

336593

8 FEB



336593

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (8e)
(FRANCIA) 16, Avenue Matignon

s o b r e :

"UN PROCEDIMIENTO EN LOS SISTEMAS CATALITICOS DE
POLIMERIZACION DE COMPOSICIONES MONOMERAS A BASE
DE CLORURO DE VINILO"

336593

8 FEB. 1967



5 La invención, en la que ha colaborado Dña. Georgette STEINBACH VAN GAVER se refiere a unos perfeccionamientos en los sistemas catalíticos "Redox" para la polimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo.

10 Por sistema catalítico "Redox" se entiende la asociación de un compuesto peróxídico y un compuesto de carácter reductor, aplicable a la polimerización de compuestos monómeros que presentan una o varias uniones dobles.

15 Se ha propuesto ya emplear, para la polimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo a temperaturas inferiores a 0°C sistemas catalíticos que consisten en mezclas, en proporciones convenientes, de un peróxido y un derivado de trialcoilboro complejo con hidrazina de fórmula general R_3B :

NH_2-NH_2 , en la que R es un radical alcoilo de 1 a 4 átomos de carbono.

20 Sin embargo, si las mezclas catalíticas así realizadas permiten obtener reacciones limitadas de polimerización a bajas temperaturas, en tanto que sus componentes tomados separadamente se muestran inactivos a dichas temperaturas, no dejaría de ser cierto que los rendimientos horarios y globales obtenidos finalmente serían notoriamente insuficientes para el plan industrial.

25 La Solicitante ha descubierto ahora que es posible reforzar de modo importante la acción catalítica de los sistemas "Redox" a base de un compuesto peroxidico y de un derivado de trialcoilboro complejo por hidrazina, de fórmula general $R_3B : NH_2-NH_2$ y partiendo de obtener

30

336593

8 FEB.



rendimientos de polimerización muy ampliamente superiores y ello de modo particularmente simple y sorprende en sí.

Los sistemas catalíticos perfeccionados "Redox", objeto de la presente invención, consisten en mezclas, en proporciones convenientes, de un peróxido, de un derivado de trialkilboro complejo con hidrazina, de fórmula general $R_3B : NH_2-NH_2$, en la que R es un radical alcoilo de 1 a 4 átomos de carbono y de oxígeno molecular.

Estos sistemas catalíticos perfeccionados son característicos por su gran actividad a las temperaturas inferiores a 0°C, frente a composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo.

Por composición monómera a base de cloruro de vinilo se entiende en la presente descripción, el cloruro de vinilo monómero tomado aisladamente, así como las composiciones monómeras que comprenden cloruro de vinilo así como al menos un comonómero copolimerizable con el cloruro de vinilo y elegido en particular en el grupo formado por el acetato de vinilo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo, los acrilatos y los metacrilatos de metilo a laurilo, el monoclorotrifluoretileno del acrilonitrilo, el dicloroetileno 1-1, el dicloroetileno 1-2, el tricloroetileno.

Estos sistemas catalíticos perfeccionados según la invención permiten obtener polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo cuyas características particulares son propias a los polímeros obtenidos a temperatura relativamente bajas, tanto desde el punto de vista de los pesos moleculares como de las estructuras y propiedades mecánicas.

336593



Se pueden utilizar en los sistemas catalíticos "Redox" perfeccionados, objeto de la invención los diferentes peróxidos ya conocidos para la polimerización de los compuestos no saturados polimerizables y en particular los peróxidos que presentan grupos polares. El peróxido de monocloracetilo, en particular, que es fácilmente manipulable en solución en el ftalato de dimetilo, permite controlar la aportación exacta de oxígeno activo y no deja residuos sólidos perjudiciales a las resinas.

Los complejos triacoilboro-hidrazina incorporados a los sistemas catalíticos perfeccionados objeto de la invención, son preparados de modo en sí conocido, por reacción bajo atmósfera inerte de hidrazina sobre el triacoilboro seleccionado, manteniendo la temperatura en las proximidades de 55 a 60°C, y destilando luego bajo vacío el complejo formado.

Según una forma preferente, se realizan los sistemas catalíticos perfeccionados de la invención utilizando la trietilboro-hidrazina.

Las cantidades de peróxido, de complejo triacoilboro-hidrazina y de oxígeno molecular que conviene añadir a la composición monómera a base de cloruro de vinilo para su polimerización dependen de la naturaleza de los constituyentes de la composición monómera a polimerizar y en un grado menor de la temperatura de polimerización elegida.

En efecto se emplean ventajosamente sistemas catalíticos "Redox" perfeccionados según la invención, cuyas proporciones preferentes para el organoboro complejo por hidrazina, el oxígeno activo del peróxido y el oxígeno

336593



molecular, son respectivamente próximos para 100 g. de composición monómero a 1 - 0,16 y 0,3 milimoléculas, pero la suma puede variar según los comonómeros en los siguientes márgenes:

- 5 - de 0,065 a 0,390 g. de trietilborohidrazina (preferentemente del orden de 0,130 g.)
- de 0,0026 a 0,0156 g. de oxígeno activo de peróxido (preferentemente del orden de 0,0053 g.)
- de 0,0046 a 0,0279 g. de oxígeno molecular (preferente-
10 mente del orden de 0,0096 g.).

Se utilizará por ejemplo, para polimerizar el cloruro de vinilo a -12°C las cantidades mínimas indicadas anteriormente, es decir: 0,065 g. de trietilborohidrazina; 0,0026 g. de oxígeno activo de peróxido;
15 0,0046 g. de oxígeno molecular por cien gramos de cloruro de vinilo; para su polimerización a -12°C , se utilizarán las cantidades preferentes indicadas; para la polimerización a -12°C de la mezcla 85/15 cloruro de vinilo/acetato de vinilo que constituye un par menos reactivo,
20 se utilizarán las cantidades preferentes $\times 1,5$.

Por lo demás se ha comprobado que la presencia de oxígeno molecular en el medio de polimerización en cantidades por defecto o por exceso con relación a los porcentajes preferentes indicados anteriormente es perjudicial a los rendimientos horarios y globales de la reac-
25 ción de polimerización.

Las reacciones de polimerización a baja temperatura pueden ser efectuadas según la invención en una gama de temperaturas comprendida entre -35°C y $+10^{\circ}\text{C}$,
30 pero generalmente se realizan a temperaturas comprendidas



entre - 20°C y 0°C.

336593

5 Durante la polimerización se puede añadir ventajosamente un disolvente tal como metanol, acetona, que tiene por efecto solubilizar mejor las especies activas, lo que permite acelerar la polimerización y, por consiguiente, obtener una mejora neta del rendimiento horario medio.

10 A continuación se indican varios ejemplos no limitativos de polimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo por los sistemas catalíticos perfeccionados objeto de la invención.

EJEMPLO I

15 Este ejemplo describe el proceso de polimerización realizado en contacto con el aire, pero en cantidad no controlada exactamente y que no responde forzosamente a las indicaciones preferentes cuantitativas dadas para la puesta en práctica de la invención. Se obtienen por este hecho velocidades de polimerización de orden medio y operaciones cuya reproductibilidad no es satisfactoria.

20 1a) En un autoclave de acero inoxidable, de una capacidad de 10 litros, provisto de un agitador de áncla, de una camisa para la circulación de líquidos de puesta en temperatura, de una tapa que lleva una vaina termométrica, dos válvulas de entrada y salida de gas, un manómetro, un
25 orificio "O" cerrado por una tuerca bloqueada, se carga a temperatura ambiente, después de purgarlo con nitrógeno:
- 3.000 g. de cloruro de vinilo monómero a polimerizar, más 450 g. de monómero para las operaciones de desprendimiento en gases. Durante la carga se desprenden en gases 150 g.
30 de monómero. Se enfría el autoclave bajo agitación a -20°C, lo que provoca una depresión en el autoclave de aproximada-

336593

8 FEB. 1967



mente 16,8 cm. de Hg. Se anula esta depresión haciendo entrar por una de las compuertas una cantidad de aire que se mide, la cual es de aproximadamente 1,150 cm³, lo que corresponde a 243,6 cm³ de oxígeno (o sea 0,0116 g. de oxígeno para 100 g. de cloruro de vinilo y 0,348 g. en total).

Se para entonces la agitación y por el orificio "O" de la tapa del autoclave, se introducen rápidamente 5,3 g. de solución, en ftalato de metilo, de peróxido de monocloracetilo al 3% de oxígeno activo (se introducen pues 0,159 g. de oxígeno activo), y luego se introducen 150 g. de metanol del que una parte ha servido para lavar el recipiente que ha contenido la solución del peróxido. Se cierra el orificio "O" y se pone el dispositivo de agitación en marcha durante 30 segundos. Por el mismo orificio, se añaden rápidamente 3,9 g. de trietilborohidrazina y 150 g. de metanol, del que una parte sirve para lavar el frasco del organoboro. Se cierra el orificio "O", y luego se somete el contenido del autoclave a agitación llevando la temperatura de - 20°C a - 12°C y se procede a un desprendimiento en gases del 10% del contenido del autoclave (es decir que se eliminan 300 g. del medio reaccional, o sea aproximadamente 110 litros en el contador), esto en unos minutos. Se elimina también de este modo, o bien el oxígeno molecular útil que no ha entrado todavía en reacción, o bien el oxígeno sobrante perjudicial; en esta prueba, el análisis de los gases de salida indica la presencia de 0,168 g. de oxígeno molecular, la cantidad que entra en reacción es pues de 0,18 g. o sea 0,006 % del cloruro de vinilo. Se polimeriza entonces 6 horas a



336593

5 - 12°C, manteniéndose la presión en los alrededores de 75 g. Se procede finalmente al desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado y el polímero pulverulento recogido es secado en una estufa ventilada. Se obtiene un rendimiento global de 24%, lo que corresponde a un rendimiento horario medio de 4%.

10 1b) Se vuelve a hacer la misma operación, pero la depresión no permite más que la introducción de 800 cm³ de aire, lo que corresponde a 0,242 g. de oxígeno; el desprendimiento en gases final elimina 0,127 g.; la polimerización se efectúa pues en presencia de 0,115 g. de oxígeno, o sea: 0,0038 por ciento del monomero en peso. Después de 6 horas, el rendimiento no es más que de 15,6%, o sea un rendimiento horario medio de 2,6%.

15 EJEMPLO 2

Este ejemplo muestra el fracaso de una polimerización en que el medio reaccional no lleva oxígeno molecular.

20 Se opera como se ha descrito en el ejemplo 1, pero evitando todo contacto previo de los reactivos con el aire y toda entrada de aire en el autoclave que es cuidadosamente purgado con nitrógeno. La depresión, en el momento del enfriamiento a - 20°C es compensada con nitrógeno puro y la introducción de los catalizadores y del
25 metanol es hecha en atmósfera de nitrógeno. Los desprendimientos en gases de 5% en el momento de la carga y del 10% después de la adición de los catalizadores son realizados como se ha descrito anteriormente. Después de 6 h. de polimerización a - 12°C, el rendimiento global de
30 polimerización es de 2,8 %, lo que lleva a un rendimiento

336593

8 FEB 1967



horario medio ligeramente inferior a 0,50 %.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo está destinado a demostrar que el empleo de una trietilborano-hidrazina y de oxígeno molecular no basta para realizar la polimerización y que la acción del oxígeno activo del peróxido es indispensable.

Se opera como se ha descrito en el ejemplo 1, pero omitiendo introducir el peróxido de monocloracetilo en el medio reaccional.

10 La polimerización entre - 20°C y 0°C no tiene lugar. Si se aumenta la proporción de aire con relación a la presente en el ensayo descrito en el ejemplo 1, no se observa nunca polimerización.

EJEMPLO 4

15 Los diferentes ensayos señalados con A, B, C, D, E, F, G, en este ejemplo han sido realizados para buscar la cantidad óptima de oxígeno molecular a incorporar en los sistemas catalíticos perfeccionados "Redox" de la invención.

20 Los desprendimientos de gases del autoclave para purgar los vestigios de aire que es susceptible de contener, son efectuados antes de la adición del sistema catalítico, para controlar de modo preciso la cantidad de oxígeno molecular presente.

25 Se utiliza para cada ensayo un autoclave de vidrio de 1 litro de capacidad, con agitador magnético del tipo de ancla. La tapa del autoclave lleva además de los accesorios habituales, un orificio formado por una membrana de caucho butilo de 3 mm. de espesor.

30 En el ensayo A testigo, el autoclave es cargado

336593

8 FEB.



5 con 40 g. de metanol, se le purga a - 15°C por una sucesión rápida de 4 puestas bajo vacío de 30 mm. de Hg., seguidas de entradas de nitrógeno R. Se introducen en el autoclave 440 g. de cloruro de vinilo. Se lleva seguidamente la temperatura de - 15°C a - 12°C, procediendo a un desprendimiento en gases de 40 g. de monómero, bajo agitación. Por medio de jeringas hipodérmicas, se introducen en el autoclave bajo agitación, através de la membrana de caucho butilo:

- 10 - 0,7 cc. de solución de peróxido de monocloracetilo en ftalato de metilo a 3,03 g. de oxígeno activo en 100 cm³ (o sea 0,0052 g. de oxígeno activo para 100 g. de cloruro de vinilo).
- 15 - 0,6 cc. de trietilboro-hidrazina (densidad 0,8666) o sea 0,13 g. para 100 g. de cloruro de vinilo monómero.

No se realiza más desprendimiento de gases.

Se mantiene durante 3 horas 10 bajo agitación a una temperatura de - 12°C. Se forma solamente una ligera capa. Se procede seguidamente al desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado. El rendimiento de polímero recocido, secado y pesado es de 0,43 % en total, o sea un rendimiento horario medio de 0,14% aproximadamente.

25 En los ensayos B, C, D, E, F, G, se opera como en el ensayo A antes desarrollado, pero inmediatamente después de la adición de ambos catalizadores : peróxido y trietilboro-hidrazina , se ha incorporado al medio reaccional cantidades controladas, crecientes de oxígeno molecular por medio de una jeringa hipodérmica. Los resultados comparativos, así como las condiciones de

30 ensayos han sido reunidos en el cuadro I que sigue:

336593



C U A D R O I

ENSAYO	A	B	C	D	E	F	G
5 cm3 de oxígeno introducido	0	10	20	30	40	60	80
5 mg. oxígeno molecular % de cloruro de vinilo	0	3,5	7,2	10,8	14,4	22,6	29
10 Duración de la operación en horas	3h10	2h40	2h	2h	2h	2h	2h
Rendimiento %	0,43	8	9,5	12,8	12,6	10,75	7,75
Rendimiento horario %	0,14	2,18	4,75	6,40	6,30	5,38	3,38

15 Según los porcentajes de transformación horarios, las cantidades óptimas en las condiciones operatorias indicadas, de oxígeno molecular presentes en el medio reaccional se sitúan entre 0,01 y 0,02 por 100 g. de cloruro de vinilo.

EJEMPLO 5:

20 Se dispone de un autoclave de acero inoxidable de 10 litros de capacidad, provisto de un dispositivo de agitación del tipo de ancla, una camisa de circulación de líquidos portadores de calor, una tapa, provista de válvulas de introducción y desprendimiento de gases y un bulón provisto de una

25 membrana de caucho perforable con ayuda de una jeringa para la introducción de los catalizadores. En el autoclave enfriado a - 15°C se efectúa una serie de purgas por cinco introducciones de nitrógeno bajo presión, seguidas de desprendimientos de gases lentos. Seguidamente bajo un ligero vacío

30 de trompa se introducen 300 g. de metanol a - 20°C y finalmente 3.300 g. de cloruro de vinilo monómero, desprendiendo en gases 300 g. Por medio de una campana de agua, se

336593

8 FEB.



introducen entonces 195 cc. de oxígeno (0,279 g. o sea 0,0093 % con relación al cloruro de vinilo en peso). Se somete el medio reaccional a una agitación de una duración de 5 minutos, girando el agitador a 50 vueltas/minuto, y luego se introduce inyectando através de la membrana 5,6 cc. de solución de peróxido de monocloracetilo, en ftalato de dimetilo a 2,84 g. de oxígeno activo en 100 cc. (o sea 0,0053 de oxígeno activo por 100 g. de cloruro de vinilo). Después de un minuto de agitación, se introducen del mismo modo 4,6 cc. de trietilboro-hidrazida (lo que corresponde a 3,9 g. o sea 0,13 por 100 g. de cloruro de vinilo en peso). Se somete a agitación rápida de 160 vueltas/minuto durante 1 h. a - 12°C, y luego se reduce la agitación a 50 vueltas/minuto y se continua la reacción durante 5 horas. Se detiene la operación por desprendimiento en gases del monómero restante. El producto seco pulverulento pesa 1.280 g. El rendimiento global es del 42 %, siendo el rendimiento horario medio del 7 %.

EJEMPLO 6 :

Se opera como se ha descrito en el ejemplo 5, pero se introducen en el autoclave 2.550 g. de cloruro de vinilo monómero y 450 g. de acetato de vinilo. Las cantidades catalíticas introducidas son : - 292 cm³ de oxígeno molecular (o sea 0,418 g. en total o 0,0139 g. por ciento g. de monómeros).

- 8,4 cm³ de la solución peróxidica (o sea 0,008 g. de oxígeno activo por cien g. de monómeros).
- 6,9 cm³ de trietilboro-hidrazina (o sea 5,85 g. en total y 0,195 g. por cien g. de monómeros).

Se obtiene después de 6 horas de copolimerización



336593

un rendimiento de 34,8 % o sea un rendimiento horario medio de 5,8 %.

N O T A

En resumen, esta patente de invención se contrae-
rá a las siguientes reivindicaciones:

5 1a.- Un perfeccionamiento en los sistemas cata-
líticos de polimerización de composiciones monómeras a
base de cloruro de vinilo, caracterizado porque consiste
en realizar la operación de polimerización o de copolime-
10 rización de la composición monómera en presencia de siste-
mas catalíticos que consisten en mezclas en proporciones
reguladas de un peróxido, de un derivado de trialcoilboro
complejo con hidrazina, de la fórmula general R_3B :
 NH_2-NH_2 en la que R es un radical alcoilo de 1 a 4 átomos
15 de carbono y oxígeno molecular.

20 2a.- Un perfeccionamiento, según la reivindica-
ción 1a, caracterizado porque dicha operación se realiza
a temperaturas inferiores a 0 grados centígrados y prefe-
rentemente comprendidas entre menos 20 grados centígrados
y 0 grados centígrados.

25 3a.- Un perfeccionamiento, según las anteriores
reivindicaciones, caracterizado porque la reacción de
polimerización se efectúa sobre composiciones monómeras
que llevan unicamente cloruro de vinilo, eventualmente
sobre composiciones monómeras que comprenden cloruro de
vinilo así como al menos un comónómero copolimerizable
con el cloruro de vinilo, elegido en particular en el
grupo formado por el acetato de vinilo, el laurato de
vinilo, el estearato de vinilo, los acrilatos y metacri-
30 latos de alquilos de los términos C1 a C12, el monocloro-



336593

trifluoretileno, el acrilonitrilo, el dicloroetileno 1-1, el dicloroetileno 1-2 y el tricloroetileno.

5 4a.- Un perfeccionamiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los sistemas catalíticos empleados llevan peróxidos que presentan grupos polares, tales como el peróxido de monocloroaceto.

10 5a.- Un perfeccionamiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque las proporciones preferentes para el organoboro complejo por hidrazina, el oxígeno activo del peróxido y el oxígeno molecular son respectivamente próximas para 100 gramos de composición monómera a 1-0,16 y 0,3 milimoléculas.

15 6a.- Un perfeccionamiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque según la naturaleza de los comonomeros introducidos en la composición monómera a base de cloruro de vinilo y según la temperatura de reacción de polimerización, las proporciones varían entre los márgenes siguientes: de 0,065 a 0,390 gramos de trietilboro-hidrazina; de 0,0026 a 0,0156 gramos de oxígeno activo de peróxido; de 0,0046 a 0,0279 gramos de oxígeno molecular por 100 gramos de composiciones monómeras.

20

25 7a.- "UN PERFECCIONAMIENTO EN LOS SISTEMAS CATALITICOS DE POLIMERIZACION DE COMPOSICIONES MONOMERAS A BASE DE CLORURO DE VINILO", según queda descrito y reivindicado en la presente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 14 páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de febrero de 1967.

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

[Handwritten signature]