



363322

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 08
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA  
A FAVOR DE PROUITS CHIMIQUES PECHINEY SAINT-GOBAIN,  
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN BOULEVARD  
DU CHATEAU, Nº 67 (FRANCIA),

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION EN MASA DE POLIMEROS  
Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO, A BAJA  
TEMPERATURA".-



La presente invención trata un procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, a baja temperatura.

5 Se sabe bajar las zonas de temperatura de utilización de iniciadores clásicos de polimerización de derivados orgánicos no saturados, por adición de compuestos organometálicos, Así la zona de temperatura de utilización del peróxido de benzoilo, considerando como iniciador de polimerización del cloruro de vinilo, puede bajarse sensiblemente por adición de trietilaluminio. Se ha comprobado sin embargo, que no todos los iniciadores que pueden proporcionar radicales libres, son susceptibles, en presencia de compuestos organometálicos, de iniciar a baja temperatura la polimerización en masa del cloruro de vinilo con porcentajes de transformación industrialmente interesantes. Así los iniciadores que liberan radicales libres, tales como el peroxidicarbonato de diisopropilo o el nitrobisisobutironitrilo, no permiten, en presencia de trietilaluminio polimerizar el cloruro de vinilo en masa, a una temperatura de -15 grados centígrados por ejemplo, con rendimientos interesantes.

10

15

20

La Solicitante ha encontrado que los peróxidos de diacilo halogenados son susceptibles, en presencia de compuestos organoaluminicos, de iniciar la polimerización o la copolimerización en masa del cloruro de vinilo, con porcentajes de transformación industrialmente interesantes, en zonas de temperatura considerablemente rebajadas con relación a su zona usual de utilización. Se sabe que las zonas usuales de utilización de los peróxidos de dia

25

30



5

5

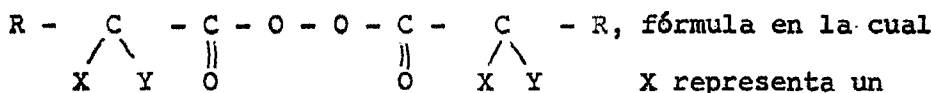
cilo  $\alpha$  halogenados son por ejemplo del orden de 45 grados centígrados para el peróxido de monocloracetilo, del orden de 20 a 35 grados centígrados para el peróxido de  $\alpha$  cloropropionilo, del orden de 10 a 25 grados centígrados para el peróxido de  $\alpha$  clorocaproilo y para el peróxido de  $\alpha$  clorolauroilo, y del orden de -2 a + 12 grados centígrados para el peróxido de  $\alpha$  dicloropropionilo.

10

El procedimiento de preparación de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, objeto de la invención, consiste en polimerizar o copolimerizar en masa, una composición monómera a base de cloruro de vinilo, en ausencia de oxígeno, a una temperatura comprendida entre -100 y + 20 grados centígrados, y preferentemente entre -80 y + 10 grados centígrados, en presencia de un sistema catalítico constituido por:

15

- un peróxido de diacilo  $\alpha$  halogenado de fórmula,



20

X representa un átomo de halógeno tal como el fluor, el cloro, el bromo, o el iodo; Y un átomo de hidrógeno o de halógeno tal como el fluor, el cloro, el bromo o el iodo; R un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado alifático saturado o no saturado, que contenga de 1 a 10 átomos de carbono, que lleve eventualmente uno o varios sustituyentes, especialmente átomos de halógeno, o un radical ciclánico, ciclénico, o eventualmente aromático o heterocíclico, portador o no de uno o varios sustituyentes diversos, en particular de átomos de halógeno;

25

- un compuesto organoaluminico de fórmula  $Al \begin{array}{l} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \\ \diagdown R_3 \end{array}$ ,

30



5 en la cual  $R_1$  representa un radical alcoilo eventualmen  
te ramificado, que contenga de 1 a 12 átomos de carbo-  
no;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, de halógeno tal  
como el fluor, el cloro, el bromo o el iodo o un radi-  
cal alcoilo eventualmente ramificado, que contenga de  
1 a 12 átomos de carbono;  $R_3$  representa un átomo de hi-  
drógeno, de halógeno tal como el fluor, el cloro, el bro-  
mo o el iodo o un radical alcoilo eventualmente ramifi-  
cado, que contenga de 1 a 12 átomos de carbono.

10 Entre los peróxidos de diacilo  $\alpha$  halogenados que  
pueden utilizarse en el sistema catalítico antes defini-  
do, se pueden citar: el peróxido de monocloracetilo, el  
peróxido de  $\alpha$  clorolauroilo, así como los peróxidos  $\alpha$  ha-  
logenados utilizados para realizar el procedimiento de  
15 perfeccionamiento de la preparación en masa de polímeros  
y de copolímeros a base de cloruro de vinilo, objeto de  
la patente francesa número 1.483.018, depositada el 22 de  
abril de 1.966 a nombre de la Solicitante; entre los pe-  
róxidos  $\alpha$  halogenados, anteriormente utilizados para rea-  
lizar el procedimiento objeto de la patente francesa núme-  
20 ro 1.483.018, que pueden utilizarse favorablemente en el  
sistema catalítico antes definido, se pueden citar: el  
peróxido de  $\alpha\alpha$  dicloropropionilo, el peróxido de  $\alpha$  cloroca-  
proilo.

25 Entre los compuestos organoalumínicos que pueden  
utilizarse en el sistema catalítico antes definido, se  
pueden citar: el trietilaluminio, el tripropilaluminio,  
el triisobutilaluminio, el triisohexilaluminio, el hidruro  
de dietilaluminio, el clorodietilaluminio, el dicloromo-  
30 noetilaluminio, el hidruro de diisobutilaluminio.



Entre los monómeros susceptibles de ser copolimerizados con el cloruro de vinilo, según el procedimiento de la invención, se pueden citar a título de ejemplo no limitativo: el propileno, el etileno, el buteno, el acrilonitrilo, los éteres o ésteres vinílicos como por ejemplo el acetato de vinilo, el cloruro de vinilideno, el estireno, los derivados etilénicos fluoro o fluorocloro sustituidos, tales como el trifluorocloretileno.

Para una buena realización del procedimiento de la invención, se utilizan ventajosamente:

- proporciones de peróxidos halogenados, expresadas en peso de oxígeno activo, del orden de 0,0005 a 0,2 por ciento y de preferencia del orden de 0,001 a 0,1 por ciento, con relación a la composición monómera;
- proporciones de compuestos organoaluminicos, expresadas en miliátomos-gramo de aluminio, del orden de 0,001 a 50, y de preferencia del orden de 0,02 a 15, por miliátomos-gramo de oxígeno activo.

La Solicitante ha comprobado además, que los mejores rendimientos horarios medios de las operaciones de polimerización, o de copolimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo efectuadas según el procedimiento de la invención, se obtienen para un cierto valor de la relación; miliátomos de aluminio del compuesto organoaluminico/miliátomos de oxígeno activo del peróxido halogenado, siendo el valor de dicha relación, función de la temperatura de polimerización.

Así el rendimiento horario medio de una operación de polimerización del cloruro de vinilo en masa a -40 grados centígrados, en presencia del sistema trietilaluminio-peróxido

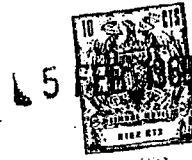


xido de monocloracetilo, es máximo cuando el valor de la  
relación antes definida es 4; el rendimiento horario me-  
dio de una operación análoga efectuada a -20 grados cen-  
tígrados, en presencia del mismo sistema catalítico es  
5 máxima cuando el valor de dicha relación es 4/3.

El sistema catalítico, antes definido, puede uti-  
lizarse para realizar las diversas técnicas de polime-  
rización en masa de composiciones monómeras a base de  
cloruro de vinilo, y en particular las técnicas descri-  
10 tas en las patentes francesas; número 1.079.772, deposi-  
tada el 29 de julio de 1.952, en España con el número  
287.181; número 1.257.780, depositada el 26 de febrero  
de 1.960, en España con el número 289.559; número 1.357.736,  
depositada el 26 febrero 1.963; número 1.382.072, depo-  
15 sitada el 1 de marzo de 1.963, en España con el número  
297.059; número 1.436.744, y número 1.450.464, deposita-  
das el 17 marzo de 1.965, en España con los números 324.336  
y 324.337 respectivamente.

La presente invención tiene igualmente por objeto  
20 el procedimiento de fabricación de los polímeros y copo-  
limeros a base de cloruro de vinilo, obtenidos por prepa-  
ración en masa, en presencia del sistema catalítico antes  
definido. Gracias a la utilización del procedimiento de  
la invención, se obtienen polímeros y copolímeros a base  
25 de cloruro de vinilo, que poseen una buena estabilidad tér-  
mica, así como una temperatura de flexión y de reblande-  
cimiento elevada.

Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo  
y no pueden considerarse como un límite del dominio y al-  
30 cance de la invención.



EJEMPLO 1

5 Sé introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en un autoclave de 1 litro, de vidrio y acero inoxidable, provisto de un agitador magnético de áncora y de una doble envoltura por la que circula un líquido refrigerante. Después de la desgasifi-  
10 cación de 50 gramos de cloruro de vinilo, se enfria el monómero hasta una temperatura de -20 grados centígrados, en atmósfera de nitrógeno muy puro, que contenga menos de 5 partes por millón en volumen de oxígeno, y menos de 10 partes por millón en volumen de agua.

Se introducen entonces en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica:

15 - 5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 2,66 gramos de una solución en ftalato de dimetilo, de peróxido de monocloracetilo, en una proporción de 3 gramos de oxígeno activo por 100 gramos de solución;

- después 1,71 gramos de trietilaluminio, que corresponden a 15 miliátomos-gramo de aluminio.

20 La operación de polimerización se detiene al cabo de 2 horas 12 minutos, cuando el porcentaje de transformación alcanza el 20 por ciento; el tipo de autoclave utilizado no permite proseguir la operación de polimerización más adelanté, debido al bloqueo del agitador.

25 Se recuperaran así 100 gramos de resina; el porcentaje de transformación medio horario es del 9,2 por ciento.

EJEMPLO 2

30 Se realiza la operación del ejemplo 1, a una temperatura de -15 grados centígrados, en lugar de a -20 grados centígrados, y reemplazando el sistema trietilaluminio-



-peróxido de monocloracetilo por el sistema catalítico  
constituido por:

- 1,71 gramos de trietilaluminio que corresponden  
a 15 miliátomos-gramo de aluminio;

5 - 3 gramos de peróxidicarbonato de isopropilo,  
que corresponden a 5 miliequivalentes-gramo.

La operación de polimerización se detiene al cabo  
de 6 horas; se recuperan 3 gramos de resina, lo que corres-  
ponde a un rendimiento horario medio del 0,1 por ciento.

10 EJEMPLO 3

Se realiza la operación del ejemplo 1, a una tempe-  
ratura de -15 grados centígrados en lugar de a -20 grados  
centígrados y reemplazando el sistema trietilaluminio-peró-  
xido de monocloracetilo por el sistema catalítico consti-  
tuido por:

15 - 1,71 gramos de trietilaluminio, lo que correspon-  
de a 15 miliátomos-gramo de aluminio;

- 0,825 gramos de nitrodiisobutironitrilo, lo que  
corresponde a 5 miliequivalentes-gramo.

20 La operación de polimerización se detiene al cabo  
de 6 horas; se recuperan 2 gramos de resina, lo que corre-  
ponde a un rendimiento horario medio inferior a 0,1 por  
ciento.

25 Los ejemplos 1 y 2 muestran que el peróxido de mono-  
cloracetilo, utilizable como iniciador de polimerización  
en masa del cloruro de vinilo, en ausencia de compuesto  
organoaluminico, en un dominio de temperatura próximo al  
del peroxidicarbonato de isopropilo, se activa mucho más  
por la presencia de un organoaluminico, a baja temperatu-  
30 ra, que por la del peroxidicarbonato de isopropilo.



EJEMPLO 4

5 Se introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en el autoclave utilizado en el ejemplo 1. Después de la desgasificación de 50 gra-  
mos de cloruro de vinilo, y enfriamiento del monómero en atmósfera de nitrógeno hasta -20 grados centígrados, se introducen en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica:

- 10 - 5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 2,66 gramos de la solución de peróxido de monocloracetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1;  
- después 2,97 gramos de triisobutilaluminio, que corresponden a 15 miliátomos-gramo de aluminio.

15 La operación de polimerización se detiene al cabo de 2 horas 36 minutos, cuando el porcentaje de transformación alcanza el 20 por ciento; se recuperan así 100 gramos de resina; el porcentaje de transformación horaria medio es del 7,7 por ciento.

EJEMPLO 5

20 Se introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en el autoclave utilizado en el ejemplo 1. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo y enfriamiento del monómero en atmósfera de nitrógeno hasta 0 grados centígrados, se introducen en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica:

- 25 - 1,65 miliátomos-gramo de oxígeno activo bajo forma de 0,88 gramos de la solución de peróxido de monocloracetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1,  
- después 0,57 gramos de trietilaluminio, que corresponden a 5 miliátomos-gramo de aluminio.
- 30



La operación se detiene al cabo de 1 hora y 9 minutos, cuando el porcentaje de transformación alcanza el 20 por ciento; recuperándose así 100 gramos de resina; el porcentaje de transformación horario es de 17,6 por ciento.

5

EJEMPLO 6

Se efectúa la operación de polimerización realizada en el ejemplo 5, a una temperatura de -40 grados centígrados en lugar de a 0 grados centígrados.

10

La operación se detiene al cabo de 6 horas; se recuperan así 18 gramos de resina; el porcentaje de transformación medio horario es de 0,6 por ciento.

EJEMPLO 7

15

Se introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en el autoclave utilizado en el ejemplo 1. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo y enfriamiento del monómero en atmósfera de nitrógeno hasta -80 grados centígrados, se introducen en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica:

20

- 12,5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 6,66 gramos de la solución de peróxido de monocloracetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1.

- después 5,70 gramos de trietilaluminio, que corresponden a 50 miliátomos-gramo de aluminio.

25

La operación se detiene al cabo de 6 horas; se recuperan así 3 gramos de resina; el porcentaje de transformación medio horario es de 0,1 por ciento.

EJEMPLO 8

30

Se efectúa la operación de polimerización realizada en el ejemplo 1, a una temperatura de -40 grados centígrados, en lugar de a -20 grados centígrados.



La operación se detiene al cabo de 6 horas; se recuperaran así 33 gramos de resina; el porcentaje de transformación medio horario es de 1,1 por ciento.

EJEMPLO 9

5 Se efectúa la operación de polimerización realizada en el ejemplo 8, sin cuidarse de operar en ausencia de oxígeno.

Se comprueba que la presencia de 7,5 miliequivalentes-gramo de oxígeno gaseoso, hace descender el porcentaje medio de transformación horaria a 0,1 por ciento, siendo 3-gramos el peso de resina recuperada al cabo de 6 horas de polimerización.

EJEMPLOS 10 a 19

15 Estos ejemplos tienen por objeto mostrar que los mejores rendimientos horarios medios de las operaciones de polimerización del cloruro de vinilo, efectuadas a -20 grados centígrados en presencia del sistema trietilaluminio-peróxido de monocloracetilo, se obtienen cuando la relación miliátomos-gramo de oxígeno activo/miliátomos-gramo de aluminio,  $O^*/Al$ , abreviadamente, es de 3/4.

20 Del mismo modo que en el ejemplo 1, se utilizan y sufren las operaciones de polimerización en un autoclave de 1 litro, 500 gramos de cloruro de vinilo. Estas operaciones se detienen al cabo de 6 horas, o bien cuando el 25 20 por ciento del cloruro de vinilo utilizado se haya polimerizado.

El cuadro 1, se reúne los resultados obtenidos por utilización del sistema catalítico antes citado, según valores crecientes de la relación  $O^*/Al$ .

30

CUADRO 1



Ejemplo	Miliátomos-gramos de Al.	Miliátomos-Gramos de O*	Relación O*/Al	Rendimiento horario medio
10	7,5	0,9375	1/8	0,1
11	3,75	0,9375	1/4	2,75
12	7,5	1,875	1/4	5,33
13	15	3,75	1/4	6,82
14	7,5	2,343	5/16	6,58
15	7,5	2,8125	3/8	6,93
16	7,5	3,75	1/2	7,50
17	7,5	5,625	3/4	8
18	7,5	7,5	1	7,54
19	7,5	15	2	4,29

Una medida de la temperatura de reblandecimiento

Vicat efectuada sobre una muestra de la resina obtenida en el ejemplo 16 por ejemplo, después de lavada y oreada, muestra que el punto Vicat es del orden de 95 grados centígrados.

Una medida de la viscosidad intrínseca de esta misma muestra, en la ciclohexanona a 70 grados centígrados, indica una viscosidad intrínseca de 216 ml/g.

EJEMPLOS 20 a 24

Estos ejemplos tienen por objeto mostrar que los mejores rendimientos horarios medios de las operaciones de polimerización del cloruro de vinilo a -40 grados centígrados en presencia del sistema trietilaluminio-peróxido de monocloracetilo se obtienen cuando la relación O\*/Al vale 1/4.

Estas operaciones se realizan también en un autoclave de 1 litro a partir de 500 gramos de cloruro de vinilo, y se detienen al cabo de 6 horas, o bien cuando el 20 por ciento del cloruro de vinilo utilizado se haya polimerizado.

Los resultados obtenidos están resumidos en el cuadro 2.



CUADRO 2

Ejemplo	Miliátomos-gramos de Al.	Miliátomos-gramos de O*	Relación O*/Al	Rendimiento horario medio
20	50	4,167	1/12	< 0,1
21	50	8,334	1/6	2,6
22	30	7,5	1/4	2,78
23	50	12,5	1/4	4,3
24	50	16,66	1/3	2,7

EJEMPLO 25

Se introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en el autoclave utilizado en el ejemplo 1. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo y enfriamiento del monómero en atmósfera de nitrógeno, hasta -40 grados centígrados, se introducen en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica:

- 16,65 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 8,86 gramos de la solución de peróxido de monocloracetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1.

- después 9,9 gramos de triisobutilaluminio, que corresponden a 50 miliátomos-gramo de aluminio.

Se detiene la operación al cabo de 6 horas; se recuperan así 94 gramos de resina; siendo el porcentaje de transformación horaria, 3,1 por ciento.

EJEMPLO 26

Se efectúa la operación de polimerización realizada en el ejemplo 13, reemplazando el sistema triisobutilaluminio-peróxido de monocloracetilo, por el sistema



catalítico constituido por:

- 9,9 gramos de triisobutilaluminio, que corres  
ponden a 50 miliátomos-gramo de aluminio.

5           - 16,65 miliátomos-gramo de oxígeno activo en for  
ma de 20,46 gramos de una solución en el hexano, de peró  
xido de clorocaproilo, de una concentración de 1,3 gramos  
de oxígeno activo por 100 gramos de solución.

Se detiene la operación al cabo de 6 horas; recu  
perándose así 31 gramos de resina; el porcentaje de trans  
10 formación horario medio es de 1,0 por ciento.

EJEMPLO 27

Se efectúa la operación de polimerización realiza  
da en el ejemplo 13, reemplazando el sistema triisobutila  
luminio-peróxido de monocloracetilo por el sistema catalí  
15 tico constituido por:

- 9,9 gramos de triisobutilaluminio, lo que corres  
ponde a 50 miliátomos-gramo de aluminio,

20           - 16,65 miliátomos-gramo de oxígeno activo bajo  
forma de 20,46 gramos de una solución en hexano, de peró  
xido de clorolauroilo, de una concentración de 1,3 gramos  
de oxígeno activo en 100 gramos de solución.

Se detiene la operación al cabo de 6 horas; se recu  
peran así 25 gramos de resina; el porcentaje de transfor  
mación horario medio es de 0,8 por ciento.

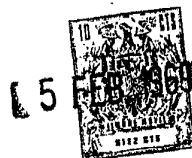
25

EJEMPLO 28

Se efectúa la operación de polimerización realizada  
en el ejemplo 13, reemplazando el sistema triisobutilalumi  
nio-peróxido de monocloracetilo por el sistema catalítico  
constituido por:

30

- 9,9 gramos de triisobutilaluminio, lo que corres



ponde a 50 miliátomos-gramo de aluminio.

- 16,65 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 20,46 gramos de una solución en hexano, de peróxido de ~~di~~dicloropropionilo, de una concentración de 1,3  
5 gramos de oxígeno activo en 100 gramos de solución.

Se detiene la operación al cabo de 6 horas; se recuperan así 38 gramos de resina; el porcentaje de transformación horario es de 1,3 por ciento.

EJEMPLO 29

10 Se introducen a 20 grados centígrados, 3 kilogramos de cloruro de vinilo líquido en un autoclave de 10 litros de acero inoxidable provisto de un agitador de ancla y de una doble envolvente por la que circula un líquido refrigerante. Después de la desgasificación de 100  
15 gramos de cloruro de vinilo, se enfría el monómero hasta -40 grados centígrados; después se introducen:

- 43,5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, en forma de 23,2 gramos de la solución de peróxido de monocloroacetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1,

20 - después 19,8 gramos de trietilaluminio, que corresponden a 174 miliátomos-gramo de aluminio.

Después de 7 horas de polimerización, se recuperarán 764 gramos de resina; siendo el porcentaje de transformación horario medio de 3,8 por ciento. Una medida de la temperatura de reblandecimiento Vicat efectuada sobre una muestra  
25 de la resina obtenida, después de lavada y oreada, muestra que el punto Vicat es de 98 grados centígrados.

EJEMPLO 30

Se introducen en el autoclave de 1 litro descrito  
30 en el ejemplo 1, 500 gramos de cloruro de vinilo a -15 gra



dos centígrados. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo, se enfría el autoclave a -20 grados centígrados, introduciéndose a continuación 50 gramos de acetato de vinilo, lo que corresponde a una relación ponderal, cloruro de vinilo/acetato de vinilo de 90/10.

Se introducen entonces en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica:

- 12,5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 6,66 gramos de la solución de peróxido de monocloracetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1,

- después 1,425 gramos de trietilaluminio, que corresponden a 12,5 miliátomos-gramo de aluminio.

Después de 6 horas de copolimerización, se recuperan 105 gramos de resina, que corresponde a un rendimiento horario medio, de 3,5 por ciento.

Se comprueba que el copolímero obtenido contiene 96,5 por ciento en peso de cloruro de vinilo y 3,5 por ciento en peso de acetato de vinilo.

Una medida de la temperatura de reblandecimiento Vicat efectuada sobre una muestra del copolímero obtenido, después de lavado y oreado, muestra que este copolímero tiene un punto Vicat de 92 grados centígrados.

La viscosidad intrínseca de este copolímero, a 70 grados centígrados en la ciclohexanona es de 272 ml/g.

Se advierte que el punto Vicat de este copolímero es superior al de los copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo clásicos.

#### EJEMPLO 31

Se introduce en el autoclave de 1 litro descrito



en el ejemplo 1; 500 gramos de cloruro de vinilo a -15 grados centígrados. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo, se enfría el autoclave a -20 grados centígrados, después se introducen 50 gramos de propileno, lo que corresponde a una relación ponderal, cloruro de vinilo/propileno, del 90/10.

Se introducen entonces en el autoclave mediante una jeringa hipodérmica

- 12,5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, en forma de 6,66 gramos de la solución de peróxido de monocloracetilo, cuya concentración se indicó en el ejemplo 1,

- después 1,425 gramos de trietilaluminio, que corresponden a 12,5 miliátomos-gramo de aluminio.

Después de 6 horas de copolimerización, se recuperan 80,7 gramos de resina, que corresponden a un rendimiento horario medio de 2,69 por ciento.

Se comprueba que el copolímero obtenido contiene 91,5 por ciento en peso de cloruro de vinilo y 8,5 por ciento en peso de propileno.

Una medida de la temperatura de reblandecimiento Vicat efectuada sobre una muestra del copolímero obtenido, después de lavado y oreado, muestra que este copolímero tiene un punto Vicat de 86 grados centígrados.

La viscosidad intrínseca de este copolímero, a 70 grados centígrados, en la ciclohexanona es de 131 ml/g.

Se observa que el copolímero obtenido contiene un porcentaje elevado de propileno en la cadena.

, EJEMPLO 32

Se echan en un tubo de vidrio, a -20 grados centí



grados, bajo nitrógeno, 10 gramos o bien, 86 milimoles de trifluorocloretileno y 10 gramos, o sea 160 milimoles de cloruro de vinilo.

Se introducen entonces:

5 - 0,5 miliátomos-gramos de oxígeno activo, en forma de 266 miligramos de la solución de peróxido de monocloracetilo cuya concentración se indicó en el ejemplo 1.

- Después 228 miligramos de trietilaluminio, que corresponden a 2 miliátomos-gramo de aluminio.

10 Después de 4 horas 30 minutos de copolimerización se vierte el contenido del tubo en 10 gramos de metanol oreándose luego el copolímero formado; se obtienen así 4,9 gramos de producto seco cuya viscosidad intrínseca a 70 grados centígrados en la ciclohexanona es de 82,5 ml/g.

15 El análisis elemental cuantitativo muestra que el copolímero obtenido contiene 12,45 por ciento de su peso de fluor, lo que corresponde a 15,45 moles de trifluorocloretileno transformado por 100 moles de monómero.

#### EJEMPLO 33

20 Sé introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en el autoclave utilizado en el ejemplo 1. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo, y enfriamiento del monómero en nitrógeno hasta -40 grados centígrados, se introducen en el autodave  
25 mediante una jeringa hipodérmica:

- 12,5 miliátomos-gramo de oxígeno activo, en forma de 6,66 gramos de solución de peróxido de monocloracetilo cuya concentración se indicó en el ejemplo 1.

30 - Después 50 miliátomos-gramo de aluminio bajo forma de hidruro de diisobutilaluminio.

La operación de polimerización se detiene al cabo



de 5 horas; se recuperarán así 18 gramos de resina, lo que corresponde a un porcentaje de transformación horaria medio de 0,72 por ciento.

EJEMPLO 34

5           Se realiza la operación del ejemplo 33 reemplazando los 50 miliátomos-gramo de aluminio utilizados bajo forma de hidruro de diisobutilaluminio por:

10           - 50 miliátomos-gramo de aluminio en forma de una mezcla mol a mol de hidruro de dietilaluminio y de trietilaluminio.

La operación de polimerización se detiene al cabo de 2 horas; recuperándose así 11 gramos de resina, lo que corresponde a un porcentaje de transformación horario medio de 1,1 por ciento.

15           EJEMPLO 35

Se realiza la operación del ejemplo 33 reemplazando los 50 miliátomos-gramo de aluminio utilizados bajo forma de hidruro de diisobutilaluminio por:

20           - 50 miliátomos-gramo de aluminio bajo forma de dietilcloraluminio.

La operación de polimerización se detiene al cabo de 2 horas y 10 minutos; se recuperán así 12 gramos de resina, lo que corresponde a un porcentaje de transformación horario medio de 1,1 por ciento.

25           EJEMPLO 36

30           Se introducen a 20 grados centígrados, 550 gramos de cloruro de vinilo líquido en el autoclave utilizado en el ejemplo 1. Después de la desgasificación de 50 gramos de cloruro de vinilo, y enfriamiento del monómero en nitrógeno hasta -15 grados centígrados, se introducen en el autoclave:



- 2 miliátomos-gramo de oxígeno activo, bajo forma de 1,06 gramos de solución de peróxido de monocloracetilo cuya concentración se indicó en el ejemplo 1.

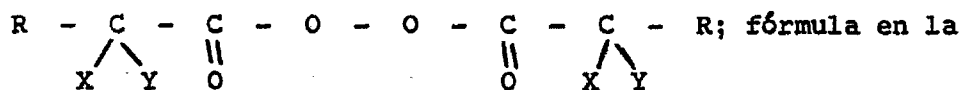
5 Después 8 miliátomos-gramo de aluminio bajo forma de dietilcloraluminio.

Se detiene la operación de polimerización al cabo de 3 horas y 45 minutos; recuperándose así 29 gramos de resina, lo que corresponde a un rendimiento horario medio de 1,54 por ciento.

10 NOTA

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

15 1a.- "Procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, a baja temperatura", caracterizado porque consiste en polimerizar o copolimerizar, en masa, una composición monómera a base de cloruro de vinilo, en ausencia de oxígeno, a una temperatura comprendida entre -100 grados centígrados y +20 grados centígrados, y preferentemente entre -80 grados centígrados y +10 grados centígrados, en presencia de un sistema catalítico constituido por un peróxido de diacilo halogenado de fórmula



25 cuál X representa un átomo de halógeno tal como el fluor, el cloro, el bromo o el iodo; Y un átomo de hidrógeno o de halógeno tal como el fluor, el cloro, el bromo o el iodo; R un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado alifático saturado o no, que contenga de 1 a 10 átomos  
30 de carbono, eventualmente portador de uno o varios susti



tuyentes diversos, en particular de átomos de halógeno, o un radical ciclánico, ciclénico, o eventualmente aromá tico o heterocíclico, portador o no de uno o varios sus- tituyentes diversos, particularmente de átomos de halógeno:

5

Un compuesto organoaluminico de fórmula  $Al \begin{matrix} \swarrow R_1 \\ \leftarrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{matrix}$  ; fórmula en la cual  $R_1$  representa un radical alcoilo even- tualmente ramificado, que contenga de 1 a 12 átomos de carbono;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, de halóge- no tal como el fluor, el cloro, el bromo o el iodo, o un radical alcoilo eventualmente ramificado que contenga de 1 a 12 átomos de cárbono;  $R_3$  representa un átomo de hidrógeno, de halógeno tal como el fluor, el cloro, el bromo, o el iodo, o un radical alcoilo eventualme<sup>ra</sup> ramificado que contenga de 1 a 12 átomos de carbono.

10

15

2a.- "Procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, a baja

20

temperatura", según reivindicación 1a, caracterizado por las características siguientes, tomadas bien por se- parado o en cualesquiera combinación; los peróxidos de diacilo ~~o~~ halogenados susceptibles de ser utilizados en el sistema catalítico, son en particular; el peróxido de monocloracetilo, el peróxido de ~~o~~ clorolauroilo, el pe- róxido de ~~o~~ dicloropropionilo, el peróxido de ~~o~~ cloroca- proilo; los compuestos organoaluminicos susceptibles de ser utilizados en el sistema catalítico son en particular: el trietilaluminio, el tripropilaluminio, el triisobutila- luminio, el triisohexilaluminio, el hidruro de dietilalu- minio, el clorodietilaluminio, el dicloromonoetilaluminio, el hidruro de diisobutilaluminio; los peróxidos de diaci- lo ~~o~~ halogenados son utilizados en proporciones, expresadas

25

30



en oxígeno activo, del orden de 0,0005 a 0,2 por ciento, y preferentemente del orden de 0,001 a 0,1 por ciento en peso con relación al peso de la composición monómera; los compuestos organoaluminicos son utilizados en proporciones, expresadas en miliátomos-gramo de aluminio, por miliátomos-gramo de oxígeno activo, del orden de 0,001 a 50, y preferentemente del orden de 0,02 a 15; la relación de los átomos de oxígeno activo del peróxido halogenado a los átomos de aluminio del compuesto organoaluminico en el sistema catalítico es de preferencia próxima a 3/4, cuando los polímeros o copolímeros a base de cloruro de vinilo se preparan a -20 grados centígrados en presencia del sistema trietilaluminio-peróxido de monocloracetilo; la relación de los átomos de oxígeno activo del peróxido halogenado a los átomos de aluminio del compuesto organoaluminico en el sistema catalítico es de preferencia próxima a 1/4, cuando los polímeros o copolímeros a base de cloruro de vinilo se preparan a -40 grados centígrados en presencia del sistema trietilaluminio-peróxido de monocloracetilo; los comonómeros susceptibles de ser copolimerizados con el cloruro de vinilo son particularmente el propileno, el etileno, el buteno, el acrilonitrilo, el acetato de vinilo, el cloruro de vinilideno, el estireno, el trifluorocloretileno.

25 3a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION EN MASA DE POLIMEROS



Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO, A BAJA  
TEMPERATURA"; según queda descrito y reivindicado en  
la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan  
de 23 páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 5 FEB. 1969

PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

A handwritten signature in black ink, appearing to be "M. Pechiney" or similar, written over the printed name.