

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedida el Registro de la Propiedad Industrial con los datos que figuran en el presente documento y según el contenido de la memoria adjunta.



ESPAÑA

NUMERO	476.035
FECHA DE PRESENTACION	15-12-1978

AI

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES:		
91 NUMERO	92 FECHA	93 PAIS
77/14034	19-12-1977	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08 F	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"

71 SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.V. (2954 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Pieter Jan LEMSTRA, Robert Corstiaan TUIJT y Gezinus KREMERS

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.604)

jga

Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, si se desea con uno o más monómeros copolimerizables, por medio de iniciadores solubles en el monómero que producen radicales, y en presencia de un agente de suspensión, para formar polímeros de cloruro de vinilo con al menos 70% en peso de unidades de cloruro de vinilo, dando productos que tienen excelentes propiedades de tratamiento.

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, si se desea, con monómeros copolimerizables, se usa ampliamente a escala industrial. Se pone en suspensión cloruro de vinilo líquido en agua y se polimeriza a temperaturas de entre 30° y 80°C con iniciadores solubles en el monómero que forman radicales. La polimerización tiene lugar en las gotitas de monómero. Son iniciadores adecuados el peróxido de lauroilo, percarbonatos de dialcoholo, particularmente percarbonato de diisopropilo, compuestos azoicos, particularmente azobis-isobutironitrilo, y peróxidos de sulfonilo, particularmente peróxido de acetil-ciclohexano-sulfonilo.

Se usan agentes de suspensión para favorecer y estabilizar la distribución de monómero o monómeros en la fase acuosa y contrarrestar la aglomeración de partículas de polímero durante la polimerización. Los agentes de suspensión usuales son gelatina, derivados de celulosa, poli(alcoholes vinílicos) y agentes de suspensión poliméricos basados en ácido maleico o ácido acrílico, por ej. copolímeros de ácido maleico y acetato de vinilo.

Se ha encontrado que el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partículas, la porosidad,

la superficie específica BET, y la densidad aparente del polímero, especialmente del poli(cloruro de vinilo), y por lo tanto las propiedades de tratamiento o transformación, pueden estar influenciadas la elección de los agentes de suspensión. Se encuentra una influencia marcada de los agentes de suspensión usados en la polimerización, particularmente en polímeros de cloruro de vinilo en los que se incorporan plastificantes. Para absorber plastificantes, el polímero tiene que tener suficiente porosidad, y la superficie específica BET ha de ser grande. La aparición en el producto de los llamados "ojos de pez", es decir partículas no gelificadas, será menor al aumentar la porosidad y la superficie específica BET, y es más estrecha la distribución de tamaños de partículas. Una distribución estrecha de tamaños de partículas es también importante en el efecto sobre la processabilidad del polímero.

Debido a las propiedades perjudiciales del cloruro de vinilo, hay requerimientos de eliminarlo del polímero. Se ha encontrado que el cloruro de vinilo puede eliminarse más fácilmente del polímero al aumentar la porosidad y la superficie específica BET.

La determinación del tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partículas es conocida y se efectúa por análisis granulométrico. Los resultados del análisis granulométrico pueden representarse gráficamente. Según Rosin y Rammler (Kolloid Zeitschrift 67 (1934) 16-26, y Chem. Ing. Techn. 24 (1942), la distribución de tamaños de partículas puede representarse por la ecuación.

$$\frac{R}{100} = e^{-\left(\frac{X}{\bar{X}}\right)^n}$$

donde R representa la fracción, en % en peso, que queda retenida sobre un tamiz de malla de abertura x (anchura), y \bar{x} representa el tamaño medio de partícula. Aplicando logaritmos dos veces, la ecuación anterior queda de la forma

$$\log\left(\log \frac{100}{R}\right) = n \log x - \log \bar{x} + \log(\log c),$$
 ecuación que cuando se representa en un diagrama log.log vs. log. de Rosin-Rammler, está representada por una línea recta.

Cuando $x = \bar{x}$, $\frac{100}{R} = e$ ó $R = 36,8\%$, es decir la anchura de malla de un tamiz sobre el que queda retenido el 36,8% y a través del cual pasa el 63,2%, indicando el tamaño medio de partícula. En la práctica, ninguna anchura de malla de un tamiz normalizado será exactamente igual a estos valores, pero el tamaño medio de partícula se encuentra en el diagrama de Rosin-Rammler, sobre la línea correspondiente a $R = 36,8$.

