

339630

21 ABR 1977



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)
16, Avenue Matignon,

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE
COMPOSICIONES MONOMERAS A BASE DE CLORURO DE VINILO"

339630



La presente invención, en la que han colaborado los Sres Yves FAGNONI y François MULLER, se refiere a un procedimiento perfeccionado de preparación en suspensión de polimeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo.

5 Entre otros iniciadores de polimerización de los monómeros vinílicos, se ha propuesto utilizar peróxidos orgánicos tales como el peróxido de benzohilo, el peróxido de lauroilo.

10 Es sabido además que la estructura química del peróxido depende de su estabilidad térmica, y en consecuencia la gama de temperaturas en la que puede ser utilizado está bien delimitada. Por ejemplo, el peróxido de benzohilo no permite efectuar polimerizaciones de composiciones monó-
15 meras a base de cloruro de vinilo sino hacia 65-80°C, en tanto que la temperatura de utilización del peróxido de lauroilo es del orden de 55-70°C.

20 Se ha propuesto igualmente, para realizar polimerizaciones de monómeros de tipo vinílico, el empleo de peróxido de acetilo y de sus derivados halógenados. Estos compuestos no han dado sin embargo entera satisfacción.

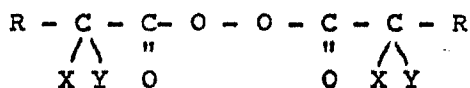
25 El procedimiento, objeto de la invención, permite realizar las operaciones de polimerización o copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, en gamas de temperatura más bajas que las empleadas para los peróxidos utilizados según la técnica anterior, dando sin embargo polímeros y copolímeros denominados "baja temperatura" que presentan, propiedades netamente mejoradas con relación a los polímeros y copolí-
30 meros realizados de modo clásico, a temperaturas más elevadas en presencia de catalizadores conocidos y en particular



339630

una rigidez térmica mayor que se traduce por una temperatura de reblandecimiento más elevada así como una mejor resistencia a los diferentes disolventes y más particularmente a los disolventes clorados.

5 Según la invención, se efectúa la reacción de polimerización o de copolimerización en suspensión de la composición monómera a base de cloruro de vinilo, a temperaturas generalmente comprendidas entre -25°C y +40°C y preferentemente comprendidas entre -15°C y + 35°C en presencia de iniciadores de polimerización que responden a la fórmula general:



15 fórmula en la que X e Y representan un halógeno elegido entre el fluor, el cloro, el bromo y el Yodo, pudiendo X e Y ser igualmente un átomo de hidrógeno, sin embargo uno de ambos substituyentes X e Y es siempre un átomo de halógeno; R representa un radical hidro-carbonado alifático de 1 a 9 átomos de carbono inclusive, saturado o no saturado, portador o no de uno o varios substituyentes diversos, en particular átomos de halógeno, o un radical ciclánico o ciclénico, o eventualmente un radical aromático o heterocíclico, portador o no de uno o varios substituyentes diversos en particular átomos de halógeno.

25 Entre los monómeros etilénicamente no saturados susceptibles de ser copolimerizados en suspensión con el cloruro de vinilo, a las temperaturas citadas, en presencia de iniciadores de polimerización definidos anteriormente, se puede citar a título de ejemplos no limitativo los éteres o ésteres vinílicos y en particular el acetato de

21 ABR



339630

vinilo, el cloruro de vinilideno, los ésteres del ácido fumárico, el dicloretileno.

