueron coloreados de castaño claro.

10 Ejemplo 5

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 fue repetido excepto que la dispersión acuosa de DMVN fue reemplazada por 60 gr. de una dispersión acuosa conteniendo 20% de LPO con una distribución de tamaño de partícula que no excediera de 5 μ m preparada por el uso de polivinil alcohol en un importe de 10% basado en LPO.

15 El producto de cloruro de polivinilo así obtenido pasó totalmente a través de un tamiz de 60 mallas y la ocurrencia de ojos de pez resultó en 10 piezas.

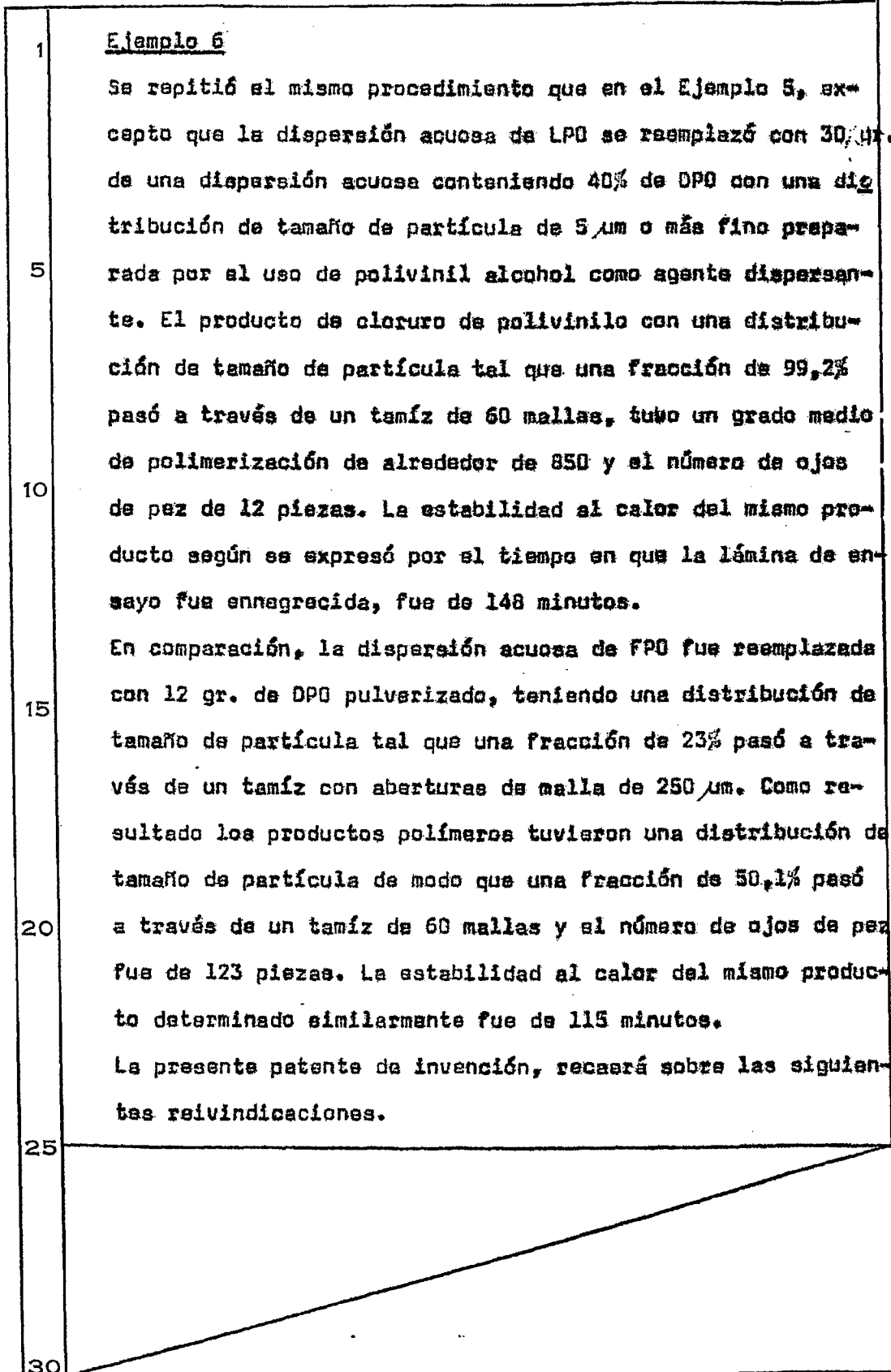
20 En comparación, la dispersión acuosa de LPO se reemplazó con 12 gr. de LPO pulverizado teniendo una distribución de tamaño de partícula tal que una fracción de 63% pasó a través de un tamiz de 250 μ m de abertura de malla. Como resultado, los productos polímeros tuvieron una distribución de tamaño de partícula de 45,6% de fracción pasando a través de un tamiz de 60 mallas y el número de ojos de pez fue de 151 piezas.

Ejemplo 6

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5, excepto que la dispersión acuosa de LPO se reemplazó con 30 gr. de una dispersión acuosa conteniendo 40% de DPO con una distribución de tamaño de partícula de 5 μ m o más fino preparada por el uso de polivinil alcohol como agente dispersante. El producto de cloruro de polivinilo con una distribución de tamaño de partícula tal que una fracción de 99,2% pasó a través de un tamiz de 60 mallas, tuvo un grado medio de polimerización de alrededor de 850 y el número de ojos de pez de 12 piezas. La estabilidad al calor del mismo producto según se expresó por el tiempo en que la lámina de ensayo fue ennegrecida, fue de 148 minutos.

En comparación, la dispersión acuosa de FPO fue reemplazada con 12 gr. de DPO pulverizado, teniendo una distribución de tamaño de partícula tal que una fracción de 23% pasó a través de un tamiz con aberturas de malla de 250 μ m. Como resultado los productos polímeros tuvieron una distribución de tamaño de partícula de modo que una fracción de 50,1% pasó a través de un tamiz de 60 mallas y el número de ojos de pez fue de 123 piezas. La estabilidad al calor del mismo producto determinado similarmente fue de 115 minutos.

La presente patente de invención, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1.- Procedimiento para la polimerización de monómero de cloruro de vinilo o de una mezcla de monómeros compuesta principalmente de cloruro de vinilo, en un medio de polimerización acuoso en presencia de un iniciador de polimerización y soluble en agua, caracterizado por las mejoras consistentes en que el medio de polimerización acuoso contiene un agente suspensor soluble en agua, porque el iniciador de polimerización insoluble en agua es sólido a temperatura ambiente y porque se añade el iniciador de polimerización a la mezcla de polimerización como una dispersión acuosa conteniendo el iniciador de polimerización teniendo un tamaño de partícula que no exceda de 50 μ m, mientras que la mezcla de polimerización se mantiene a una temperatura en el alcance desde la temperatura ambiente hasta una temperatura en que el periodo de vida media del iniciador de polimerización es de por lo menos 120 minutos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la introducción del iniciador de polimerización se efectúa en una duración igual o menor a una décima parte del periodo de vida media del iniciador de polimerización a la temperatura de la mezcla de polimerización.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble de agua que es sólido a temperatura ambiente, es diciclohexilperoxi di carbonato.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble en agua -

- 1 que es sólido a temperatura ambiente, es bis-terciario-butilciclohexilperóxidicarbonato.
- 5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble en agua que es sólido a temperatura ambiente, es lauroil peróxido.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble en agua que es sólido a temperatura ambiente, es decanoil peróxido.
- 10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble en agua, que es sólido a temperatura ambiente, es 2, 4: dimetilvaleronitrilo.
- 15 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble en agua, que es sólido a temperatura ambiente, es 4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo.
- 20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador de polimerización insoluble en agua, que es sólido a temperatura ambiente, es selecciona del grupo consistente en dimetilperoxi dicarbonato, dicetil peroxi dicarbonato, benzoil peróxido, octanoil peróxido y azobisisobutironitrilo.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente suspensor es un polivinil alcohol, un éter de celulosa, gelatina o una mezcla de los mismos.
- 30 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión acuosa conteniendo el iniciador de polimerización se prepara moliendo partículas más gruesas del iniciador de polimerización en un medio acuoso conteniendo

1
5
10
15
20
25
30

un agente dispersor.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracteriza do porque el agente dispersante es un polivinil alcohol, un ester de celulosa, gelatina o una mezcla de los mismos.

13.- "Procedimiento para la polimerización de monómero de cloruro de vinilo o de una mezcla de monómeros compuesta principalmente de cloruro de vinilo".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta la memoria de 24 hojas foliadas y escritas a méqui na por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 III. 1978

CARLOS ROEB
F. P.

Fdo.: Alfonso Sánchez