El parámetro n, factor de uniformidad, es una medida de la anchura de la distribución de tamaños de partículas. Cuanto mayor es el valor de n, más estrecha es la distribución de tamaños de partículas, y un alto valor de n, por ej. 3, y preferiblemente al menos 4 y en particular al menos 4,5, es muy deseable para los polímeros de cloruro de vinilo.

Se dan información general y referencias acerca de tamaños de partícula y distribuciones de tamaños de partícula en la Encyclopädie der technischen Chemie de Ullman, 3ª edición, volumen 2/1, páginas 747 ff., y en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, 2ª edición, volumen 18, pags. 310-324.

La porosidad se determina por el método de penetración de mercurio. L.A. de Wit y J.J.F. Scholten, J. Cat. 36, 36-47 (1975) dan una explicación general de la teoría de este método, y Guyer, Böhlen y Guyer, Helv. Chim. Acta, 42, 2103 (1959), describen un dispositivo de medida de la porosidad por este método.

La Encyclopädie der Technischen Chemie de Ullman, 3ª edición, volumen 2/1 páginas 754 ff., da una perspectiva de los métodos de determinar superficies específicas, por ej. la superficie específica BET, basado en una publicación de Brunauer, Emmet y Teller en J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

Una alta porosidad del polímero va usualmente acompañada de una baja densidad aparente. Sin embargo, a una alta porosidad se encuentra que la densidad aparente fluctúa. Cuanto más alta es la densidad aparente, las propiedades de tratamiento o transformación, especialmente la producción de las extrusoras, se mejoran. Por consiguiente, se han hecho intentos de preparar polímeros de cloruro de vinilo cuya densidad aparente sea tan alta como sea posible a una porosidad dada.

Por la influencia de los agentes de suspensión en varias propiedades del polímero, la elección de tal agente es particularmente importante. La modificación de los agentes de suspensión se usa como medio de mejorar las propiedades de los polímeros a preparar. También es conocido el usar una combinación de dos o más agentes de suspensión con este fin.

La expresión "poli(alcoholes vinílicos)" incluye los agentes de suspensión preparados por solvolisis

de poli(acetato de vinilo), ya que el poli(alcohol vinílico) no puede prepararse directamente por polimerización de alcohol vinílico, que es tautómero con el acetaldehído. En un medio acuoso o alcohólico, el poli(acetato de vinilo) puede convertirse en poli(alcohol vinílico) con un ácido o un álcali como catalizador. Se libera ácido acético en la hidrólisis en un medio acuoso, y se libera un éster acético en la alcoholisis en un medio alcohólico. La expresión solvolisis incluye ambas conversiones. La solvolisis puede efectuarse de modo completo o parcial. Puede considerarse que un poli(acetato de vinilo) solvolizado incompletamente es un copolímero de acetato de vinilo y alcohol vinílico, pero en la práctica se denomina poli(alcohol vinílico), indicándose el grado de solvolisis.

Los poli(alcoholes vinílicos) que se usan como agentes de suspensión son solubles en agua. El grado de solvolisis es entonces superior a 70 moles %. El poli(alcohol vinílico) con un grado de solvolisis de menos de 70 moles % no es soluble en agua, o es muy poco soluble, y cuando disminuye el grado de solvolisis, el poli(alcohol vinílico) se aproxima a la insolubilidad en agua.

Los poli(alcoholes vinílicos) a emplear como agentes de suspensión se caracterizan usualmente por el grado de polimerización y el grado de solvolisis. El peso molecular es menos adecuado como característica, porque cambia por la solvolisis. En algunos casos, se indica el peso molecular o el grado de polimerización del poli(acetato de vinilo) que ha de solvolizarse, pero éstos no son patrones adecuados, ya que siempre tiene lugar una descomposición en cadena durante la solvolisis, de modo que el

grado de polimerización del poli(acetato de vinilo) solvolidado es usualmente al menos 25% menor.

Recientemente se ha propuesto usar poli(alcoholes vinílicos) con un grado de solvolisis de menos del 70% en moles como agente de suspensión secundario. Estos poli(alcoholes vinílicos) insolubles en agua se usan en combinación con un agente de suspensión soluble en agua. Los agentes de suspensión solubles en agua se denominan agentes de suspensión primarios.