Entre los peróxidos alfa-halogenados susceptibles de iniciar las reacciones de polimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, se pueden citar a título de ejemplos no limitativos:

- 5. - los peróxidos de alfa-halogenoacilo-alifáticos tales como en particular el peróxido de alfa-clorocaprohilo, el peróxido de alfa-clorobutirohilo, el peróxido de alfa-cloropropionhilo, el peróxido de alfa-clorocaprilhilo, el peróxido de alfa-clorocaprhilo, el peróxido de alfa-clorovalerhilo, el peróxido de alfacloroheptanohilo, el peróxido de alfa-cloroperlagonhilo, el peróxido de alfa-cloroundecanohilo, el peróxido de alfabromobutilrohilo, el peróxido de alfa-bromocaprohilo.
- 10. - los peróxidos de alfa-alfa-dihalogenoacilo alifáticos tales como en particular el peróxido de alfa-alfa-dicloropropionhilo, el peróxido de alfa-alfa-diclorobutirohilo, el peróxido de alfa-alfa-diclorocaprohilo, el peróxido de alfa-alfa-diclorocaprilo, el peróxido de alfa-alfa-dibromopropionhilo, el peróxido de alfa-alfa-dibromocaprohilo.
- 15. - los peróxidos de polihalogenoacilo-alifáticos, tales como en particular el peróxido de alfa-alfa-beta-tricloropropionhilo, el peróxido de alfa-beta-beta-tricloropropenohilo, el peróxido de alfa-bromo-beta-beta-diclorobutirohilo.

Entre los peróxidos ciclánicos halogenados, se pueden citar compuestos tales como el acilperóxido derivado del ácido ciclohexildicloracético, el acilperóxido



339630

derivado del ~~ácido~~ metil-2 ciclohexil bromácetico.

Entre los peróxidos ciclénicos halogenados, se pueden citar compuestos tales como el acilperóxido derivado del ácido bromo-3-ciclohexenil-5 cloracético.

5 Los iniciadores de polimerización antes definidos son ventajosamente empleados en proporciones de 0,001% a 0,1% en peso de oxígeno activo con relación al peso de las composiciones monómeras a polimerizar.

10 Los peróxidos halogenados pueden ser empleados bien separadamente bien en cualesquiera combinaciones apropiadas: se puede adicionarles bien al principio o bien en el curso de la polimerización, debiendo estar presente al menos un catalizador sin embargo desde el principio de la polimerización.

15 La Solicitante ha observado que estos iniciadores se muestran muy activos en las zonas de temperaturas comprendidas entre -40°C y $+40^{\circ}\text{C}$, sin embargo para una realización óptima, se preconiza la selección de zonas preferentes de temperaturas a utilizar según la misma
20 naturaleza del iniciador particularmente elegido. En efecto, a título de ejemplo, el peróxido de alfa-cloropropionhilo da lugar a reacciones rápidas de polimerización en suspensión del cloruro de vinilo cuando dicha polimerización es efectuada entre 20 y 35°C . Las zonas preferen-
25 tes de realización son por ejemplo de 10 a 25°C para el peróxido de alfa-clorocaprohilo y de -2 a $+12^{\circ}\text{C}$ para el peróxido de alfa-alfa-dicloropropionhilo.

30 El perfeccionamiento en la polimerización en suspensión objeto de la presente invención se aplica indiferentemente a las diversas variantes técnicas de

339630

21



polimerización en suspensión de composiciones a base de cloruro de vinilo, en particular a la técnica de polimerización descrita en la patente francesa 1.385.374 depositada en 14 mayo 1963.

5 Se obtienen polímeros y copolímeros que se diferencian de los productos de la técnica anterior por una masa específica más elevada, una mejor resistencia a los disolventes clorados y un punto de reblandecimiento más elevado.

10 Los ejemplos dados a continuación, a título no limitativo, muestran las posibilidades de realización de los iniciadores de polimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, así como las propiedades particulares de los polímeros y copolímeros
15 obtenidos, por empleo de los perfeccionamientos en la polimerización en suspensión a baja temperatura de las composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo.

EJEMPLO 1

20 En un autoclave de 100 litros, de acero inoxidable, provisto de un sistema de agitación, se cargan 50 litros de agua, y luego 1.100 grs. de una solución acuosa al 6,8% de alcohol polivinílico.

25 La temperatura del autoclave ha sido regulada a + 12°C y se introducen 580 grs. de una solución de peróxido de alfa-cloroaproxilo en el hexano, cuyo porcentaje en oxígeno activo es de 0,85% en peso.

