

280517



280517

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE
PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD FRAN-
CESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA) 16, Av. Matignon

s o b r e:

"SISTEMA CATALITICO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS Y DE COPOLI-
MEROS DEL CLORURO DE VINILO".

La presente invención en la que han colaborado los Sres. Jean-
Pierre Weben y Jean-Claude Thomas, se refiere a unos sistemas nue-
vos catalíticos destinados a la polimerización en masa del cloruro
de vinilo.

5 Ya se conoce el modo de catalizar la polimerización en masa
del cloruro de vinilo por el aso-di-iso-butiro-nitrilo o mediante
peróxidos tales como el peróxido de lauroilo, el peróxido de ben-
soilo, etc.; pero la velocidad de polimerización que producen a
las temperaturas necesarias para obtener un polímero comercial es
10 lenta al principio de la operación, lo que supone un tiempo muer-
to que aumenta la duración de la polimerización y el tiempo que
es preciso utilizar el autoclave.

289517



Por otra parte se sabe que se puede catalizar la polimerización en masa del cloruro de vinilo mediante peroxi-dibicarbonatos orgánicos, a condición de operar a temperaturas inferiores a las que se suelen emplear generalmente, pues las temperaturas superiores a la ordinaria corren el riesgo de provocar una reacción explosiva pues la acción de tales catalizadores es muy fuerte al principio de la operación y va disminuyendo progresivamente después. Si se opera a temperaturas del orden de la temperatura ordinaria puede presentar ciertas ventajas prácticas, como es natural, con ello se consiguen polímeros de peso molecular elevado, que en muchos casos no pueden convenir a las aplicaciones corrientes de los polímeros.

Los sistemas catalíticos, objeto de la presente invención, permiten obtener por polimerización en masa, unos polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo de calidad corriente, y confieren a la polimerización una velocidad más regular y a menudo mayor que los catalizadores usados generalmente para obtener estos polímeros y copolímeros. Están formados por catalizadores que tienen diferente tiempo de descomposición a una misma temperatura y a una misma presión, el primero tiene una acción inmediata pero rápidamente decreciente, y el segundo una acción progresiva, de suerte que la reacción producida por el catalizador que se descompone más rápidamente se continúa gracias a la acción del segundo catalizador, que se descompone cuando la acción del primero actúa a marcha lenta.

Los sistemas catalíticos, objeto de la invención, consisten esencialmente en una asociación, en proporciones convenientes, de un peróxido orgánico como catalizador de acción inmediata y de otro peróxido orgánico o de un azonitrilo como catalizador de acción progresiva.

El primer catalizador empleado en el sistema catalítico de la invención es un peroxi-bicarbonato orgánico, tal como peroxi-bicarbonato de iso-propilo, peroxi-bicarbonato de isobutilo, peroxi-

289517.



bicarbonato de hexilo, peroxi-bicarbonato de heptilo, peroxi-bicar_
bonato de octilo, peroxi-bicarbonato de iso-octilo, peroxi-bicarbo_
nato de laurilo, peroxi-bicarbonato de etilo-exilo, peroxi-bicarbo_
nato de iso-propil-butilo, peroxi-bicarbonato de iso-propil-hexilo,
5 peroxi-bicarbonato de iso-propil-heptilo, etc., pudiéndose utilizar
cada peroxi-bicarbonato sólo o asociado con otro peroxi-bicarbonato.

El segundo catalizador del sistema catalítico de la invención
es un peróxido orgánico, como por ejemplo el peróxido de benzilo,
el peróxido de lauroilo, el peróxido de potanoilo, etc., o un azo-
10 nitrilo tal como: el azodi-isobutiro-nitrilo, el azodivaleronitrilo,
azotrivaleronitrilo, etc., empleándose estos catalizadores solos o
asociados entre sí unos con otros.

Según una característica de la invención, el peroxi-bicarbona_
to orgánico se utiliza en solución en un disolvente orgánico no
15 copolimerizable como el cloruro de vinilo, por ejemplo el ftalato
de etilo. Se ha encontrado en efecto, que bajo esta forma los pero_
xi-bicarbonatos orgánicos se pueden manipular sin tener que adoptar
precauciones particulares a la temperatura ordinaria, en particular
en el momento de llenar los autoclaves y a continuación, después de
20 haber introducido el o los monómeros en dichos autoclaves, se pue_
de operar la polimerización sin peligro, a las temperaturas general-
mente adoptadas para la polimerización en masa del cloruro de vini-
lo. El catalizador de acción progresiva se puede utilizar, en cam-
bio, puro, sin disolvente. Los dos catalizadores se introducen si-
25 multáneamente o uno después del otro en el autoclave vacío, o en
el autoclave que ya contenga cloruro de vinilo.

Las cantidades de cada uno de los catalizadores que conviene
añadir al cloruro de vinilo para su polimerización dependen de la
temperatura escogida para esta polimerización, del ritmo de trans-
30 formación horaria media deseado, de la calidad de la resina que
se quiera obtener y de la naturaleza de los componentes de los sis-
temas catalíticos mismos. Estas cantidades son siempre inferiores

289517



a las que se solian utilizar anteriormente para la polimerización en masa del cloruro de vinilo. Así las proporciones de peroxi-bicarbonato orgánico expresadas en oxígeno activo están comprendidas ventajosamente entre el 0,0002 y el 0,015% del peso de monómero, y las proporciones del catalizador de acción progresiva oscilan entre el 0,005 y el 0,1% del peso del monómero.

La polimerización con la ayuda de estos sistemas catalíticos se efectúa preferentemente a temperaturas comprendidas entre los 45 y 65°C, temperaturas que conducen a polímeros del cloruro de vinilo, de los cuales los K Wert se escalonan entre 75 y 60, lo que corresponde a resinas comerciales.

A pesar de las cantidades muy reducidas de catalizadores utilizadas según la invención, la velocidad de polimerización es relativamente grande, siendo muy rápido el arranque o comienzo de dicha polimerización, y el rendimiento es satisfactorio. En la gama de los medios K Wert, los sistemas catalíticos de la invención permiten en particular abreviar al máximo la duración de la polimerización con lo que se aumenta correlativamente las posibilidades de producción de los autoclaves de polimerización sin perjudicar a las cantidades de resina obtenida y sin que se forme costra o cascari-lla en el autoclave.

Las resinas de cloruro de polivinilo obtenidas con los sistemas catalíticos de la invención se caracterizan por su estabilidad térmica, granulometría y densidad aparentes que por lo menos son iguales a las de las resinas obtenidas por el método clásico.

A continuación y a título de ejemplo no limitativo se ofrecen unos ejemplos de polimerización del cloruro de vinilo con la ayuda de sistemas catalíticos conformes a la invención.

EJEMPLO 1

En un autoclave de 3 m³ se introducen 1.000 Kgs. de cloruro de vinilo y un sistema catalítico compuesto de peroxi-bicarbonato de isopropilo en solución al 2% de oxígeno activo en ftalato de

289517



etilo y peróxido de lauroilo, en diferentes proporciones; en todos los casos se calienta a 62°C. En los polímeros obtenidos se determina la densidad aparente, el K Wert (definido por Fikentucher, ver Celulosa Chemio 1932, t 13), la granulometría expresada en % de fino 250, es decir el porcentaje de polvo que pasa a través de un tamiz de 250 micras.

Estos datos se resumen en la tabla que se da a continuación donde figuran igualmente, a título comparativo, los datos relativos a dos operaciones semejantes conducidas una con ayuda de peróxido de lauroilo, sólo, y la otra con peroxi-bicarbonato de iso-propilo sólo:

CV	Peróxido de lauroilo %	Peroxi-bicarbonato de iso-propilo % O activo	Presión Kg/cm ²	Duración de la polimerización en horas	Rendimiento %
1.000	0,04		9,5	13,15	64,7
1.000		0,001	8,7	8,30	30
1.000	0,017	0,0004	9,5	19,45	66
1.000	0,039	0,0004	9,5	10,30	60

Densidad aparente	KW	Fino de 250
0,3	63	74
0,247	64	62
0,360	63,5	85
0,4	61	75

EJEMPLO 2 En un autoclave de 500 litros se introducen 200 Kgs. de cloruro de vinilo y un sistema catalítico compuesto de peroxi-bicarbonato de isopropilo en solución al 2% de oxígeno activo en ftalato de etilo, y de azodi-isobutiro-nitrilo; se calienta a 62°C. En el polímero obtenido se determinan las mismas características que en el ejemplo 1, así como la estabilidad térmica (a 200°C) determinada según el método objeto de la patente francesa nº 1.104.262 depositada el 7 de mayo de 1.954 a nombre de la Sociedad Saint-Gobain. Estos datos se consignan en la tabla siguiente donde figuran igualmente, a título

289517 2



comparativo, los datos relativos a una operación análoga, conducida con la ayuda de azodi-isobutiro-nitrilo sólo:

CV	Azodi-isobutironitrilo Kgs. %	Peroxi-bicarbonato de isopropilo % O activo	Presión Kg/cm ²	Duración de polimerización en horas	Rendimiento %	Densidad aparente	KW	Fino de 250 %	Estabilidad térmica Minutos segundos
200	0,05		9,5	19,30	68	0,5	63	88	19
200	0,015	0,00035	9,5	12	71	0,48	63	95	19,30

EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 2, pero se calienta a 55°

CV	Azodi-isobutironitrilo Kgs. %	Peroxi-bicarbonato de isopropilo % O activo	Presión Kg/cm ²	Duración de polimerización en horas	Rendimiento %	Densidad aparente	KW	Fino de 250 %	Estabilidad térmica Minutos segundos
200	0,03		8,4	17,30	70	0,37	68	95	19
200	0,012	0,0004	8,4	13,15	67,5	0,36	68	95	19,30

EJEMPLO 4

En un autoclave de 500 litros se introducen 176 Kgs. de cloruro de vinilo, 24 Kgs. de acetato de vinilo y un sistema de catalizadores o catalítico compuesto del 0,01% en peso del peso de los monómeros de azodi-isobutiro-nitrilo y del 0,0002% de oxígeno activo del peso de los monómeros de peroxi-bicarbonato de isopropilo en solución al 2% de oxígeno activo en ftalato de etilo. Se calienta a 55°, lo que da en el autoclave una presión de 8,5 Kg/cm². Después de 12 horas se obtiene con un 66,6% de rendimiento un copolímero de una viscosidad relativa de 1,89.

NOTA

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.-Sistema catalítico para la preparación de polímeros y de copolímeros del cloruro de vinilo, caracterizado porque consiste en la asociación, en proporciones convenientes, de un peroxi-bicarbonato orgánico como catalizador de acción inmediata, y de un catalizador de acción progresiva constituido por un peróxido orgánico o un azonitrilo, estando carac-

289517 28



terizado dicho sistema catalítico por los siguientes puntos, tomados en conjunto o por separado: a) el peroxi-bicarbonato orgánico está constituido por un peroxi-bicarbonato de alcoilo, tal como el peroxi-bicarbonato de isopropilo; b) el catalizador de acción progresiva está formado por un peróxido orgánico tal como el peróxido de laurilo o por un azonitrilo tal como el azodi-isobutiro-nitrilo; c) el peróxido-bicarbonato orgánico es una solución en un solvente orgánico no copolimerizable con el cloruro de vinilo, tal como el ftalato de etilo.

2º.-Sistema catalítico para la preparación de polímeros y de copolímeros del cloruro de vinilo, según la reivindicación anterior, caracterizado porque se aplica el sistema catalítico citado a la polimerización o a la copolimerización en masa del cloruro de vinilo que además comprende las siguientes características, tomadas deladamente o en combinación: a) la proporción de peroxi-bicarbonato orgánico aplicada está comprendida entre el 0,0002 y el 0,015%, expresada en peso de oxígeno activo con relación al peso del monómero o monómeros; b) la proporción de catalizador de acción progresiva empleada está comprendida entre el 0,005 y el 0,1% en peso del monómero o monómeros; c) la polimerización del cloruro de vinilo se efectúa a una temperatura comprendida entre los 45 y 65°C.

3º.-SISTEMA CATALITICO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS Y DE COPOLIMEROS DEL CLORURO DE VINILO.

Según se describe en la presente memoria que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 de junio de 1.963