

337 176

2.22 FEB



337 176

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-SAINT-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA)
Avenue Matignon, nº 16,

s o b r e:

"PERFECCIONAMIENTO EN LA PREPARACION DE POLIMEROS Y
COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO POR EL
PROCEDIMIENTO DENOMINADO EN MASA"

337 176

22 FEB



La presente invención, en la que han colaborado
Dña. Georgette STEINBACH-VAN GAVER, D. Jean-Claude THOMAS
y D. Michel MARBACH, se refiere a unos perfeccionamientos
en la preparación en masa de polímeros y copolímeros a
base de cloruro de vinilo.

Se ha propuesto ya utilizar el peróxido de
lauroilo como iniciador de polimerización en masa de com-
puesto de tipo vinílico; la zona de actividad válida de
este iniciador se limita a una escala de temperatura de
polimerización del orden de 50 a 60°C como la mayoría de
los iniciadores corrientes. En consecuencia, permite sola-
mente la formación de polímeros y copolímeros clásicos,
de masas moleculares medias que tienen propiedades de
realización de tipo igualmente clásico.

Los iniciadores de polimerización que permiten
efectuar estas reacciones a temperaturas relativamente
bajas, en particular por bajo de 20°C, han sido objeto
de investigaciones numerosas, puesto que permiten obtener
polímeros que tienen masas moleculares más altas, que pre-
sentan propiedades mejoradas en particular de temperatura
de inflexión, de resistencia a la tracción y a los disol-
ventes, de estabilidad térmica.

El perfeccionamiento en la preparación de polí-
meros y copolímeros a base de cloruro de vinilo objeto
de la invención permite realizar las operaciones de poli-
merización o copolimerización en masa de composiciones monó-
meras a base de cloruro de vinilo, en gamas de temperatura
más bajas que las empleadas para el peróxido de lauroilo
utilizado según la técnica anterior, dando no obstante
polímeros y copolímeros denominados "baja temperatura"

337 176

22 FEB



Entre los peróxidos de alfaalogenolauroilo susceptibles de iniciar las reacciones de polimerización de las composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, se pueden citar a título de ejemplo el peróxido de alfaclorolauroilo y los peróxidos de alfaclorolauroilos que llevan uno o varios substituyentes halógenados idénticos o diferentes en el resto de la cadena carbónica.

Estos peróxidos de alfaalogenolauroilo que llevan eventualmente grupos substituyentes en otras posiciones de la cadena pueden ser empleados bien aisladamente, bien en cualesquiera mezclas apropiadas. Pueden ser igualmente adicionados al medio en curso de polimerización bien simultáneamente, bien de modo independiente en el curso de la operación de polimerización.

Pueden además ser empleados en un sistema catalítico del tipo "Redox", es decir que lleva la asociación de un compuesto peroxídico y de un compuesto de carácter reductor aplicable a la polimerización de compuestos monómeros que presentan uno o varios dobles enlaces.

Los iniciadores de polimerización antes definidos son ventajosamente empleados en las proporciones expresadas en oxígeno activo del peróxido de 0,001 a 0,012% en peso con relación al peso de las composiciones monómeras a polimerizar; son frecuentemente utilizados en proporciones de oxígeno activo de 0,004 a 0,008.

La Solicitante ha observado que los iniciadores de polimerización empleados en la presente invención se muestran de un modo general muy activos; sin embargo para una realización óptima, se preconiza la selección de zonas preferentes de temperatura a utilizar según la

337 176

22 FEB 1967



naturaleza, el número y la posición de las sustituciones por átomos de halógeno, que aparecen en la molécula del peróxido de alfa halogeno lauroilo particular elegido.

5 El perfeccionamiento en la polimerización en masa objeto de la presente invención se aplica indáferente-
mente a las diversas técnicas de polimerización en masa de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo y en particular a las técnicas descritas en la patente francesa 1.079.772 y sus adiciones 64.382 y 71.850 y en
10 la patente francesa 1.257.780, en la patente francesa 1.357.736 y sus adiciones 83.377, 83.383 y 83.714, en la patente francesa 1.382.072 y sus adiciones 84.958, 84.965, 84.966 y 85.672 y en la solicitud de adición depositada en 14-10-65 con el nº PV. 34.962 cuyo título es "Procedi-
15 miento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas y variantes de realización de dicho procedimiento".

Este perfeccionamiento hace posible obtener polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo de
20 propiedades muy mejoradas, obtenidos por preparación en masa a temperaturas bajas, en presencia de los iniciadores de polimerización antes definidos. Gracias al empleo del procedimiento perfeccionado objeto de la invención, se obtienen polímeros y copolímeros que tiene masas molecu-
25 lares más altas que los polímeros y copolímeros corrientemente obtenidos por polimerización o copolimerización por encima de 50°C y que presentan propiedades mejoradas de temperaturas de inflexión, de resistencia a la tracción, de resistencia a los disolventes y de estabilidad térmica.