30 El autoclave es seguidamente purgado cuatro veces por cloruro de vinilo gaseoso. Se cargan entonces 25 kgs. de cloruro de vinilo monómero manteniendo la temperatura a 12°C, continuando la agitación.

339630

21



Después de 15 horas de polimerización a esta temperatura, el monómero que no ha reaccionado se libera fuera del autoclave y la papilla obtenida que contiene el polímero, sale del autoclave y es enjugada.

5 Se obtienen finalmente 23 kgs. de cloruro de polivinilo seco, lo que representa un rendimiento global de 92%, cuyo índice de viscosidad AFNOR es de 360.

EJEMPLO 2

10 Se efectúa una operación análoga a la descrita en el ejemplo 1, en el mismo autoclave cuya temperatura es reducida a 5°C, empleando en lugar de la solución de alfa-clorocaprohilo 985 grs. de una solución en hexano de alfa-alfa-dicloropropionhilo que contiene 0,38% en peso de oxígeno activo.

15 Las cargas de agua y de cloruro de vinilo (25Kgs.) permanecen inmutables.

La duración de la polimerización es de 11 horas, después de lo cual se desprende en gases el monómero que no ha reaccionado, luego se enjuga la papilla recogida.
20 16,1 Kgs. de polímero seco (o sea un rendimiento de 64,3% con relación al monómero) cuyo índice de viscosidad AFNOR es de 410, son así obtenidos.

N O T A

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

1.- Procedimiento de polimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en el que se realiza la reacción de polimerización o copomerización en presencia de iniciadores constituidos por acilperóxidos alfa-halogenados que contienen de
30

21 AB



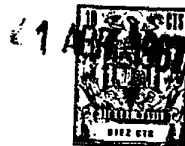
339630

3 a 11 átomos de carbono, eventualmente substituidos.

5 2a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque las reacciones de polimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo son efectuadas a temperaturas generalmente comprendidas entre menos 25 y más 40 grados centígrados y preferentemente entre menos 15 y más 35 grados centígrados.

10 3a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los monómeros etilénicamente no saturados copolimerizados con el cloruro de vinilo en presencia de los iniciadores de polimerización definidos son en particular los ésteres vinílicos de tipo acetato, laurato, estearato de vinilo; los ésteres vinílicos, los dicloretilenos 1-1 y 1-2, el tricloretileno, el acrilonitrilo, 15 el cloruro de propenilo, el cloropreno, el monoclorotrifluoretileno, los ésteres del ácido fumárico.

20 4a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque los peróxidos halogenados susceptibles de iniciar las reacciones de polimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo son en particular los peróxidos de alfa-halogenoacilo-alifáticos cuyos radicales acilos tienen de 3 a 11 átomos de carbono, los peróxidos de alfa-alfa-dihalogenoacilos-alifáticos cuyos radicales acilos tienen de 3 a 25 11 átomos de carbono, los peróxidos de polihalogenoacilos-alifáticos cuyos grupos acilos tienen de 3 a 11 átomos de carbono, los peróxidos cíclicos halogenados, los peróxidos ciclénicos halogenados, los peróxidos aromáticos que contienen uno o varios ciclos halogenados o los 30 peróxidos halogenados que comprenden uno o varios heterociclos.



339630

- 5 5a.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los peróxidos halogenados empleados en el procedimiento antes descrito son empleados aisladamente o en cualesquiera combinaciones apropiadas, se les puede adicionar al medio reaccional al principio o en el curso de la polimerización, debiendo al menos un iniciador sin embargo estar presente al principio de la polimerización.
- 10 6a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque los peróxidos halogenados de la presente invención son ventajosamente empleados en proporciones de una milésima a una décima por ciento en peso de oxígeno activo con relación al peso de las composiciones monómeras a polimerizar.
- 15 7a.- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE COMPOSICIONES MONOMERAS A BASE DE CLORURO DE VINILO" según queda descrito y reivindicado en la presente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 9 páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 21 ABR. 1967
PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN