

177313



PATENTE DE INVENCION

Your ref. 310 B 65.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento catalítico para la polimeri-  
zación de un aril-vinilo en suspensión  
acuosa"

=.=.=.=.=

*Solicitante:* SOCIETE D'ETUDES TECHNIQUES ET COMMERCIALES, entidad fran-  
cesa, residente en 16, Cours Albert ler, Paris 8e, Fran-  
cia.

=.=.=.=.=

Este invento se refiere a un método de polimeri-  
zación de hidrocarburos vinílicos y, muy especialmente,  
arilvinílicos, realizada de modo que se mantenga prácti-  
camente constante el grado de transformación del monómero  
5. hasta el periodo de terminación. El procedimiento se refie



337563

re especialmente a los casos de polimerización con catalisis de radicales.

Cuando un monómero, tal como especialmente el estiréno, se polimeriza en presencia de un catalizador que actua por radicales libres, como ocurre en distintos peróxidos corrientemente utilizados en la industria, la reacción comprende tres etapas sucesivas: la iniciación, la propagación y la terminación. Durante la iniciación, que puede prolongarse un tiempo no despreciable, del orden de 1 hora, no se produce polímero y, por consiguiente, la duración de esta etapa constituye una pérdida de tiempo desde el punto de vista industrial. En general, la velocidad de polimerización crece bruscamente al final del periodo de iniciación, para disminuir de nuevo considerablemente al final del periodo de propagación. La pérdida de tiempo debida a la primera etapa, en la catalísis mediante radicales, se hace sentir en especial en la fabricación del poliestireno en suspensión, con catalizadores tales como el peróxido de benzoilo, bien conocido, o/y el perbenzoato de t.butilo; esta prolongación que se refiere al periodo de ascenso inicial en la temperatura, puede llegar a 1 hora.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Este invento permite acelerar la fabricación de un polímero, sin modificar sensiblemente las características mecánicas y térmicas del producto obtenido; permite incluso la obtención de producto que ofrezcan un diagrama de moldabilidad mas amplio. La aplicación del procedimiento de este invento, se traduce pues por una economía acusada, a causa de la obtención de un polímero análogo, en un tiempo total mas reducido; es posible, por

337563



ejemplo con el nuevo procedimiento, llevar a cabo una polimerización del estireno en 10 horas, en lugar de 14 horas.

5. El procedimiento de acuerdo con este invento, consiste en asociar tres tipos de catalizadores mediante radicales cuyos semi-periodos a 100°C en el benceno son, respectivamente, 3 a 10 minutos para el primero, 15 a 60 para el segundo y 100 a 2000 para el tercero; las proporciones relativas del primero y del segundo,
10. y las temperaturas de polimerización, se eligen de tal modo que la velocidad de polimerización permanece igual antes y después de la entrada en acción del segundo catalizador.
15. Los fines de este invento, se consiguen con resultados especialmente ventajosos, cuando los catalizadores empleados presentan los semi-periodos, a 100°C en el benceno, preferidos siguientes: el primero, 4 a 8 minutos, el segundo, 20 a 30 minutos, el tercero, 600 a 1200 minutos.
20. En vista de la constancia de la velocidad de polimerización, la relación molar mas favorable entre las cantidades de las dos primeras clases de catalizadores es de 1 a 2 moles del primero para 1 mol del segundo; la relación preferida está comprendida entre 1,3 y 1,8
25. moles del primer catalizador, por mol del segundo.
- Otra característica de este invento, consiste en que la polimerización se realiza por caldeo en tres etapas sucesivas, cada una a una temperatura constante, mas elevada que la de la etapa precedente.
30. En la polimerización del sistema en suspensión,

337563 -



el "paro" de temperatura preferido, se sitúa entre 55 y 80°C para el primer catalizador, entre 80 y 100°C para el segundo, y entre 100 y 120° para el tercero.

- En la continuación de esta descripción, se designa por la denominación "asociada" el primer tipo de catalizador, el más inestable, mientras que el segundo se denomina "habitual" dado que en general está constituido por un peróxido corrientemente empleado en la técnica anterior.
- 5.
10. Este invento no se limita al empleo de un solo catalizador "habitual" y de un solo catalizador "asociado", activo a temperatura inferior. Sirve también para el empleo de distintas combinaciones de catalizadores habituales o/y de combinaciones de catalizadores asociados. En esta descripción (por razones de simplificación y de claridad) solo se hablará de la combinación de 1 a 2 catalizadores de cada una de estas categorías.
- 15.
20. Como antes se dijo, la proporción de catalizador asociado, se escoje de tal modo que la velocidad de polimerización de principio sea lo más próximo posible, y con preferencia igual, a la velocidad del periodo de propagación bajo la influencia del catalizador habitual. Esto implica, para una polimerización dada, una modificación de la proporción de catalizador habitual cuando se añade el catalizador asociado de acuerdo con este invento; en efecto, cuando por ejemplo se asocia azobisisobutironitrilo a peróxido de benzoilo, el contenido de este último ha de disminuir para que la velocidad de polimerización sea prácticamente constante du
- 25.
- 30.





337563

- Este invento, que se aclarará mediante un ejemplo referente a la fabricación del poliestireno, no se limita en modo alguno a esta producción; el estireno puede realmente substituirse por otros distintos monómeros polimerizables, por ejemplo o. cloroestireno, p. cloroestireno, los diferentes dicloroestirenos conocidos, así como los policloroestirenos superiores, orto meta o parametilestireno los etilvinilbenzenos, 4-fenilpiridina. Este invento puede aplicarse también a los cloruros, acetatos, propionatos y otros ésteres de vinilo y a los ésteres acrílicos y metacrílicos, así como a la copolimerización de los distintos monómeros antes indicados o de otros, por ejemplo butadieno, ciclopentadieno, pentadienos, acrilonitrilo, cloropreno, etc.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 1 - Primeramente se lleva a cabo una polimerización del estireno, en suspensión, del modo conocido, a 90°C; esta temperatura se alcanza al cabo de 90 minutos siendo la temperatura inicial de la suspensión 55°C.

20.

La suspensión se prepara por el método clásico, mediante la adición al agua, de agentes de suspensión del tipo iónico, asociados a una pequeña cantidad de agente tensioactivo. Para 100 partes en peso de estireno, se utilizan:

25.

100 partes de agua

3 partes de aceite mineral (lubricante)

0,295 partes de peróxido de benzoilo

0,029 " de perbenzoato de t. butilo.

30. La suspensión se prepara a 55°C. Se tardan

337563



45 minutos en elevar el contenido del reactor de 55° a 80°C. Después de este periodo se inicial la polimerización, pero se eleva la temperatura a 90°C que es la normal de acción del peróxido de benzoilo; después de 5. 8,5 horas, se eleva la temperatura progresivamente hasta 116°C que se consiguen después de 9,75 horas; es preciso todavía mantener la temperatura a este valor durante 2 horas, para llegar a una proporción de conversión total de 97%. La marcha de esta polimerización clásica, se representa en el dibujo adjunto por la curva I; puede verse que durante el periodo inicial de 10. 45 minutos, esta curva se confunde con las abscisas, lo cual corresponde al periodo de iniciación, y constituye una pérdida de tiempo.

15. Una polimerización análoga se realiza, de acuerdo con este invento, con la adición del azobisisobutironitrilo como catalizador "asociado" disminuyéndose la proporción de peróxido de benzoilo.

20. Las proporciones son idénticas a las anteriores, salvo por lo que se refiere a los catalizadores; se utilizan, en este caso:

0,152 parte de azobisisobutironitrilo  
0,140 " peroxido de benzoilo  
0,020 " peracetato de t. butilo

25. La suspensión se prepara como anteriormente a 55°C, y la polimerización empieza inmediatamente, como indica la curva II.

La utilización de 3 catalizadores, dos habituales y uno "asociado" a saber, el azobisisobutironi-

30.

337563



trilo, conduce a realizar la reacción en 3 fases sucesivas, correspondiente cada una a la descomposición del catalizador respectivo. Las operaciones comprenden las fases siguientes:

5. - elevación de la temperatura de 55 a 80°C, en 45 minutos;  
- paro de temperatura a 80°C, durante 105 minutos (ver curva II), corresponde a la descomposición del azobisisobutironitrilo;
10. - ascenso de la temperatura de 80 a 90°C en 45 minutos aproximadamente;  
- paro, durante 225 minutos aproximadamente, a 90°C, correspondiente a la descomposición del peróxido de benzoilo;
15. - elevación de la temperatura de 90 a 116°C al final del periodo de propagación de la polimerización, en 105 minutos aproximadamente;  
- paro a 116°C, o sea periodo de terminación durante el cual se descompone el peracetato de ter-butilo.
20. Aunque la temperatura de 90°C no se consiguiera hasta después de 45 minutos contra 90 minutos en la operación clásica precedente, la proporción de conversión fue de 5 a 10% superior. La velocidad de conversión de 10% por hora, igual que en el caso de la operación anterior, logró desde el minuto 30 y fué de 5% aproximadamente por hora, ya después de 15 minutos, mientras que se convirtió bruscamente en 10% después de 45 minutos en la polimerización anterior. Así, la presencia de azobisisobutironitrilo suprimió
25. prácticamente el prolongado periodo de iniciación, y
- 30.



1961

# 337563

la proporción final de conversión de 97%, se obtuvo al cabo de 10,5 horas, lo cual permitió ganar alrededor de 90 minutos en la duración total de la operación.

El polímero obtenido presentaba propiedades

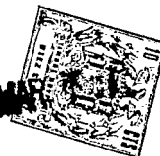
5. mecánicas algo superiores a las del producto obtenido por el procedimiento corriente de la primera polimerización:

			Habitual
	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	512	contra 418
10.	" al choque Dynstant kgcm/cm <sup>3</sup>	6	" 4
	Temperatura de flexión bajo carga °C	71	" 67
	Dureza Rockwell M	84	" 85
	Viscosidad en solución a 8% en to-		
15.	lueno	15	" 15

20. Ejemplo 2 - En una polimerización con 3 catalizadores, de acuerdo con la segunda fórmula (curva II) del Ejemplo 1, el tercer catalizador que entra en acción solamente durante el periodo de terminación, o sea entre 90 y 116°C es, en este caso, perbenzoato de t-butilo en lugar del peracetato. Los resultados obtenidos son prácticamente iguales a los del Ejemplo I (curva II).

25. EJEMPLO 3 - Una polimerización análoga a la del Ejemplo 2, se realiza con 0,37 partes de peróxido de lauroilo, en lugar de las 0,152 partes de azobisisobutironitrilo, o sea con el mismo número de moles de este catalizador "asociado". El paro o detención de caldeo correspondiente a la descomposición del peróxido de lauroilo, se ha realizado a unos 75°C; la curva desemi-vida  
30. de este catalizador es, a temperatura igual, más corta

337563



que la del azobisisobutironitrilo.

Los resultados fueron sensiblemente iguales a los de los Ejemplos anteriores.

5. EJEMPLO 4 - En la segunda fórmula del Ejemplo 1, el catalizador "asociado" es el peróxido de acetyl-benzoilo, tomado a razón de 0,15 partes para 100 de estireno, en lugar de las 0,152 partes de azobisisobutironitrilo.

10. Teniendo en cuenta la velocidad de descomposición del peróxido de acetyl-benzoilo, mayor que la de los catalizadores asociados de los Ejemplos anteriores, se reguló a 70-72°C la temperatura del primer paro, en lugar de los 80° de la curva II, Prácticamente se obtuvieron los mismos resultados que en los Ejemplos 1 a 3.

15. EJEMPLOS 5 a 8 - Se realizaron una serie de polimerizaciones de acuerdo con el modo de proceder de la segunda fórmula del Ejemplo 1, o sea, con los 3 catalizadores, con el catalizador "asociado". Sin embargo, las cantidades de catalizador asociado y de catalizador habitual del periodo de propagación, se cambian de una polimerización a otra. Así se hace variar la velocidad de polimerización para obtener polímero de masas moleculares medias diferentes.

25. En cambio, en estos ensayos, la relación de la cantidad de catalizador "asociado" a la del catalizador habitual, se mantiene constante; es de 1,61 moles del primero, por mol del segundo.

30. Esta relación es muy importante ya que condiciona la constante de la velocidad de polimerización, a pesar de los cambios de temperatura del paso del campo de actividad en el catalizador al del otro.

- 11 -  
337563



5. El cuadro siguiente proporciona los resultados de estas polimerizaciones. Las proporciones de los catalizadores se indican en mol por 100 kg de estireno; las cantidades en gramos figuran entre paréntesis. Las masas moleculares de los polímeros obtenidos, se representan por la velocidad cinemática de una solución al 8% en tolueno, a 25°C.

Ejemplo nº .....	5	6	7	8
10. Azobisisobutironitrilo.... (catalizador "asociado)	0.764 mol (125.2 g)	0.928 (152 g)	1.092 (179.2 g)	1.257 (206 g)
Peróxido de benzoilo .....	0.474 (134.6 g)	0.576 (164 g)	0.678 (193 g)	0.779 (222 g)
	0.151	0.151	0.151	0.151
Peracetato de t-butilo (catalizador del periodo de terminación).....	(40 g)	(40 g)	(40 g)	(40 g)
15. Total de los catalizadores.	1.392 (299.8 g)	1.658 (356 g)	1.924 (412.2 g)	2.190 (468 g)
Viscosidad cinemática del polimero	16.6	15	12.2	9.6

20. Merced al procedimiento a que este invento se refiere, resulta por tanto fácil hacer variar a voluntad la masa molecular del polímero, llevando a cabo la polimerización prácticamente completa, a velocidad constante en cada uno de los casos, y naturalmente, distinta de un caso a otro.

25. Entre los otros catalizadores diferentes que responden a las condiciones específicas de este invento pueden citarse también, a título de ejemplos no limitativos.

30. 1º tipo de catalizador ("asociado) - peróxido de octanoilo  
peróxido de nonanoilo



337563

- 2º tipo de catalizador ("habitual")-carbonato de butilo y de peroxiiso propilo, peroctoato de tert-butilo, dietil-peracetato de t.butilo;
5. 3º tipo de catalizador (terminación)-di-(peroxi-t.butilo)-butano, diperftalato de t.butilo

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a
15. una solicitud de Patente presenta en Francia con el número PV. 52.499 de 8 de marzo de 199, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita
20. Patente de Invención por veinte años en España sobre:  
" PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA POLIMERIZACION DE UN ARIL-VINILO EN SUSPENSION ACUOSA", caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.-Procedimiento catalítico para la polimerización de un aril-vinilo en suspensión acuosa, caracterizado porque se efectua la polimerización en tres etapas sucesivas, a temperatura constante en cada una de ellas, y sucesivamente creciente, en presencia de tres tipos de catalizadores, cuyos semiperiodos a 100°C
30. en benceno, son respectivamente de a 3 a 10 minutos pa-

337563



- ra el primero, de 15 a 60 minutos para el segundo y de 100 a 2000 minutos para el tercero, y preferentemente de 4 a 8 minutos para el primero, de 20 a 30 minutos para el segundo y de 600 a 1200 minutos para el tercero, siendo el primer tipo de dichos catalizadores de radicales uno por lo menos del grupo formado por peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de acetil-benzoilo, peróxido de octanoilo y peróxido de nonanoilo, el segundo tipo de catalizador se elige del grupo formado por peróxido de benzoilo, peroxoato de t-butilo, carbonato de butilo y de peroxi-isopropilo y dietil-peracetato de t-butilo, y el tercer tipo de catalizador se elige del grupo formado por perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, di-tereftalato de t-butilo y di-(peroxi-t-butilo)-butano en proporciones relativas tales, del primer y segundo tipo de catalizador, así como las temperaturas, que la velocidad de polimerización permanezca constante antes y después de entrar en acción el segundo tipo de catalizador.
5. ra el primero, de 15 a 60 minutos para el segundo y de 100 a 2000 minutos para el tercero, y preferentemente de 4 a 8 minutos para el primero, de 20 a 30 minutos para el segundo y de 600 a 1200 minutos para el tercero, siendo el primer tipo de dichos catalizadores de radicales uno por lo menos del grupo formado por peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de acetil-benzoilo, peróxido de octanoilo y peróxido de nonanoilo, el segundo tipo de catalizador se elige del grupo formado por peróxido de benzoilo, peroxoato de t-butilo, carbonato de butilo y de peroxi-isopropilo y dietil-peracetato de t-butilo, y el tercer tipo de catalizador se elige del grupo formado por perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, di-tereftalato de t-butilo y di-(peroxi-t-butilo)-butano en proporciones relativas tales, del primer y segundo tipo de catalizador, así como las temperaturas, que la velocidad de polimerización permanezca constante antes y después de entrar en acción el segundo tipo de catalizador.
10. ra el primero, de 15 a 60 minutos para el segundo y de 100 a 2000 minutos para el tercero, y preferentemente de 4 a 8 minutos para el primero, de 20 a 30 minutos para el segundo y de 600 a 1200 minutos para el tercero, siendo el primer tipo de dichos catalizadores de radicales uno por lo menos del grupo formado por peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de acetil-benzoilo, peróxido de octanoilo y peróxido de nonanoilo, el segundo tipo de catalizador se elige del grupo formado por peróxido de benzoilo, peroxoato de t-butilo, carbonato de butilo y de peroxi-isopropilo y dietil-peracetato de t-butilo, y el tercer tipo de catalizador se elige del grupo formado por perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, di-tereftalato de t-butilo y di-(peroxi-t-butilo)-butano en proporciones relativas tales, del primer y segundo tipo de catalizador, así como las temperaturas, que la velocidad de polimerización permanezca constante antes y después de entrar en acción el segundo tipo de catalizador.
15. ra el primero, de 15 a 60 minutos para el segundo y de 100 a 2000 minutos para el tercero, y preferentemente de 4 a 8 minutos para el primero, de 20 a 30 minutos para el segundo y de 600 a 1200 minutos para el tercero, siendo el primer tipo de dichos catalizadores de radicales uno por lo menos del grupo formado por peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de acetil-benzoilo, peróxido de octanoilo y peróxido de nonanoilo, el segundo tipo de catalizador se elige del grupo formado por peróxido de benzoilo, peroxoato de t-butilo, carbonato de butilo y de peroxi-isopropilo y dietil-peracetato de t-butilo, y el tercer tipo de catalizador se elige del grupo formado por perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, di-tereftalato de t-butilo y di-(peroxi-t-butilo)-butano en proporciones relativas tales, del primer y segundo tipo de catalizador, así como las temperaturas, que la velocidad de polimerización permanezca constante antes y después de entrar en acción el segundo tipo de catalizador.
20. 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque las proporciones relativas de las cantidades de los dos primeros tipos de catalizadores son de 1 a 2 moles del primer tipo, para 1 mol del segundo, y preferentemente son de 1,3 a 1,8 moles del primer tipo por mol del segundo.
25. 3.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque cuando el aril-vinilo es estireno, la primera etapa de polimerización se realiza a una temperatura de 55 a 80°C, la segunda entre 80 a 100°C y la tercera entre 100 y 120°C.
30. ra el primero, de 15 a 60 minutos para el segundo y de 100 a 2000 minutos para el tercero, y preferentemente de 4 a 8 minutos para el primero, de 20 a 30 minutos para el segundo y de 600 a 1200 minutos para el tercero, siendo el primer tipo de dichos catalizadores de radicales uno por lo menos del grupo formado por peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de acetil-benzoilo, peróxido de octanoilo y peróxido de nonanoilo, el segundo tipo de catalizador se elige del grupo formado por peróxido de benzoilo, peroxoato de t-butilo, carbonato de butilo y de peroxi-isopropilo y dietil-peracetato de t-butilo, y el tercer tipo de catalizador se elige del grupo formado por perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, di-tereftalato de t-butilo y di-(peroxi-t-butilo)-butano en proporciones relativas tales, del primer y segundo tipo de catalizador, así como las temperaturas, que la velocidad de polimerización permanezca constante antes y después de entrar en acción el segundo tipo de catalizador.

- 14 -  
337563



4.- "Procedimiento catalítico para la polimerización de un aril-vinilo en suspensión acuosa", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

5.

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

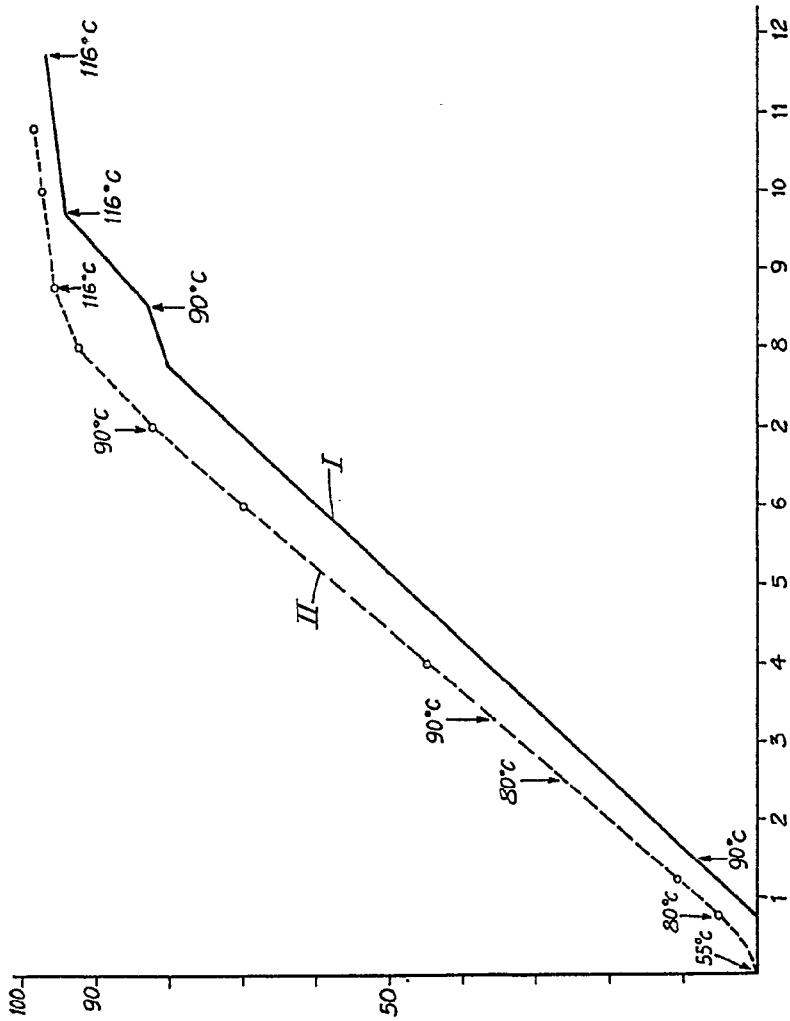
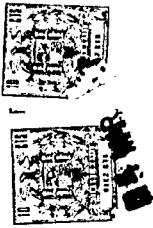
Madrid, 4 MAR 67

SOCIETE D'ETUDES TECHNIQUES ET  
COMMERCIALES.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p.º / Firmado: F. Hernández Ruiz

337563

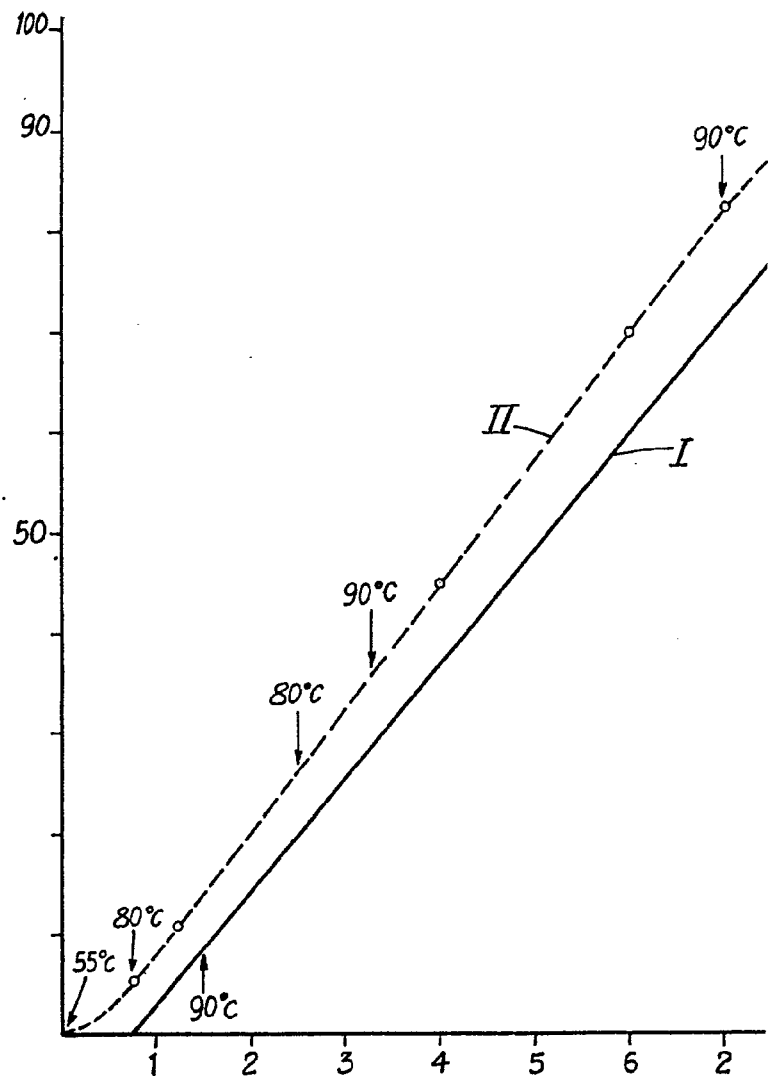
337563



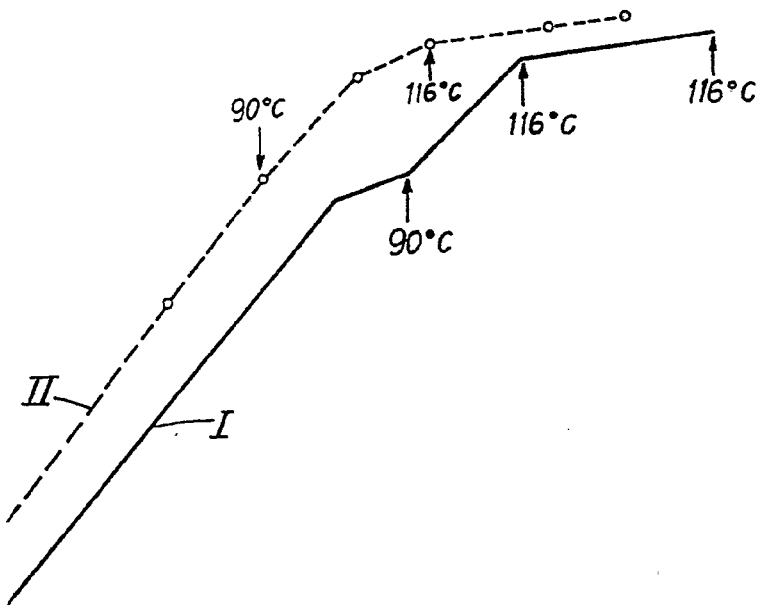
ESCALA  
VARIABLE

MAR 1967  
J. GOMEZ ACEBO Y MODEST  
Firmado: F. Hernandez Ruiz

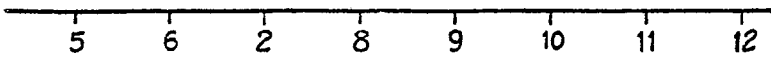
337563



337563



ESCALA  
VARIABLE



Madrid 4 MAR 1967  
J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
Firmado: F. Hernández Ruiz