30 Los ejemplos dados a continuación, a título

337 176

22 FEB 1967



ilustrativo y no limitativo muestran las posibilidades de realización de los peróxidos de alfa-halogenolauroilo portador eventualmente de otros substituyentes como iniciadores de polimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, así como las propiedades particulares de los polímeros y copolímeros obtenidos por empleo de los perfeccionamientos en la polimerización en masa a baja temperatura de las composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo.

10 EJEMPLO I

En un autoclave de tipo vertical, de acero inoxidable, de una capacidad de 10 litros, provisto de un agitador lento del tipo ancla, de una vaina termométrica, de un manómetro y de una válvula de introducción de los reactivos y desprendimiento de gases, que lleva una doble cubierta por donde circula un medio calefactor o refrigerador, se carga después de barrido con nitrógeno:

- 3.850 grs. de cloruro de vinilo monómero (de los que 350 grs. van a servir de base a una operación preliminar de purga),
- 27,6 grs. de una solución de peróxido de alfa-clorolauroilo con 1,012 grs. de oxígeno activo % en una mezcla de éter de petróleo y de monofluorotriclorometano, lo que equivale al empleo de 0,008 grs. de oxígeno activo por 100 grs. de cloruro de vinilo a polimerizar.

Como se ha indicado anteriormente se han utilizado 350 grs. de monómero para purgar el autoclave. La polimerización es efectuada en 6 horas a + 10°C, bajo agitación a una velocidad de 100 vueltas/minuto. Al término de la operación se procede al desprendimiento en gases



337176

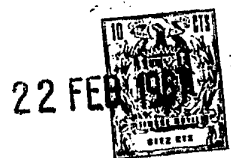
5 del monómero que no ha reaccionado. Se obtiene después de
secado a 50°C, 470 grs. de polímero pulverulento, lo que
corresponde a un rendimiento global del 13,4%, siendo el
rendimiento horario de 2,24% h⁻¹. El índice de viscosidad
medido según la norma AFNOR N° (NF) T 51-013 a 20°C en
ciclohexanona a 0,5% es de 470. El punto VICAT medido bajo
una carga de 5 kgs. sobre muestras elaboradas por prensado
de este polímero adicionado con un estabilizador del tipo
thioester de dibutilestano, tal como el producto conocido
10 comercialmente bajo la denominación "GARBEFIX T-170"
es de 86°C.

EJEMPLO 2

15 Se realiza una polimerización en las condiciones
similares a las descritas en el ejemplo 1, siendo la tempe-
ratura del medio reaccional mantenida a 17°C, en lugar de
10°C. Después de 6 horas se obtienen 1.470 grs. de polímero,
siendo el rendimiento global de la reacción del 42%. El
índice de viscosidad del polímero es de 388 y su punto
VICAT es de 83°C.

20 EJEMPLO 3

Varias operaciones de polimerización son efectua-
das según el modo operatorio descrito en el ejemplo 1,
siendo la temperatura del medio en curso de polimerización
mantenida a 15°C durante 6 horas. Se emplean soluciones
25 catalíticas a aproximadamente 29% de peróxido de alfa-cloro-
lauroilo en diversos medios disolventes, de tal modo que
se tiene 0,008 grs. de oxígeno activo en cada solución
por 100 grs. de monómero. Se comprueba que la naturaleza
del disolvente inerte no influye ni sobre el desarrollo
30 de la operaciones de polimerización, ni sobre las propie-



337176

dades de los polímeros obtenidos que se encuentran todos bajo forma pulverulenta.

Los resultados obtenidos son agrupados en el Cuadro I que sigue:

5

C U A D R O I

PRUEBAS	1	2	3
Disolvente del peróxido	Trifluorotriclor-etano + eter de petróleo	Trifluorotriclor-etano	Eter de petróleo
Rendimiento %	38	42	41
Rendimiento horario %	6,3	7	6,8
Viscosidad AFNOR	421	426	408
Punto VICAT	83,5°C	83°C	83°C

10

15

EJEMPLO 4

Se realiza una operación de copolimerización en las condiciones reaccionales similares a las descritas en el ensayo 1 del ejemplo 3, siendo el autoclave cargado con 3.150 grs. de cloruro de vinilo y 350 grs. de acetato de vinilo (composición 90/10 en peso). Después de 8 horas de copolimerización, se obtiene, después de desprendimiento en gases del cloruro de vinilo no copolimerizado y lavado con metanol y luego secado del copolímero, un rendimiento global del 32%. El rendimiento horario es del 4%. La composición del copolímero obtenido es de 95,5/4,5, determinada por medida del porcentaje de cloro. El índice de viscosidad AFNOR del copolímero es de 190.

20

25

EJEMPLO 5

337 176

22 FEB



En este ejemplo el peróxido de alfa-clorolau-
roilo es empleado con un co-catalizador, la trietilboro-
hidrazina, en el curso de un proceso de polimerización en
masa efectuado a una temperatura de - 12°C.

5 Se utiliza el autoclave de 10 litros ya descri-
to en el ejemplo 1, pero en el presente caso, la tapa
del autoclave está provista de una tuerca que lleva una
membrana de caucho butilo susceptible de ser perforada
con ayuda de una jeringa hipodérmica para la introducción
10 de los catalizadores.

El aparato es cargado con 300 grs. de metanol
y 3.300 grs. de cloruro de vinilo. Se desprenden en gases
300 grs. de monómero para purgar el autoclave, haciendo
girar el dispositivo de agitación a 160 vueltas/minuto.
15 Se enfría el contenido del autoclave a - 20°C por circu-
lación, en la camisa, de metanol enfriado.

Por medio de la depresión interior producida
por el enfriamiento, se introduce por una campana de agua
195 cm³ de oxígeno (0,279 grs., o sea 0,0093 grs. por 100
20 grs. de monómero). Se agita durante 5 minutos, y luego se
introduce en el autoclave por medio de una jeringa, in-
yectando através de la membrana de caucho butilo 13,2 cc.
de solución a 0°C de peróxido de alfa-clorolauroilo con
1,2 grs. de oxígeno activo en 100 cm³.

25 Se introducen, pues, de hecho en el autoclave
0,159 grs. de oxígeno activo, o sea 0,0053 grs. de oxígeno
activo por 100 grs. de monómero. Después de 1 minuto de
agitación, se introducen, del mismo modo, por medio de
una jeringa, 4,6 cm³ de trietilboro-hidrazina (3,9 grs.)
30 o sea 0,13 grs. por 100 grs. de monómero. Se lleva

337176

22 FEB



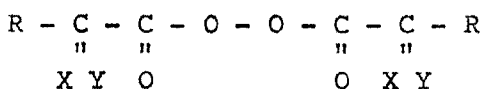
rápida-
mente el medio reaccional a la temperatura de - 12°C,
bajo una agitación de 160 vueltas/minuto que se mantiene
durante 1 hora, y luego se reduce la velocidad de agitación
a 50 vueltas/minuto. La presión es de 80 grs. aproxima-
5 mente. Se detiene la operación después de 10 horas de poli-
merización. Se recoge el polímero que después de secado
a peso constante pesa 1.500 grs.; se tiene pues, un rendi-
miento del 50% en 10 horas, lo que corresponde a un rendi-
miento horario medio del 5%.

10 El polímero tiene un índice de viscosidad
AFNOR 450, el punto VICAT es de 90°C.

N O T A

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

15 1ª.- Perfeccionamiento en la preparación de polímeros y
copolímeros a base de cloruro de vinilo por el procedimiento
denominado en masa, caracterizado porque consiste en reali-
zar la reacción de polimerización o copolimerización en
masa en presencia de iniciadores de polimerización que
20 responden a la fórmula general



fórmula en la que X e Y representan un halógeno elegido
en el grupo formado por el cloro, el fluor, el bromo y
25 el iodo, pudiendo ser X ó Y igualmente un átomo de hidró-
geno, siendo sin embargo uno de los dos substituyentes
X ó Y siempre un átomo de halógeno y preferentemente un
átomo de cloro, representando R un radical alifático satu-
rado con 10 átomos de carbono, portador o no de varios
30 substituyentes diversos, en particular átomos de halógeno



1967

337176

y más especialmente de cloro, a temperaturas generalmente comprendidas entre menos 15 y más 35 grados centígrados.

5 2a.- Perfeccionamiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque los monómeros etilénicamente no saturados a copolimerizar con el cloruro de vinilo son en particular ésteres vinílicos de tipo acetato, laurato, estearato de vinilo; dicloretilenos 1-1 y 1-2; tricloretileno; acrilonitrilo; cloruro de propenilo; cloropreno; monoclorotrifluoretileno.

10 3a.- Perfeccionamiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque los peróxidos de alfa-halogenolauroilo susceptibles de iniciar las reacciones de polimerización de las composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, son particularmente el peróxido de alfa-clorolauroilo y
15 los peróxidos de alfa-clorolauroilo que llevan uno o varios substituyentes halogenados idénticos o diferentes en el resto de la cadena carbónica.

20 4a.- Perfeccionamiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los peróxidos de alfa-halogenolauroilo empleados con arreglo a la reivindicación 1a, son empleados aisladamente, o en cualesquiera mezclas apropiadas, pudiendo igualmente adicionarlos al medio reaccional en curso de polimerización bien simultáneamente o bien de modo independiente.

25 5a.- Perfeccionamiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade al peróxido de alfa-halogenolauroilo un compuesto de caracter reductor aplicable en un sistema apropiado a la polimerización de compuestos monómeros que presentan una o varias uniones dobles, tales como una
30 trialcoilboro-hidrazina.



337176

5 6a.- Perfeccionamiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los peróxidos de alfa-halogenolaurilo son empleados en proporciones expresadas en oxígeno activo del peróxido de 0,001 por ciento a 0,012 por ciento en peso con relación al peso de las composiciones monómeras a polimerizar y preferentemente en proporciones de oxígeno activo de 0,004 a 0,008.

10 7a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO POR EL PROCEDIMIENTO DENOMINADO EN MASA", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 12 páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 FEB. 1967
PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN