

E⁴ 9507



DIC. 1967

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA)
Avenue Matignon, nº 16,

sobre:

"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION O DE COPOLIMERIZACION
EN SUSPENSION DE COMPOSICIONES MONOMERAS A BASE DE
CLORURO DE VINILO EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR A BASE
DE TITANIO"



1967

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación en suspensión de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo, en presencia de un sistema catalítico a base de titanio.

5 Se ha propuesto ya utilizar como iniciadores de polimerización de los monómeros vinílicos, los sistemas "Redox" compuestos de un peróxido orgánico y de un jabón ferroso, jabón que acelera la descomposición de los peróxidos orgánicos en radicales libres. Se sabe que tales
10 sistemas "Redox" presentan el inconveniente de introducir en el medio de polimerización compuestos de coloración no deseable. Se conocen igualmente las dificultades que presenta la decoloración de los polímeros coloreados así obtenidos.

15 El procedimiento de preparación en suspensión de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo, objeto de la invención, permite realizar las operaciones de polimerización o de copolimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, que conducen a la
20 obtención de polímeros y de copolímeros esencialmente blancos.

 Según la invención, se efectúa la reacción de polimerización o de copolimerización en suspensión, de la composición monómera a base de cloruro de vinilo, en presencia de sistemas "Redox" que consisten en mezclas de un compuesto peroxi-orgánico y de una sal de titanio extremadamente inestable que responda a la fórmula general
25 $(C_n H_{2n+1} COO)_3 Ti$, fórmula en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 22, y de preferencia comprendido entre 6 y 18.
30



C. 1967

Los sistemas "Redox" definidos antes, presentan la ventaja de no aportar una coloración molesta a los polímeros y copolímeros obtenidos según el nuevo procedimiento, objeto de la invención, lo que se debe a que las sales coloreadas empleadas que responden a la fórmula

5 $(C_n H_{2n+1} COO)_3 Ti$, en las que el titanio está en el grado de oxidación III, se oxidan a lo largo de la polimerización, transformándose en compuesto de color blanco en los que el titanio está en grado de oxidación IV.

10 Los sistemas "Redox" antes definidos presentan igualmente la ventaja de poder continuar su oxidación en el aire, ésto en el caso de que las sales de titanio utilizadas no estuviesen completamente oxidadas al final de la polimerización.

15 Los sistemas "Redox" antes definidos son susceptibles de iniciar las operaciones de polimerización y de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo a temperaturas comprendidas entre - 15 grados centígrados y + 70 grados centígrados.

20 El procedimiento de preparación de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo, objeto de la invención es particularmente interesante cuando se quieren preparar los citados polímeros y copolímeros en una zona de temperatura comprendida entre + 20 grados centígrados

25 y + 60 grados centígrados, zona en la cual los iniciadores habituales de polimerización del cloruro de vinilo, tales como el peróxido de benzoilo no pueden ser empleados con validez.

30 Entre los monómeros etilénicamente no saturados susceptibles de ser copolimerizados con el cloruro de



DIC. 1967

vinilo a las temperaturas indicadas en presencia de los sistemas "Redox" definidos anteriormente, se pueden citar a título de ejemplos no limitativos, las olefinas, y en particular el propileno.

5 Entre los compuestos peroxi-orgánicos que pueden emplearse en los sistemas "Redox" antes definidos, se pueden citar los peroxi-esteres orgánicos y los peróxidos orgánicos habitualmente utilizados en la polimerización del cloruro de vinilo, peróxidos que pueden llevar eventual-
10 mente en sus cadenas átomos de halógeno o de otras agrupaciones diversas.

 A título de ejemplo se puede citar : el peróxido de lauroilo, el peróxido de benzoilo, los peroxidicarbonatos tales como el peroxidicarbonato de isopropilo, el peroxidicarbonato de 2-etil-hexilo.
15

 Las operaciones de polimerización y de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, efectuadas según el nuevo procedimiento, objeto de la invención, se ajustan a una temperatura dada en cuanto a su velocidad y a su cinética por la
20 concentración total del sistema "Redox" empleado y por la relación sal de titanio/compuestó peroxi-orgánico, la solicitante ha observado que las citadas operaciones de polimerización y copolimerización se desarrollan más favorablemente a 35 grados centígrados cuando, siendo 1 la
25 relación sal de titanio/compuesto peroxi-orgánico se emplean de 0,10 al 2 por ciento en peso del compuesto peroxi-orgánico en relación al peso de la composición monómera a polimerizar o copolimerizar.

30 La solicitante ha observado igualmente, que a una



10. 1967

temperatura dada, el rendimiento horario medio de las reacciones de polimerización y de copolimerización en suspensión iniciadas por los sistemas "Redox", definidas más arriba, es una función creciente del número de átomos de carbono de la sal de titanio empleada.

Las sales de titanio utilizadas en los sistemas "Redox", definidos anteriormente, se preparan de una manera conocida en sí, a partir de la sal de sodio correspondiente; se puede también prepararlas directamente bien "in situ", antes de la polimerización, bien en continuo en el curso de la polimerización, teniendo cuidado de evitar la presencia de cualquier traza de oxígeno.

Gracias a la ejecución del procedimiento, objeto de la invención, se obtienen polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo de buena estabilidad térmica, obtenidos por preparación en suspensión en presencia de los sistemas "Redox" ya definidos.

Los sistemas "Redox", ya definidos, son igualmente susceptibles de iniciar la polimerización o la copolimerización en masa de composiciones monómeros a base de cloruro de vinilo.

Los ejemplos dados a continuación, a título ilustrativo y no limitativo, muestran las posibilidades de utilización de los sistemas "Redox" a base de sales orgánicas de titanio, como iniciadores de la polimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, así como las propiedades particulares de los polímeros y copolímeros obtenidos por la puesta en práctica del procedimiento de preparación por polimerización o copolimerización en suspensión de composiciones monómera a



IMC. 1967

base de cloruro de vinilo.

EJEMPLO I.-

5 En un autoclave de vidrio de una capacidad de
1 litro, provisto de un agitador de hélice, se introducen
155 gramos de solución acuosa de un jabón de sodio prepa-
rado a partir de 2,067 gramos de ácido caproico y de
0,713 gramos de sosa, después 350 gramos de agua previa-
mente liberada del oxígeno que contenía en solución.

10 Se agrega a continuación sosa en una cantidad
tal, que el baño posea un exceso de sosa del 10 % con rela-
ción a la cantidad teórica necesaria para la saponificación
del ácido caproico.

15 Se introducen, bajo barrido de argón, a fin de
evitar todo contacto con el oxígeno, sucesivamente 6 gramos
de una solución ácida de tricloruro de titanio al 15 %,
2,3 gramos de peróxido de lauroilo y 0,34 gramos de alcohol
polivinílico. Se termina la carga por introducción de
230 gramos de cloruro de vinilo monómero.

20 La polimerización se efectúa a una temperatura
de + 35 grados centígrados, bajo agitación a una velocidad
de 750 revoluciones por minuto, agitación que se mantiene
durante toda la reacción.

Se detiene la reacción de polimerización después
de 3 horas y medias de marcha.

25 El polímero obtenido se lava y escurre; se recu-
peran después del secado, 102 gramos de cloruro de polivi-
nilo perfectamente blanco, lo que corresponde a un rendi-
miento horario medio del 12,7 %. El polímero obtenido posee
una buena estabilidad térmica; su índice de viscosidad,
30 medido según la norma AFNOR n° (NF) T-51-103, es de 161.



DIC. 1967

EJEMPLO II.-

En un autoclave de vidrio de una capacidad de 1 litro, idéntico al utilizado en el ejemplo I, se introducen 375 gramos de una solución acuosa de un jabón de sodio preparado a partir de 4,980 gramos de ácido palmítico y de 0,780 gramos de sosa, después 130 gramos de agua previamente desprovista del oxígeno que contenía en solución.

La carga del autoclave se efectúa a continuación como en el ejemplo I, las cantidades de reactivos introducidos fueron idénticas; la reacción de polimerización se desarrolla igualmente a + 35 grados centígrados.

Se detiene la polimerización al cabo de 225 minutos de marcha. El producto obtenido se lava, escurre y seca; se recuperan 150 gramos de cloruro de polivinilo perfectamente blanco, lo que corresponde a un rendimiento horario medio del 17,4 %; el polímero obtenido posee una buena estabilidad térmica, un índice de viscosidad AFNOR de 111.

EJEMPLO III.-

En un autoclave de vidrio de una capacidad de 1 litro, idéntico al utilizado en el ejemplo I, se introducen 375 gramos de una solución acuosa de un jabón de sodio preparado a partir de 4,922 gramos de ácido esteárico y de 0,692 gramos de sosa, después 130 gramos de agua a la que previamente se ha desprovisto del oxígeno que contenía en solución. Se completa la carga del autoclave como en el ejemplo I, siendo las mismas las cantidades de reactivos introducidas; la reacción de polimerización se desarrolla igualmente a + 35 grados centígrados.



Se para la polimerización después de 155 minutos de marcha. Se recuperan, después de lavado, escurrido y secado del producto obtenido, 120 gramos de cloruro de polivinilo perfectamente blanco, lo que corresponde a un rendimiento horario medio de 21 %. El polímero obtenido posee una buena estabilidad térmica, un índice de viscosidad AFNOR de 120.

EJEMPLO IV.-

En un autoclave de acero inoxidable, de una capacidad de 5 litros, provisto de un agitador de hélice, se introducen 1.430 gramos de una solución acuosa de laurato de sodio, correspondiente a la saponificación de 19,066 gramos de ácido láurico por 3,810 gramos de sosa.

Se purga la atmósfera del autoclave con la ayuda de un barrido de argón, después se lleva la temperatura de la solución a + 35 grados centígrados. Cuando se ha alcanzado esta temperatura, se introducen, igualmente bajo atmósfera inerte, 6,3 gramos de sosa, a continuación 33,87 gramos de una solución ácida de tricloruro de titanio al 15 %, 62,38 gramos de una solución de alcohol polivinílico al 42 % y 13,12 gramos de peróxido de lauroilo. Se completa la carga del autoclave introduciendo 1.750 gramos de cloruro de vinilo; se termina la carga del autoclave introduciendo agua previamente desprovista del oxígeno que contenga.

La polimerización se efectúa manteniendo la temperatura a + 35 grados centígrados, bajo agitación a una velocidad de 365 revoluciones por minuto.

Se detiene la reacción de polimerización después de 6 horas de marcha; se recuperan después del lavado, escurrido y secado del producto obtenido, 860 gramos de



C. 1967

cloruro de polivinilo perfectamente blanco, lo que corresponde a un rendimiento horario de 8,19 %. El polímero obtenido posee una buena estabilidad térmica, un índice de viscosidad AFNOR de 191.

5 EJEMPLO V.-

En un autoclave de acero inoxidable de una capacidad de 5 litros, idéntico al utilizado en el ejemplo IV, se introducen 2.127 gramos de una solución acuosa de estearato de sodio, correspondiente a la saponificación de 28,360
10 gramos de ácido esteárico por 3,990 gramos de sosa. Se completa la carga del autoclave como en el ejemplo IV, siendo las mismas las cantidades de reactivos introducidos; la reacción de polimerización se desarrolla igualmente a + 35 grados centígrados.

15 Se detiene la polimerización después de 4 horas de marcha; se recuperan después del lavado, escurrido y secado del producto obtenido 1.540 gramos de cloruro de polivinilo perfectamente blanco, lo que corresponde a un rendimiento medio horario de 22 %. El polímero obtenido
20 posee una buena estabilidad térmica, un índice de viscosidad AFNOR de 176.

EJEMPLO VI.-

En un autoclave de acero inoxidable de una capacidad de 5 litros, provisto de un agitador a hélice, se
25 introducen 2.400 gramos de una solución acuosa de estearato de sodio, correspondiente a la saponificación de 19,453 gramos de ácido esteárico por 2,735 gramos de sosa.

Se purga la atmósfera del autoclave con la ayuda de un barrido de argón, que se mantiene durante toda la
30 introducción de reactivos. Después de haber llevado la



DIC. 1967

5 temperatura de la solución a + 35 grados centígrados, se introducen igualmente bajo la corriente de argón; 4,32 gramos de sosa, después 23,20 gramos de una solución ácida de tricloruro de titanio al 15 %, 42,77 gramos de una solución de alcohol polivinílico al 4,20 % y finalmente 9 gramos de peróxido de lauroilo. Se introducen entonces, sucesivamente, 500 gramos de cloruro de vinilo monómero, 200 gramos de propileno y finalmente 500 gramos de cloruro de vinilo.

10 La polimerización se lleva a cabo manteniendo la temperatura a + 35 grados centígrados, bajo agitación a una velocidad de 365 revoluciones por minuto.

15 Se detiene la reacción de polimerización transcurridas 4 horas 45 minutos de marcha, recuperándose después de lavado, escurrido y secado del producto obtenido, 220 gramos de copolímero perfectamente blanco, lo que corresponde a un rendimiento horario medio del 3,9 %.

20 El copolímero obtenido contiene 5,8 % de propileno en las cadenas, y posee una estabilidad térmica comparable a la del homopolímero, unas propiedades mecánicas interesantes, un índice de viscosidad de 66, y un índice de fluidez en caliente muy elevado.

NOTA

Los puntos de propia y nueva invención son:

25 1º.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque consiste en mezclar un compuesto peroxi-orgánico y una sal de
30 titanio de composición $(C_n H_{2n+1} COO)_3 Ti$ con la



característica esencial de que "n" debe ser un número entero comprendido entre 1 y 22, y preferentemente entre 6 y 18.

- 5 2a.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque son realizadas por separado ó conjuntamente las diversas combinaciones.
- 10 3a.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque los monómeros etilénicamente no saturados para copolimerizar con el
- 15 el cloruro de vinilo, son las olefinas y particularmente el propileno.
- 4a.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador
- 20 a base de titanio", caracterizado porque se dispone de compuestos peroxi-orgánicos susceptibles de ser utilizados, fundamentalmente el peróxido de lauroilo, el peróxido de benzoilo, los peroxidicarbonatos, tales como el peroxidicarbonato de isopropilo, el peroxidicarbonato de 2-etilhexilo.
- 25 5a.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque las reacciones
- 30 de polimerización o de copolimerización en suspensión



de las composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo se realizan a temperaturas comprendidas entre - 15 grados centígrados y + 70 grados centígrados, y preferentemente entre + 20 grados centígrados y + 60 grados centígrados.

5
69.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque la velocidad y la cinética de las reacciones de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, son reguladas, a una temperatura determinada, por la concentración total utilizada y por la relación sal de titanio/ compuesto peroxi-orgánico.

10
15
70.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque en los diversos sistemas se llevan a cabo a + 35 grados centígrados, en proporciones del orden de 0,10 al 2 % en peso de compuesto peroxi-orgánico con relación al peso de la composición monómera a polimerizar o copolimerizar, la relación sal de titanio/compuesto peroxi-orgánico, es 1.

20
25
30
81.- "Un procedimiento de polimerización o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo en presencia de un catalizador a base de titanio", caracterizado porque el rendimiento horario medio de las reacciones de polimerización



o de copolimerización en suspensión de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, es a una temperatura dada, una función creciente del número de átomos de carbono de sal de la titanio utilizada.

5 9a.- "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION O DE COPOLIMERIZACION EN SUSPENSION DE COMPOSICIONES MONOMERAS A BASE DE CLORURO DE VINILO EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR A BASE DE TITANIO", según queda descrita y reivindicada en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 13 páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 21 DIC. 1967
PROCE...
PECHINEY - SAINT - GOBAIN