Se encuentra que las propiedades de los polímeros de cloruro de vinilo están afectadas favorablemente si la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se efectúa en presencia de un poli(alcohol vinílico) con un grado de solvolisis de menos de 70 moles % en combinación con un agente de suspensión primario soluble en agua, preferiblemente un poli(alcohol vinílico) con un grado de solvolisis de más de 70 moles %.

Sin embargo, se desea aún una mejora adicional de varias propiedades, particularmente la reducción del número de ojos de pez, y también un aumento adicional de la superficie específica BET. La formación de ojos de pez depende en parte de la distribución de tamaños de partículas del polímero. Se admite en general que cuanto más estrecha es la distribución, hay menos ojos de pez atribuidos a partículas gruesas sin gelificar.

Se ha encontrado ahora que se obtienen polímeros de cloruro de vinilo con una excelente porosidad, una gran superficie específica BET, una distribución estrecha de tamaños de partículas, pocos ojos de pez cuando se transforme, y una excelente absorción de plastificante, por me-

5 dio del procedimiento de esta invención, que proporciona un procedimiento de preparar polímeros de cloruro de vinilo por polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, opcionalmente con como máximo 30 moles % de monómeros co-
10 polimerizables, por medio de iniciadores solubles en el monómero que forman radicales, y en presencia de agentes de suspensión primarios y secundarios, caracterizado por efectuar la polimerización en presencia de desde 0,005 a 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de monómero, de un agente de suspensión primario, y, como agente de sus-
15 pensión secundario, de 0,005 a 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de monómero, de un poli(alcohol vinílico) con un grado de polimerización de al menos 250, un grado de solvolisis de 40 a 70 moles %, y con una estrecha distribución del grado de hidrólisis.

Sorprendentemente, se ha encontrado que una estrecha distribución del grado de hidrólisis del poli(alcohol vinílico) usado como agente de suspensión secundario causa una distribución estrecha de tamaños de partículas del polímero de cloruro de vinilo. Se conocen distribuciones del grado de solvolisis de poli(alcoholes vinílicos), por ejemplo, por la publicación de K. Noro en Br. Polym. J. 2 (1970) 128-134 y por la patente Británica 981.525. La distribución del grado de solvolisis de los poli(alcoholes vinílicos) a emplear según la invención es, preferiblemente, tal que el grado de solvolisis de al menos 80% en peso, y preferiblemente al menos el 90% en peso, difiere del grado medio de solvolisis en menos de 10%, y preferiblemente en menos de 5%.

30

La preparación de poli(alcoholes vinílicos)

con una estrecha distribución del grado de solvolisis que pueden usarse como espesantes en pinturas para aplicar a brocha es conocida por la patente Británica 981.525. Según ese método, la reacción de solvolisis tiene que dejarse proceder hasta que sea completa, ya que la terminación por neutralización del catalizador dará como resultado un producto no homogéneo. Para preparar poli(alcoholes vinílicos) con un bajo grado de solvolisis habrá que usar una pequeña cantidad de catalizador, con el resultado de que la solvolisis procederá lentamente. Puede hacerse que la solvolisis tenga lugar más rápidamente usando más catalizador, y deteniendo después la reacción, y seguidamente el producto con una amplia distribución del grado de solvolisis puede fraccionarse con mezclas agua-alcohol, y puede usarse una fracción con el grado deseado de solvolisis y una estrecha distribución del grado de solvolisis como agente de suspensión secundario en la presente invención. También pueden usarse poli(alcoholes vinílicos) con un grado de solvolisis de 40 a 70 moles % y una estrecha distribución del grado de solvolisis que se han preparado de otro modo. Se usa preferiblemente un poli(alcohol vinílico) preparado por solvolisis de poli(acetato de vinilo) en mezclas de disolventes que constan de 95-70% en peso de un alcohol de C_1-C_4 y 5-30% en peso de agua.

La fabricación de poli(alcoholes vinílicos) homogéneos con grados de solvolisis de menos de 70 moles por ciento y con una estrecha distribución de ese grado de solvolisis es difícil, si no imposible, debido al aumento sustancial de viscosidad cuando la solvolisis llega al 30 a 50 moles por ciento. Además, hay formación de gel

cuando la solvolisis alcanza 50 a 70 moles por ciento. La fabricación de poli(alcohol vinílicos) que tienen grados de solvolisis de menos de 70 moles por ciento requiere interrumpir la solvolisis por neutralización del catalizador. En disoluciones muy viscosas o en geles, la solvolisis no puede interrumpirse en el valor deseado, o sólo muy difícilmente puede hacerse. El agente de neutralización del catalizador no puede mezclarse rápida y homogéneamente con el producto de reacción solvolizado, y por consiguiente la solvolisis no puede detenerse rápidamente dando un producto homogéneo.

Esta desventaja es claramente menos admisible ya que es en la fase de gel cuando la velocidad de solvolisis alcanza su máximo valor y es considerablemente más alta que a grados de solvolisis de menos de 40 moles % o superiores a 70 moles %. Por lo tanto, el poli(alcohol vinílico) resultante tiene una amplia distribución del grado de solvolisis.

Se ha descubierto que es una estrecha distribución del grado de solvolisis la que es importante en varios usos finales de poli(alcoholes vinílicos) que tienen un grado de solvolisis de menos de 70 moles %, especialmente en el intervalo de 40 a 70 moles %. Aunque se describe una distribución estrecha del grado de solvolisis de poli(alcoholes vinílicos) con un grado más alto de solvolisis, tal como 70 moles % o mayor, en la Memoria descriptiva de la patente Británica 981.525, tal método no es adecuado para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) con un grado de solvolisis de menos de 70 moles % y una estrecha distribución del grado de solvolisis. La

razón es que tiene que dejarse que la reacción de solvolisis llegue a ser completa, ya que la terminación por neutralización del catalizador da productos no homogéneos. Para obtener un bajo grado de solvolisis de menos de 70 moles % al completarse la solvolisis, hay que usar poco catalizador, pero como consecuencia la reacción transcurrirá lentamente, y quedan sin resolver aún los problemas encontrados en el tratamiento o transformación.

Para preparar estos poli(alcoholes vinílicos) particulares, el material de partida de poli(acetato de vinilo) se disuelve en un alcohol, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pero preferiblemente en metanol o etanol, especialmente metanol, y después se añade agua y un catalizador alcalino. Preferiblemente, el catalizador, que típicamente es hidróxido de potasio o de sodio, se disuelve en la cantidad de agua requerida para la formación de la mezcla disolvente, y esta disolución se mezcla con la de poli(acetato de vinilo) en metanol.

La concentración de poli(acetato de vinilo) en la mezcla disolvente puede variar entre amplios límites y un operario experto la determina fácilmente. Como ejemplo, la concentración máxima que puede usarse depende de las condiciones y del grado de polimerización del poli(acetato de vinilo). A medida que aumenta la concentración, las disoluciones serán más viscosas, pero preferiblemente no son tan viscosas que sean difíciles de tratar. En la mayoría de los casos pueden usarse aún concentraciones de hasta 20 a 25% en peso. Si el grado de polimerización es inferior a 1000, incluso pueden tratarse muy bien concen-

traciones superiores de hasta 50% o más.

El grado de solvolisis puede controlarse por elección de la cantidad de partes de agua con relación al poli(acetato de vinilo) y de la proporción alcohol-agua.

5 En la preparación de poli(alcohol vinílico) la velocidad de solvolisis se hace demasiado baja a un grado dado de solvolisis. Por lo tanto se causan pocas diferencias en el grado de solvolisis en la neutralización del catalizador, aunque la neutralización no tenga lugar homogéneamente.
10 Aún se obtiene en todos los casos una distribución estrecha del grado de solvolisis.

El alcohol en el que se efectúa la solvolisis es preferiblemente metanol o etanol, especialmente metanol como se ha indicado antes. La cantidad de agua es preferiblemente de 5 a 20 partes en peso de agua por 100 partes en peso de alcohol. La solvolisis puede efectuarse a 15 temperaturas comprendidas entre 0°C y el punto de ebullición del sistema. Preferiblemente, la temperatura de reacción es al menos 10°C, y en general no es superior a 50°C.

20 El catalizador es un hidróxido de metal alcalino, por ej. hidróxido de sodio o de potasio, o un alcoholato de metal alcalino, por ej. metilato de sodio o de potasio, en cantidades de 0,1 a 2% en peso, y preferiblemente 0,5 a 1%, en peso, calculado con respecto al peso de 25 poli(acetato de vinilo). La mezcla de reacción se agita adecuadamente durante la solvolisis, según se requiera.

Cuando se preparan los poli(alcohols vinílicos), se comienza preferiblemente con un poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de polimerización de al menos 30 350 y como máximo 2000. Un intervalo preferido es el me-

nos 500 y como máximo 1500. Aunque esto no se limita a este poli(acetato de vinilo) particular, ya que también se obtienen poli(alcoholes vinílicos) que tienen una estrecha distribución del grado de solvolisis en la solvolisis de poli(acetato de vinilo) con un grado de polimerización de menos de 350 o más de 2000. Lo anterior son intervalos preferidos para los productos que se describen más adelante.

La solvolisis se interrumpe añadiendo un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, con la agitación adecuada. El ácido acético es particularmente adecuado y puede añadirse en forma de ácido acético glaciel, si se desea, diluido con un alcohol, especialmente metanol.

Se considera posible que los poli(alcoholes vinílicos) a emplear como agentes de suspensión secundarios según la invención sean obligados a ocupar la superficie de contacto entre el monómero de cloruro de vinilo y el agua, ya que son insolubles en agua y en el monómero. A medida que se hace más amplia la distribución del grado de solvolisis, mayor es la parte soluble en agua (alto grado de solvolisis) o en monómero (bajo grado de solvolisis). Si la cantidad de poli(alcohol vinílico) con una distribución ancha del grado de solvolisis es suficientemente grande, es posible tener una cantidad suficientemente grande de una fracción insoluble en agua e insoluble en monómero, pero también habrá presentes fracciones que son solubles en agua o en monómero. Posiblemente la fracción soluble en monómero interfiere con la formación de una buena estructura de PCV, porque los poli(alcoholes vinílicos) con una distribución ancha del grado de solvo-

lisis no permiten la preparación de polímeros de cloruro de vinilo con una estrecha distribución de tamaños de partícula con un factor de uniformidad según Rosin-Rammler de al menos 4, y preferiblemente al menos 4,5, como puede lograrse según la presente invención. El grado de solvolisis de los poli(alcoholes vinílicos) a usar según la invención está preferiblemente entre 50 y 60 moles %.

El uso de poli(alcohol vinílico) con un grado de solvolisis de menos de 70 moles % como agente de suspensión secundario en la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo es conocido por la Offenlegungsschrift Alemana 2653087. Estos poli(alcoholes vinílicos) se han preparado por solvolisis de un poli(acetato de vinilo) con un peso molecular de 10.000 a 30.000, es decir el grado de polimerización está entre 116 y 348, de modo que el grado de polimerización del poli(alcohol vinílico) no es superior a 275. La solvolisis se termina a un índice de saponificación de entre 300 y 500. El grado de solvolisis es entonces de entre 38 y 70 moles %. Tal preparación no se describe en dicha memoria descriptiva de patente alemana, que sólo describe que la solvolisis puede efectuarse en metanol, etanol, acetona, ésteres o mezclas de los mismos con un álcali y un ácido como catalizador.

.En la solvolisis en tales disolventes o mezclas disolventes orgánicas polares, la viscosidad aumenta fuertemente cuando el grado de solvolisis alcanza de 30 a 50 moles %, y se forma un gel a un grado de solvolisis de 50 a 70 moles %. La neutralización del catalizador, que detiene la solvolisis, no puede efectuarse rápida y homogéneamente. Esto es objetable, ya que es en la fase

spin nuclear de ^{13}C , que permite distinguir grupos acetato con dos grupos hidroxilo adyacentes, de los que tiene un grupo hidroxilo adyacente y un grupo acetato adyacente, o dos grupos acetato adyacentes. Los primeros se llaman grupos acetato aislados y pueden considerarse una medida de la estructura en bloques. A medida que aumenta el número de grupos acetato aislados, disminuye el número de grupos acetato unidos en grupos de dos o más. La ausencia de grupos acetato aislados apunta a una estructura en bloques completa.

El grado de polimerización de los poli(alcoholes vinílicos) se emplear como agentes de suspensión secundarios es preferiblemente de no más de 1250, y particularmente de no más de 800. La distribución intramolecular es preferiblemente tal que el número de grupos acetato aislados determinado por espectrometría de resonancia de spin nuclear de ^{13}C es al menos del 3% del número total de grupos acetato.

Además de los poli(alcoholes vinílicos) de la presente invención, se usan agentes de suspensión primarios conocidos por sí mismos, por ej. gelatina, derivados de celulosa, agentes de suspensión polímeros, y preferiblemente poli(alcoholes vinílicos) con grados de solvolisis de más de 70 moles %.

Se dan los siguientes Ejemplos de la invención.

Ejemplo 1

26,0 kg de cloruro de vinilo, 36,4 kg de agua, 26,0 g (0,1% en peso basado en el monómero) de un poli(alcohol vinílico) soluble en agua preparado por metanolisis

de gel en la que la velocidad de solvolisis alcanza su máximo valor, que es considerablemente más alta que a grados de solvolisis de menos de 40 moles % y superiores a 70 moles %. El poli(alcohol vinílico) resultante tiene una distribución muy ancha del grado de solvolisis y, si no se fracciona, es menos adecuado como agente de suspensión secundario en la polimerización de cloruro de vinilo.

La Offenlegungsschrift Alemana 2.702.771 especifica poli(alcoholes vinílicos) con un grado de polimerización de 60-6000, en grado de solvolisis de 30-60 moles %, y una distribución en bloques de los grupos acetato e hidroxilo, que se preparan por solvolisis de poli(acetato de vinilo) con un álcali como catalizador en una mezcla que consta de 50-98% en volumen de un disolvente orgánico no polar y 50-2% en volumen de un disolvente orgánico polar, del que al menos la mayor parte tiene que ser un alcohol que permita que tenga lugar la solvolisis. Esta solvolisis tiene lugar en la fase de gel, lo que implica las desventajas antes citadas cuando la solvolisis se interrumpe en el grado deseado de solvolisis, y por lo tanto la distribución ancha del grado de solvolisis. No hay ninguna descripción de cómo se detiene la reacción y de cómo se trata el poli(alcohol vinílico) obtenido en la fase de gel.

Los poli(alcoholes vinílicos) a emplear según la presente invención no tienen sustancialmente ninguna estructura completa en bloques. La distribución intramolecular de los grupos acetato- e hidroxilo puede determinarse por medio de una espectrometría de resonancia de

de poli(acetato de vinilo) con un peso molecular de 165.000 hasta un grado de solvolisis de 82 moles ν , se colocan en autoclave esmaltado de 100 litros, que después se cierra. El contenido del reactor se calienta a 57,5°C con agitación, y la temperatura se mantiene en este valor hasta que la presión en el autoclave, que es de 9,5 atmósferas, ha descendido a 8,0 atmósferas, tras lo cual se libera la presión y se interrumpe la polimerización. La conversión llega a 88-90%. El poli(cloruro de vinilo) se separa de la suspensión y se seca.

Se determinan las siguientes magnitudes: la densidad aparente en g/cm^3 , la porosidad en cm^3/g por el método de penetración de mercurio a una presión de 120 kg/cm^2 , la superficie específica BET en m^2/g , la absorción máxima de ftalato de dioctilo (DOP) en cm^3 de DOP por 100 g de PCV, la distribución de tamaños de partículas y el tamaño medio de partícula, y el número de ojos de pez.

El número de ojos de pez se determina gelificando una composición de 100 partes en peso de PCV y 50 partes en peso de ftalato de dioctilo sobre un mezclador de cilindros a 150°C, mezclándolo durante otros 7 minutos después de la gelificación, y transformándolo en una película de 0,1 mm. Se cuenta el número de puntos por 100 cm^2 y se indica como número de ojos de pez.

Los resultados se dan en la Tabla adjunta.

Ejemplos 2 a 5

Del mismo modo que en el Ejemplo 1 se polimeriza cloruro de vinilo, usando los siguientes agentes de suspensión secundarios, además de 0,08% en peso, con re-

lación al monómero, del poli(alcohol vinílico) usado en el Ejemplo 1:

2) 0,08% en peso, con respecto al monómero, de un poli(alcohol vinílico) preparado a partir de un poli(acetato de vinilo) con un peso molecular de 125.000, un grado de solvolisis de 55 moles %, y una distribución estrecha del grado de hidrolisis, es decir más del 80% tiene un grado de solvolisis entre 45 y 65 moles %.

3) 0,08% en peso, basado en el monómero, de un poli(alcohol vinílico) preparado a partir de un poli(acetato de vinilo) con un peso molecular de 50.000, un grado de solvolisis de 55 moles % y una distribución estrecha del grado de hidrólisis, es decir más del 80% en peso tiene un grado de solvolisis de entre 45 y 65 moles %.

4) 0,08% en peso, basado en el monómero de un poli(alcohol vinílico) preparado a partir de un poli(acetato de vinilo) con un peso molecular de 125.000, con un grado de solvolisis de 25 moles %.

5) 0,08% en peso de un poli(alcohol vinílico) comercial con un grado de polimerización de 200, obtenido con la Marca Registrada de POLIVIC S-202. El grado de solvolisis es 48% y la distribución del grado de solvolisis es amplia.

Las propiedades del PCV preparado según los Ejemplos 2-5 se indican en la Tabla 1.

Los Ejemplos 2 y 3 según la invención. El Ejemplo 1 se efectúa con sólo un agente de suspensión primario, el Ejemplo 4 se efectúa con un poli(alcohol vinílico) con un grado muy bajo de solvolisis fuera del intervalo de la invención, y en el Ejemplo 5 se emplea un

5 poli(alcohol vinílico) con un grado demasiado bajo de polimerización y una distribución del grado de solvolisis. En el Ejemplo 1 se obtiene poli(cloruro de vinilo) más bien grueso que tiene una densidad aparente similar a la de los de los Ejemplos 2 y 3 según la invención, pero menor porosidad, una superficie específica BET pequeña, y un gran número de ojos de pez. En el Ejemplo 4 se obtiene un poli(cloruro de vinilo) con una densidad aparente ligeramente mayor que en los Ejemplos 2 y 3. La porosidad y la superficie específica BET son menores, y el número de ojos de pez es marcadamente superior a los Ejemplos 2 y 3. El poli(cloruro de vinilo) obtenido en el Ejemplo 5 tiene una densidad aparente y una porosidad solo ligeramente diferentes de las de los de los Ejemplos 2 y 3. Sin embargo, la superficie específica BET es claramente menor y el número de ojos de pez es claramente mayor. La distribución de tamaños de partículas parece ser bastante estrecha en el Ejemplo 5, y es particularmente buena en el Ejemplo 3.

20 Los Ejemplos siguientes describen la preparación de un poli(alcohol vinílico) específico que tiene un grado de solvolisis de 40 a 70 moles % y una distribución estrecha de ese grado de solvolisis.

Ejemplos 6 a 9

25 Se disolvió poli(acetato de vinilo) (100 partes en peso) que tenía un grado de polimerización, $dP = 600$, en metanol, con calentamiento suave en un reactor de doble pared. Se añadió hidróxido de potasio $\sphericalangle 0,8\%$ en peso con respecto a la cantidad de poli(acetato de vinilo) en una disolución en agua, y la disolución resultante se

30

5 mantuvo a 40°C. La solvolisis se interrumpió al cabo de 1, 2 y 3 horas, respectivamente, añadiendo una cantidad de ácido acético equivalente a la cantidad de hidróxido de potasio. Las cantidades de metanol y agua se indican en la Tabla 2, así como los grados de solvolisis. El Ejemplo 6 muestra que la solvolisis aumenta en otro 7% en la segunda hora con 2,5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de metanol. Del Ejemplo 7 se deduce que la solvolisis se interrumpe a alrededor de 50%. Se encontró que 10 la solvolisis se interrumpía antes cuando se añadía más agua, como en el Ejemplo 8, y se interrumpía más tarde cuando se añadía más metanol, como en el Ejemplo 9.

15 La viscosidad de los productos de solvolisis a 20°C era menor de 100 cP en todos los casos, de modo que la neutralización del catalizador pudo efectuarse rápidamente y de modo homogéneo, de modo que se obtuvo un poli- (alcohol vinílico) con una distribución estrecha del grado de solvolisis.

20

25

30

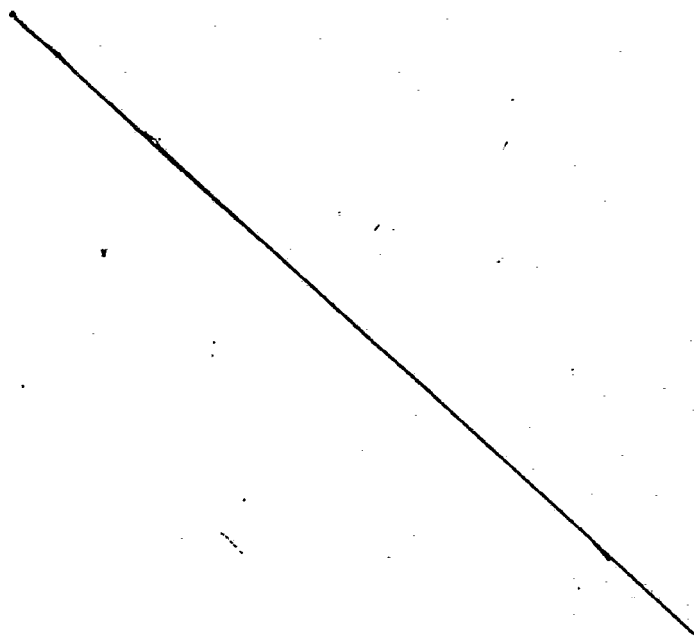


Tabla 1

Ejemplo	Densidad aparente g/cm ³	Porosidad cm ³ /g	B.E.T. m ² /g	Absorción de plastificante	Ojos de pez /cm ²	\bar{d}	n _{RRS}
1)	0,48	0,20	1,0	98	122	240	4,7
2)	0,49	0,29	1,3	90	5	155	4,5
3)	0,48	0,33	1,5	96	1	135	5,8
4)	0,51	0,25	1,1	87	9	180	4,7
5)	0,47	0,31	1,1	90	9	110	3,6

Tabla 2

Ejemplo	PVAc #	- MeOH #	H ₂ O #	KOH ###	Grado de solvolisis en moles %		
					1 h	2 h	3 h
6	100	200	5	0,8	60	67	70
7	100	200	10	0,8	49	50	51
8	100	200	20	0,8	41	42	43
9	100	250	10	0,8	58	60	62

Partes en peso

% en peso con respecto al poli(acetato de vinilo)

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar polímeros de cloruro de vinilo por polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, opcionalmente con como máximo 30 moles % de monómeros copolimerizables, por medio de iniciadores solubles en el monomero que formen radicales y en presencia de agentes de suspensión primarios y secundarios,
15 caracterizado por efectuar la polimerización en presencia de desde 0,005 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de monómero, de un agente de suspensión primario, y, como agente de suspensión secundario, de 0,005 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de monómero, de un poli(alcohol vinílico) con un grado de polimerización de al
20 menos 250, un grado de solvolisis de 40 a 70 moles %, y una distribución estrecha del grado de hidrólisis.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) tiene un grado de al menos 350.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) tiene un grado de solvolisis de desde 50 a 60 moles %.

30 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de

las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) tiene una fracción de al menos 80% en peso que tiene un grado de solvolisis que difiere en menos de 10% del valor medio.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) tiene una fracción de al menos 90% en peso que tiene un grado de solvolisis que difiere menos de 10% del promedio.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) tiene una fracción de al menos 80% en peso que tiene un grado de solvolisis que difiere menos de 5% del promedio.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª o la reivindicación 6ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) tiene una fracción de al menos 90% en peso que tiene un grado de solvolisis que difiere menos de 5% del promedio.

20 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) se ha preparado por solvolisis de poli(acetato de vinilo) en mezclas disolventes que constan de 95-70% en peso de un alcohol de C₁-C₄ y 5-30% en peso de agua.

25 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que dicho poli(alcohol vinílico) se ha preparado por solvolisis de un poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de polimerización de al menos 350 y como máximo 2000.

30 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que dicho agente de

-suspensión primerio es un poli(alcohol vinílico) con un grado de solvolisis de más de 70 moles %.

11a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO".

5

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

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

10

Madrid, 10.ENE.1979

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Fidei



15

20

25

30
4.1.79
JMM/.