

4 1 8 2 2 5



P.- 55.206

Case No.: 5225 File No.:
F-5225-Ch
Division: Chemical

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	C08F
-----------	------

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de PPG INDUSTRIES, INC.

entidad norteamericana

establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensil-
vania 15222, Estados Unidos de América

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL PROCEDIMIEN
TO DE POLIMERIZAR MATERIALES ETILENICAMENTE INSATURADOS"
(Clase Internacional C08f)

6.10.73.



DESCRIPCION DE LA INVENCIÓN

La polimerización de materiales etilénica-
mente insaturados susceptibles de polimerización por ra-
dicales libres, por ejemplo, monómeros insaturados de
5 tipo vinílico, tales como cloruro de vinilo, con peróxi-
dos orgánicos está bien registrada en la bibliografía y
ha encontrado aplicación comercial extensa. Entre los
peróxidos orgánicos sugeridos para usar como iniciadores
para tales materiales monómeros se encuentran los peró-
10 xidos de diacilo, tales como peróxido de dilauroílo, pe-
róxido de dibenzoílo, peróxido de diisobutirilo: peroxi-
dicarbonatos de dialcoholo, tales como peroxidicarbona-
to de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo,
peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato
15 de dicitclohexilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo
y peroxidicarbonato de di-4-terc-butilciclohexilo; y
ésteres peroxídicos de butilo terciario, tales como
perpivalato de butilo terciario y perneodecanoato de
butilo terciario.

20 Los peróxidos orgánicos que pueden adqui-
rirse comercialmente, aun cuando utilizados extensamen-
te como iniciadores de polimerización, tienen utilidad
limitada debido a que su grado de descomposición a una
temperatura particular es fijo y también debido a que
25 la temperatura a que se lleva a cabo la polimerización

6.10.73.



del monómero afecta a las propiedades del polímero producido. Así pues, para obtener resultados óptimos, el grado de descomposición del iniciador a la temperatura de polimerización, debe ser tal que la polimerización pueda llevarse a cabo a un grado útil. Por consiguiente, la industria de la polimerización prefiere, en muchos casos, usar iniciadores que tienen reactividad importante a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo inferiores a 50°C, de modo que puedan conseguirse grados de polimerización altos a tales temperaturas. Es axiomático, como es lógico, que los peróxidos orgánicos son compuestos inestables y que su inestabilidad aumenta con su reactividad. Los peróxidos orgánicos muy reactivos tienen la desventaja de que se descomponen, a menudo rápidamente, a temperatura ambiente. Así pues los riesgos inherentes al uso de tales peróxidos son grandes.

A temperaturas por encima de la temperatura ambiente, los peróxidos orgánicos son con frecuencia explosivos. Muchos peróxidos orgánicos tienen la desventaja de ser muy sensibles al choque. Es sabido, por ejemplo, que el peróxido de diacetilo, peróxido de di-propionilo y el peróxido de diisobutirilo se descomponen explosivamente por calentamiento. Los compuestos mencionados son también muy sensibles al choque, lo que

6.10.73.



cuenta para su disponibilidad en forma flegmatizada. El peróxido de dipivaloílo no se encuentra en uso en el co mercio, a pesar de su alta reactividad, probablemente de bido a su gran inestabilidad.

5 La reactividad de los peróxidos de diaci-
lo depende, en parte, de la naturaleza de los grupos hi
drocarbonados unidos a los átomos de carbono carboníli-
cos.

10 Por ejemplo, el peróxido de lauroílo ac-
túa con relativa lentitud a temperaturas bajas. Por tan
to, con objeto de obtener tiempos cortos de la reacción
de polimerización usando peróxido de lauroílo, se re-
quieren cantidades grandes de tal iniciador o debe
aumentarse la temperatura de polimerización. Ambas al-
15 ternativas mencionadas son con frecuencia indeseables
ya que el uso de concentraciones de iniciador más altas
afecta a la estabilidad térmica del polímero producido,
es decir, la capacidad del polímero para soportar tem-
peraturas elevadas sin descoloración; al mismo tiempo
20 el uso de temperaturas de polimerización más altas oca
siona una reducción en el peso molecular del polímero
producido con el efecto consiguiente sobre las propieda
des físicas del polímero.

25 Los peróxidos de diacilo más reactivos,
tales como el peróxido de diisobutirilo, si bien actúan
6.10.73.



más rápidamente a temperaturas relativamente bajas, son, como consecuencia, más peligrosos de sintetizar, transportar y usar. Con frecuencia, se necesitan medios de refrigeración para su transporte y almacenamiento. Además, los peróxidos de diacilo, más reactivos, tienden también a agotarse pronto a las temperaturas de polimerización convencionales actualmente usadas, es decir, se descomponen completamente antes de que la reacción de polimerización haya tenido lugar hasta un tanto por ciento elevado de conversión de monómero en polímero. El uso de cantidades mayores de iniciador más reactivo superará el agotamiento prematuro; sin embargo, tal solución no es deseable por la razón de que la reacción de polimerización se hace demasiado rápida y la cantidad de calor generado en el reactor no puede ser disipada adecuadamente. El resultado puede ser una reacción de polimerización fuera de control, que tiene lugar a temperaturas más elevadas que las deseadas con el efecto consiguiente sobre las propiedades físicas del polímero ocasionadas por la reducción del peso molecular.

Se ha encontrado que los peroxidicarbonatos de dialcohol, tales como el peroxidicarbonato de diisopropilo, son los más adecuados para usar como iniciadores para la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo, a las

25
6.10.73.



temperaturas de polimerización usadas convencionalmente, es decir, de 45 a 80°C. Aun cuando los peroxidicarbonatos proporcionan en general velocidades de polimerización satisfactorias, es deseable una reducción todavía mayor en el tiempo del ciclo de polimerización.

La mayor parte de los peróxidos de diacilo en uso comercial en la actualidad, sufren descomposición en grado apreciable a temperaturas comprendidas entre 50°C y 100°C. Los iniciadores económicamente útiles y seguros para polimerizaciones por radicales libres a temperaturas inferiores a 50°C son todavía escasos, y hay una necesidad apremiante de ellos, ya que los productos polímeros obtenidos a tales temperaturas tienen propiedades diferentes a los polímeros obtenidos a temperaturas superiores a 50°C y debido a que su uso en combinación con los iniciadores comerciales convencionales daría como resultado una producción aumentada en los medios existentes.

Se ha descubierto ahora que los peligros y problemas asociados con el uso de los iniciadores de radicales libres más reactivos, es decir, iniciadores capaces de producir concentraciones adecuadas de especies de radicales libres para iniciar y propagar polimerizaciones a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 50°C), pueden ser eliminados mediante el uso de

25
6.10.73.



un nuevo método para proporcionar un sistema de iniciación en un medio de polimerización útil para la polimerización de materiales etilénicamente insaturados.

Conforme al presente método se introducen por separado en el medio de polimerización, un anhídrido de ácido y peróxido de hidrógeno. La presencia combinada del anhídrido de ácido y del peróxido de hidrógeno mencionados, efectúa la polimerización del material etilénicamente insaturado cargado al recipiente de polimerización. Se ha encontrado además que el sistema anhídrido de ácido-peróxido de hidrógeno antes mencionado puede ser usado ventajosamente en combinación con un iniciador del tipo de radicales libres, orgánico, adicional, tal como el peróxido de lauroilo, un peroxidicarbonato de dialcoholo o azobisisobutironitrilo, proporcionando una polimerización suave y continua, con tiempos del ciclo de polimerización más cortos que cuando tal iniciador de radicales libres, orgánico, adicional, se usa solo. Este uso de tal combinación de iniciadores da por resultado una capacidad aumentada de los recipientes de polimerización, por ejemplo, de 10 a 20 por ciento o más, según sea la naturaleza del procedimiento de polimerización, sin la inversión de capital correspondiente en equipo de polimerización.

6.10.73.



DESCRIPCION DETALLADA

Este procedimiento aquí descrito es aplicable a la polimerización de materiales etilénicamente insaturados, es decir, materiales que contienen un enlace etilénico (-CH = CH -) o vinílico (CH₂=C <) que son susceptibles de polimerización por radicales libres. Ejemplos de tales compuestos incluyen: olefinas sustituidas con arilo, tales como estireno, alfa-clorcestireno y semejantes; ácidos acrílicos y acrílicos sustituidos en alfa, por ejemplo, ácido metacrílico, ésteres alcohólicos de C₁-C₄, nitrilos y amidas de tales ácidos, tales como acrilonitrilo, alfa-metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilamida, acrilamida y semejantes; ésteres vinílicos, éteres, cetonas, y compuestos heterocíclicos vinílicos y vinilidénicos halogenados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, bromuro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, 1,1-clorofluoroetileno, tetrafluoroetileno, 1,1-difluoro-2,2-dicloroetileno, perfluoropropileno, 3,3,3-trifluoropropileno, 3,3,3-tricloropropileno y 2-cloropropileno y semejantes; y poliésteres insaturados, en particular poliésteres insaturados dispersables en agua que tienen un número de ácido elevado.

6.10.73.



Los poliésteres insaturados se preparan típicamente mediante la reacción de ácidos dibásicos o anhídridos y alcoholes polivalentes, uno de los cuales es insaturado. En general, el ácido o anhídrido reaccio-
5 nante es insaturado. Ejemplos comunes de los mismos incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. Con frecuencia, se usan ácidos o an-
dridos saturados además del ácido insaturado. Ejemplos de los mismos incluyen ácido y anhídrido cloréndico,
10 ácido y anhídrido succínico, ácido sebácico, ácido y anhídrido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftáli-
co y ácido adípico.

Los alcoholes polivalentes son típicamen-
te, divalentes, pero pueden contener tres o más hidrox*u*-
15 los. Ejemplos de alcoholes saturados incluyen etilengli-
col, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, tetraetilenglicol, butilenglicol, di-
propilenglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetilol-
20 propano, pentaeritrita, sorbita y otros. De los alcoho-
les insaturados el más común es el alcohol alílico.

La preparación de poliésteres insaturados es bien conocida. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 3.390.135. Haciendo reaccionar adicionalmente el poliéster insaturado con un monómero de tipo vinílico, tal como acetato de vinilo, estireno y metacrilato de
25
6.10.73.



metilo, se forman resinas tridimensionales, reticula-
das. La copolimerización del poliéster insaturado con
el monómero vinílico para formar resinas poliéster insa-
turadas, es iniciada por radicales libres, ya que la
5 reacción es esencialmente una polimerización de tipo
vinílico. El procedimiento presente es aplicable, por
tanto, a la preparación de resinas poliéster insatura-
das. Así pues, el procedimiento presente proporciona
una fuente útil y segura de radicales libres a la in-
10 dustria de los polímeros.

El procedimiento presente es aplicable
en particular a la polimerización de cloruro de vinilo,
así como también a la copolimerización de mezclas de
dos o más de los materiales monómeros antes menciona-
15 dos, por ejemplo la polimerización de cloruro de vini-
lo con otros monómeros copolimerizables, tales como
bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de
vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y se-
mejantes. Cuando se copolimeriza cloruro de vinilo con
20 otro u otros monómeros copolimerizables con él, el clo-
ruro de vinilo se usa, en general, en cantidades supe-
riores a 50 moles por ciento, por ejemplo, de 75 a 95
moles por ciento de cloruro de vinilo y de 5 a 25 mo-
les por ciento de uno o más del otro u otros monómeros
25 copolimerizables insaturados. El tipo de productos polí-

6.10.73.



meros considerados en esta Memoria incluye copolímeros injertados, al azar, alternativos, y de bloques. La naturaleza exacta del producto polímero es más una función del procedimiento de polimerización que del iniciador usado en particular.

El tipo de polímero producido mediante la polimerización o copolimerización de los materiales polimerizables antes citados, por ejemplo, monómeros tales como cloruro de vinilo, dependen en gran parte de la temperatura a que se lleva a cabo la polimerización. Por ejemplo, se preparan poli(cloruros de vinilo) que tienen propiedades útiles para la mayor parte de las aplicaciones comerciales a temperaturas de polimerización comprendidas entre 40 - 65°C.

Se ha encontrado que iniciadores de peroxidicarbonato de dialcoholo, tales como el peroxidicarbonato de diisopropilo, son reactivos y tienen eficacias elevadas a temperaturas comprendidas entre unos 45°C y unos 80°C, por ejemplo 45-55°C. Aun cuando los peroxidicarbonatos proporcionan velocidades de polimerización globales satisfactorias en general, es deseable una reducción adicional en el tiempo del ciclo de polimerización. Esto puede ser conseguido reduciendo el periodo de calentamiento gradual del ciclo de polimerización.

En una polimerización por cargas típica de cloruro de

25
6.10.73.



vinilo, el contenido del recipiente de polimerización se encuentra normalmente a temperatura ambiente o por debajo de ésta al comienzo del ciclo. El contenido se calienta o se permite que se calienta hasta temperaturas que se acercan a la temperatura de polimerización deseada. En este punto, se elimina calor del recipiente por medios indirectos de intercambio de calor, para mantener la temperatura de polimerización en el nivel deseado. La mayor parte de los recipientes de polimerización usan agua a temperatura ambiente como refrigerante para eliminar el calor de polimerización en exceso, lo que limita la velocidad de enfriamiento, es decir, la velocidad a que puede ser eliminado calor del recipiente. Esto, a su vez, restringue el tipo de iniciadores que pueden usarse para iniciar la polimerización en tales recipientes, a aquellos iniciadores que generan radicales libres con suavidad a lo largo del intervalo de temperatura deseado.

El uso de iniciadores a baja temperatura, es decir, iniciadores activos por debajo de 50°C , por ejemplo, en el intervalo entre $20 - 30^{\circ}\text{C}$, está lleno de dificultades. En virtud del requisito de que el iniciador sea térmicamente estable a temperatura ambiente, tales iniciadores son peligrosos de preparar, transportar, almacenar y usar en instalaciones de polimerización co-

6.10.73.



merciales. Tales iniciadores deben ser transportados en solución diluida, y deben ser refrigerados tanto en el punto de fabricación, como durante el transporte y el almacenamiento anterior al uso. Además, tales iniciadores a temperatura baja, por ejemplo, peróxido de diisobutirilo, pueden ocasionar también dificultades en la reacción de polimerización debido a que pueden descomponerse demasiado rápidamente y generar una cantidad excesiva de calor de polimerización. Tal acontecimiento puede exceder a la capacidad de enfriamiento del recipiente, aumenta la temperatura de polimerización por encima del nivel deseado y por ello afecta de modo adverso a las propiedades del polímero producido. Además, los denominados iniciadores a temperatura baja pueden agotarse prematuramente cuando se alcanzan temperaturas de polimerización más elevadas, lo que da por resultado una conversión del monómero sustancialmente menor del 80 - 92 por ciento de conversión, alcanzada en general en las polimerizaciones por cargas.

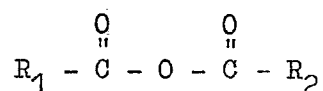
Se ha descubierto en la actualidad inesperadamente que el uso combinado de anhídrido(s) de ácido y peróxido de hidrógeno en el medio de polimerización, da por resultado la polimerización suave y controlada de monómeros etilénicamente insaturados. Regulando la cantidad de anhídrido y peróxido de hidrógeno introdu-

6.10.73.



cidos, la polimerización puede iniciarse a temperatura relativamente baja, es decir 20 - 30°C, y continuarse hasta conversión sustancial del monómero, es decir 80 - 92 por ciento. El procedimiento presente es útil en especial para llevar a cabo polimerizaciones en el intervalo de temperaturas de 25 - 55°C, por ejemplo 30°C - 40°C.

Los anhídridos útiles en la práctica del procedimiento presente son anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, de preferencia ácidos monocarboxílicos saturados, que pueden ser representados por la fórmula general,



en la que R_1 y R_2 son cada uno, radicales alcohilo, arilo o cicloalcohilo. En general, el radical alcohilo contiene de uno a 20 átomos de carbono, más comúnmente de uno a 12 átomos de carbono. Los radicales arilo y cicloalcohilo contienen típicamente de seis a diez átomos de carbono. R_1 y R_2 pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Lo más frecuente es que sean iguales. Los grupos alcohilo pueden ser de cadena ramificada o de cadena recta, y los grupos alcohilo, arilo y cicloalcohilo pueden contener sustituyentes que no afecten de modo adverso a la reacción de polimerización o producto polí

6.10.73.



mero, por ejemplo, grupos alcoxi, halógeno, tales como cloro, bromo y flúor, hidroxilo, amido, ciano, nitroso, nitro, etc.

5 Preferiblemente, como en la polimerización de materiales insaturados de tipo vinílico, por ejemplo, cloruro de vinilo, R_1 y R_2 son grupos alcohol de cadena recta o el grupo isobutirilo.

Ejemplos de anhídridos de ácido incluyen:

10 anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido pivalico, anhídrido valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido 2-metilbutírico, anhídrido 2-etil-butírico, anhídrido caproico, anhídrido caprílico, anhídrido isocaproico, anhídrido n-heptanoico, anhídrido nonanoico, anhídrido

15 decanoico, anhídrido neodecanoico, anhídrido undecanoico, anhídrido neoheptanoico, anhídrido láurico, anhídrido tridecanoico, anhídrido 2-etil-hexanoico, anhídrido acético-propiónico, anhídrido acético-isobutírico, anhídrido mirístico, anhídrido palmítico, anhídrido esteárico,

20 anhídrido fenilacético, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 3-metilciclopentanocarboxílico, anhídrido beta-metoxipropiónico, anhídrido alfa-etoxibutírico, anhídrido benzoico, anhídrido o-, m- y p-toluico, anhídrido 2,4,6-trimetilbenzoico, anhídrido o-, m- y

25 p-clorobenzoico, anhídrido o-, m- y p-bromobenzoico,

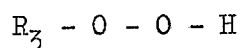
6.10.73.



anhidrido o-, m- y p-nitrobenzoico, anhidrido o- y p-hi
droxibenzoico, anhidrido o-, m- y p-aminobenzoico y an-
hidrido o-, m- y p-metoxibenzoico.

5 En combinación con los anhídridos de áci-
do antes citados se usa, conforme al procedimiento pre-
sente, peróxido de hidrógeno. También puede usarse peró-
xido de sodio en lugar de peróxido de hidrógeno. Como
es natural, el peróxido de hidrógeno puede adquirirse
comercialmente a concentraciones diversas y se prepara
10 mediante la oxidación-reducción catalítica alternada de
una antraquinona, por ejemplo la 2-etilantraquinona.
Las concentraciones en las que el peróxido de hidrógeno
puede adquirirse comercialmente incluyen: 3%, 6%, 27,5%,
30%, 35%, 50%, 70% y 90%. De preferencia se usan las ca-
15 lidades más concentradas, por ejemplo, 27,5%-50%, ya
que tales calidades no introducen tanta agua en el sis-
tema como las calidades menos concentradas y son más se-
guras de manejar que las calidades más concentradas.

20 Se considera también que pueden usarse en
lugar del peróxido de hidrógeno o además de este, hidro-
peróxidos orgánicos, que pueden ser representados median-
te la fórmula general:



25 en donde R_3 es un radical alifático o aromático de uno
6.10.73.



a 20 átomos de carbono. Como es lógico, el radical alifá-
tico puede ser de cadena ramificada o de cadena normal
y puede estar sustituido con grupos que no afecten ad-
versamente a la reacción de polimerización o al produc-
5 to polímero. De preferencia, R_3 contendrá de tres a 12
átomos de carbono.

Ejemplos de los hidroperóxidos orgánicos
antes citados incluyen aquéllos en que R_3 es metilo,
etilo, n-propilo, isopropilo, butilo secundario, butilo
10 terciario, n-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo,
n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, n-heptilo,
n-octilo, 4-metilbencilo, n-nonilo, dimetilbencilo,
n-decilo, n-dodecilo, difenilmetilo, n-tetradecilo y
n-octadecilo.

15 Los anhídridos de ácido se preparan típi-
camente a escala comercial, calentando el ácido carboxí-
lico correspondiente con anhídrido acético y separando
por destilación ácido acético. Este método es útil para
preparar anhídridos en los que R_1 y R_2 son iguales. Un
20 procedimiento adicional para preparar anhídridos de áci-
do es condensar un cloruro de ácido con la sal de sodio
del mismo ácido. Este procedimiento puede usarse para
preparar anhídridos en los que R_1 y R_2 son iguales o di-
ferentes. Así pues, condensando un cloruro de ácido con
la sal de sodio de un ácido carboxílico diferente, pue-

25
6.10.73.



den prepararse anhídridos de ácido asimétricos.

Pueden prepararse hidroperóxidos orgánicos, por ejemplo alcohólicos, mediante la reacción, catalizada por ácidos, de peróxido de hidrógeno o peróxido de sodio con muchas olefinas y compuestos alcohólicos, RX, en donde X es un grupo electronegativo saliente o en donde R puede estabilizar una carga positiva en el átomo de carbono unido a X. Ejemplos de X incluyen: Cl^- , Br^- , HO^- y HSO_4^- . Los hidroperóxidos pueden obtenerse también mediante la auto-oxidación de alcanos, aralcanos, alquenos, cetonas enoles, aminas aromáticas, éteres, acetales, etc. Un ejemplo típico es la auto-oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno.

La cantidad de anhídrido de ácido usada en la práctica del procedimiento presente puede variar ampliamente y dependerá del monómero polimerizado y de la temperatura a que se lleva a cabo la polimerización. Sin embargo, típicamente, se usa de 0,001 a 3 por ciento en peso, aproximadamente, de anhídrido de ácido basado en la cantidad total de monómero polimerizado. Con respecto a la polimerización de cloruro de vinilo, son adecuadas cantidades comprendidas entre 0,01 y 1 por ciento en peso aproximadamente, de anhídrido de ácido.

La cantidad de peróxido de hidrógeno usada en la práctica del procedimiento presente variará

6.10.73.



con la cantidad de anhídrido usado. En general, se usará de 0,1 a 10,0 aproximadamente y de preferencia aproximadamente de 0,2 a 2,0 moles de peróxido de hidrógeno por mol de anhídrido; sin embargo, puede usarse más de
5 tales cantidades.

Si bien el mecanismo particular mediante el que el anhídrido de ácido y el peróxido de hidrógeno ocasionan polimerización de los materiales monómeros antes descritos, no es sabido con certeza, se piensa que
10 por lo menos una parte del anhídrido se combina con el peróxido de hidrógeno formando el peroxiácido (perácido) correspondiente, y que tal perácido se combina con más anhídrido de ácido formando el correspondiente peróxido de diacilo. El peróxido de diacilo, a su vez, se
15 descompone formando radicales libres que inician la polimerización del monómero. Según la evidencia experimental a mano, aparece que la formación del peróxido de diacilo tiene lugar simultáneamente con la reacción de polimerización. Escogiendo apropiadamente el anhídrido
20 de ácido, es posible producir una diversidad de peróxidos de diacilo simétricos. Ya que la reactividad de los peróxidos de diacilo depende, en parte, de la naturaleza del sustituyente alcohólico que rodea al agrupamiento peroxídico, es, por consiguiente, posible llevar a
25 cabo polimerizaciones con una extensa variedad de peró-

6.10.73.



xidos de diacilo sin los peligros inherentes asociados con el uso del peróxido per se.

5 Además, añadiendo más de un anhídrido de ácido con peróxido de hidrógeno al medio de polimerización, es posible generar más de un peróxido de diacilo en el mismo medio de polimerización y efectuar la polimerización en presencia de peróxidos de diacilo que tengan reactividades diferentes. Así pues, usando dos anhídridos de ácido simétricos diferentes con peróxido de hidrógeno, podría esperarse generar tres peróxidos de diacilo diferentes- dos de los cuales podrían ser simétricos y uno de los cuales podría ser asimétrico. Por ejemplo, el uso de anhídrido acético y anhídrido isobutírico produciría peróxido de diacetilo, peróxido de diisobutirilo y peróxido de acetil-isobutirilo.

15 Por tanto, el procedimiento antes descrito, permite el uso de iniciadores a baja temperatura, muy reactivos, sin los peligros inherentes asociados con el uso de tales peróxidos en forma pura, (previamente formados), por la razón de que los anhídridos de ácido y el peróxido de hidrógeno antes descritos son materiales relativamente seguros de preparar, transportar, almacenar y manejar.

25 Se ha encontrado que, además del anhídrido de ácido y del peróxido de hidrógeno, la presencia de

6.10.73.

18
10 25 111
MAY 1973

un reactivo tampón alcalino en el medio de polimerización mejora la interacción del anhídrido de ácido con el peróxido de hidrógeno. Reactivos alcalinos adecuados que pueden ser usados incluyen carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino, tales como carbonatos y bicarbonatos de sodio, potasio y calcio, así como también hidróxido sódico, acetato sódico, bórax, tartrato potásico, citrato sódico, fosfato trisódico, pirofosfato sódico, hidróxido amónico y bases orgánicas.

10 Las bases orgánicas que pueden usarse como reactivo tampón alcalino son aquellos compuestos orgánicos solubles que pueden separar un átomo de hidrógeno (protón) del peróxido de hidrógeno o del hidroperóxido orgánico. Ejemplos de tales compuestos incluyen:

15 piridina, pirrolidona, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano e hidróxidos de amonio cuaternario, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de trimetil-s-butilamonio, hidruro de trimetilneomentilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trimetilcetilamonio, hidróxido de dioctadecil-dimetilamonio, hidróxido de octadecil-dimetil-bencilamonio, e hidróxido de bencil-trimetilamonio (Triton B). Son preferidos los hidróxidos de amonio cuaternario. Estos compuestos se disocian en solución, por ejemplo, solución acuosa y tienen

20 la misma fuerza básica en agua que el hidróxido sódico

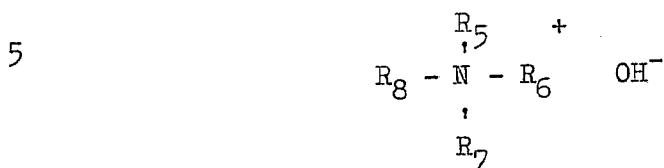
25

6.10.73.



o potásico.

Los hidróxidos de amonio cuaternario pueden ser representados mediante la fórmula general,



10 en donde R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se seleccionan cada uno del grupo que consta de alcoholo de C_1 - C_{20} y aralcoholo de C_7 - C_{20} . De preferencia, al menos dos de los sustituyentes orgánicos son radicales alcoholo y más preferiblemente sustituyentes alcoholo inferiores ($\text{C}_1 - \text{C}_4$). Los compuestos mencionados, escritos más comúnmente $(\text{R})_4\text{N}^+\text{OH}^-$, pueden ser preparados agitando el correspondiente haluro o sulfato ácido de amonio cuaternario con hidróxido de plata o hidróxido de bario respectivamente.

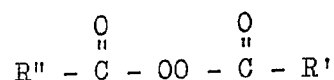
15 La cantidad de reactivo tampón alcalino usada no es crítica y varía típicamente de 100 a 1.000 por ciento en peso, basada en la cantidad de anhídrido de ácido usada. Una concentración adecuada de reactivo tampón es de 0,01 por ciento a 10 por ciento en peso aproximadamente, y de preferencia de 0,5 por ciento a 1,5 por ciento aproximadamente, de la alimentación de monómero. El agente tampón se usa también para mantener el pH del medio de polimerización entre 6 y 12, de pre-

25
6.10.73.



ferencia entre 8 y 9. Por consiguiente, los agentes tam-
pón adecuados pueden estar presentes ya en el medio de
polimerización, según sea la receta de polimerización.

5 Los peróxidos de diacilo que se piensa
son generados in situ en el medio de polimerización pue-
den representarse mediante la fórmula general,



10 en donde R'' y R' se seleccionan cada uno entre R₁ y R₂
(del anhídrido de ácido) y están definidos anteriormen-
te. Ejemplos típicos de los mismos incluyen: peróxidos
de diacetilo, dipropionilo, diisobutirilo, di-n-butiriri-
lo, dipivaloílo, diisovalerilo, di-2-etilhexanoílo y di-
benzoílo.

15 El procedimiento presente de proporcionar
cantidades iniciadoras de iniciadores peroxídicos en un
sistema de polimerización, es aplicable tanto a polime-
rificaciones en emulsión o en suspensión, así como también
a polimerizaciones en masa en las que no se usa disol-
20 vente, por ejemplo agua, y polimerizaciones en solución
en las que se usa un disolvente. En el caso de polimeri-
zaciones en masa o en solución, la base orgánica solu-
ble se usa como el reactivo tampón alcalino. Con fines
de brevedad, ambos tipos de sistemas acuosos serán de-
25 nominados colectivamente como polimerización en suspen-

6.10.73.



5 sión. Por cantidad iniciadora se entiende aquella cantidad de compuestos o iniciadores usados individual o colectivamente, que es suficiente para ocasionar polimerización del monómero polimerizable, es decir, suficiente para formar moléculas de polímero a partir del monómero particular usado.

10 La práctica del procedimiento presente es especialmente útil en la polimerización de materiales monómeros, descrita hasta la fecha en un medio acuoso. En una polimerización en suspensión típica, el recipiente de polimerización se llena con agua a la que se añade un agente o agentes de suspensión, terminadores de cadena, anhídrido(s) de ácido, peróxido de hidrógeno y agente tampón. El monómero polimerizable se carga después al recipiente y se cierra este recipiente.

15 La cantidad de agua usada, que típicamente es agua desmineralizada, es grande, basada en la cantidad de material monómero cargado al recipiente. Son comunes proporciones de dilución de 2:1 a 40:1, habitualmente 3:1 a 20:1 aproximadamente. A tales proporciones de dilución, es sorprendente encontrar que el anhídrido de ácido y el peróxido de hidrógeno, en las cantidades típicas usadas para producir cantidades iniciadoras de iniciador, parecen reaccionar uno con otro para generar in situ perácido, y que el perácido reacciona con más.

25
6.10.73.



anhidrido de ácido generando lo que se cree que es un
peróxido de diacilo. Esto es sorprendente en especial
ya que los anhídridos de ácido también se hidrolizan
en agua. Por consiguiente, podría haberse supuesto
5 que con las diluciones anteriores, la reacción de hidró-
lisis del anhídrido de ácido podría tener lugar en un
grado tal que se formaría poco o nada del perácido o pe-
róxido de diacilo, y mucho menos, la cantidad necesaria
para iniciar y sostener una reacción de polimerización.
10 Por ejemplo, experimentos similares usando cloruros de
ácido, que también se hidrolizan fácilmente en agua, en
lugar de anhídrido de ácido antes descrito, dieron por
resultado que no tuvo lugar reacción de polimerización.

La temperatura a que se lleva a cabo la
15 polimerización de los materiales monómeros anteriormente
descritos, puede variar dentro de un intervalo extenso.
Las temperaturas particulares usadas dependerán del ma-
terial particular polimerizado y de las propiedades del
polímero deseado ya que, como se ha indicado hasta ahora,
20 la temperatura de polimerización afecta a las propieda-
des del polímero. En general, tales polimerizaciones se
llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre unos 0°C
y unos 95°C. Con particular referencia a la polimeriza-
ción de cloruro de vinilo y a la copolimerización de
25 cloruro de vinilo con otros monómeros copolimerizables,

6.10.73.



por ejemplo, acetato de vinilo o cloruro de vinilideno, las temperaturas de polimerización oscilan típicamente entre unos 20°C y unos 70°C.

Al efectuar la polimerización de los materiales monómeros anteriormente descritos, la cantidad de anhídrido de ácido y de peróxido de hidrógeno introducida en el recipiente de polimerización, se escoge para producir o generar una cantidad teórica de peróxido de diacilo, es decir, suponiendo que la mitad del anhídrido de ácido introducido reacciona en primer lugar con peróxido de hidrógeno para producir el perácido teórico, que, a su vez, reacciona con la mitad restante del anhídrido para formar el peróxido de diacilo correspondiente. En vista de la reacción de hidrólisis en competencia, se cree que no todo el anhídrido de ácido introducido se combina con el peróxido de hidrógeno y el perácido generado teóricamente.

El rendimiento teórico de peróxido de diacilo útil en el procedimiento de polimerización varía típicamente desde 0,001 a 1,0 por ciento en peso, aproximadamente, preferiblemente desde 0,01 a 0,05 por ciento en peso aproximadamente, basado en la cantidad total de monómero o material monómero usado. Más generalmente, la cantidad de peróxido de diacilo que se requiere para iniciar la reacción de polimerización recibe comúnmente

6.10.73.



el nombre de cantidad iniciadora.

Para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, el anhídrido de ácido y el peróxido de hidrógeno se introducen por separado y en cualquier orden de sucesión en el recipiente de polimerización, es decir, en el medio, por ejemplo, medio acuoso, en el que se lleva a cabo la polimerización. Así pues, el anhídrido de ácido y el peróxido de hidrógeno pueden introducirse por separado pero simultáneamente en el recipiente de polimerización, el anhídrido de ácido puede ser introducido en primer lugar en el recipiente de polimerización seguido del peróxido de hidrógeno o viceversa. Además, ya que la polimerización no se inicia hasta que el anhídrido de ácido y el peróxido de hidrógeno están presentes en el recipiente de polimerización, es posible cargar en primer lugar uno de los componentes reactivos, es decir, el anhídrido o el peróxido de hidrógeno, al recipiente de polimerización, cargar el monómero o material monómero al recipiente y después introducir el otro componente reactivo. El componente reactivo cargado al recipiente en último lugar puede ser cargado con el monómero. El modo de adición del anhídrido de ácido o del peróxido de hidrógeno al medio de polimerización no es crítica para la práctica del procedimiento presente. Así pues, los componentes reactivos iniciado-

6.10.73.



res pueden introducirse de una vez o dosificarse continua o intermitentemente, diluirse con un disolvente o diluyente adecuado, o en forma no diluida. Por disolvente o diluyente adecuado se entiende cualquier material que no afecta a la estabilidad del anhídrido de ácido o el peróxido de hidrógeno, o afecta perjudicialmente a la polimerización del monómero que está siendo polimerizado o a las propiedades del producto polímero. Si bien se hace referencia a recipientes de polimerización etc, no se quiere decir que el uso del presente sistema iniciador se limite a ellos. Así pues, el sistema puede usarse en cualquier recipiente en el que se necesiten iniciadores, por ejemplo, moldes, cajas, etc.

Según se ha mencionado, muchas de las polimerizaciones comerciales de los monómeros antes descritos tienen lugar en un medio de polimerización acuoso al que se ha añadido un agente emulsionante o de suspensión. Tales agentes ayudan a suspender o dispersar las partículas de polímero en el medio acuoso a medida que se forman, es decir, para formar un látex o efluente de tipo suspensión, que tiene habitualmente 35% o más de sólidos dispersados, que se descarga del recipiente de polimerización. El método presente de proporcionar cantidades iniciadoras de un iniciador de peróxido en un sistema de polimerización es aplicable tanto a

6.10.73.



polimerizaciones en emulsión como a polimerizaciones en suspensión. Con fines a la brevedad, ambos tipos de sistemas acuosos serán denominados colectivamente como polimerización en suspensión.

5 El agente de suspensión particular usado en la práctica del procedimiento presente no es crítico. Tales materiales pueden ser no iónicos, catiónicos o aniónicos, así como mezclas de los mismos. Son ejemplos de agentes aniónicos las sales de sodio de hidrocarburos sulfatados o sulfonados y ácidos grasos, tales
10 como dioctilsulfosuccinato de sodio, dodecylbencenosulfonato de sodio, decylbencenosulfonato de sodio, laurylbencenosulfonato de amonio, estearilbencenosulfato de potasio, miristinaftalensulfonato de potasio, oleato de potasio, laurato de amonio, laurato de sodio, aceite de
15 motores diesel sulfonado, y laurilsulfato sódico (Duponol ME), alcoholnaftalensulfonato de sodio (Ketal BX-78), sal sódica de alcoholfenoxipolioxietileno sulfatado (Alipol CO-433), dodecylfenoxipolioxietilensulfato de amonio, ácido nonilfenoxiacético, ácido cresílico
20 sulfatado, N-octadecilsulfosuccinamato disódico, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamato tetrasódico, éster diamílico del ácido sulfosuccínico sódico, éster dihexílico del ácido sodio-sulfosuccínico, éster bis(tridecílico) del ácido sodio-sulfosuccínico, dioc-

25
6.10.73.



tilsulfosuccinato sódico, dodecildifenil-óxido-disulfonato de sodio, bencenosulfonato potásico, sal sódica de un condensado de naftaleno sulfonado-formaldehído, sal sódica de polietoxi-alcohol-fenolsulfonato, oleilme
5 tiltartrato de sodio, y sal de trietanolamina de polietoxi-alcohol-fenolsulfonato, y fosfatos orgánicos complejos (Gafac RE-610). Son ejemplos de agentes catiónicos, compuestos de amonio cuaternario tales como nitrato de estearamidopropil-dimetil-beta-hidroxiethylamonio,
10 cloruro de cetil-piridinio, y bromuro de cetil-trimetilamonio.

Son ejemplos de agentes no iónicos polímeros de peso molecular alto de óxido de propileno y óxido de etileno, nonilfenoxipoli(etilenoxi)etanolos (Igepal CO-630 y CO-880), alcohol graso polioxietilado (Emulphor ON-870), alcohol-aril-poliéter-alcoholes tales como lauril-fenil-poliéter-etanol, condensados de alcohol-aminas grasas tales como trietanolamina, etanolamidas de ácidos grasos del coco, propanolamida de
15 ácido láurico, poliglicol-éter de alcohol graso, poliglicol-éter de miristil-fenol, monooleato de polioxietileno, septaoleato de polioxietilen-sorbita, oleato laurato, de polioxietilen-sorbita, alcohol polioxietileno-cetílico, estearato de polioxietileno, glicolamido
20 -estearato y otros polioxetilen-alcoholes y alcohol-fe

6.10.73.



noles que contienen de 2 a 40 moles de óxido de etileno por mol de alcanol o alcohol-fenol.

5 Son preferidos los agentes de suspensión aniónicos ya que son más eficaces para estabilizar el látex de polímero que resulta. De éstos, se encontrará que unos son más útiles que otros, según sean las condiciones del proceso, y el más adecuado puede ser encontrado mediante una experimentación sencilla. Otros agentes de suspensión que pueden ser usados en la práctica de la presente invención son coloides protectores, 10 tales como gelatina, metilcelulosa, goma tragacanto y poliacetatos de vinilo total o parcialmente hidrolizados. Otros agentes incluyen fosfátidos hidroxilados de complejo de aceite de soja (Hidroxi-Lecitina).

15 La cantidad usada de agente de suspensión varía típicamente desde 0,3 a 5 por ciento, basada en el peso de los monómeros polimerizables, aun cuando pueden usarse cantidades mayores o menores en algunos casos, dado que la eficacia de los agentes individuales 20 varía. La suspensión del monómero en el medio acuoso puede formarse por cualquier medio adecuado, tal como agitando el monómero, agua y el agente de suspensión en un recipiente.

25 En una realización adicional del presente método, se introduce en el medio de polimerización ade-

6.10.73.



más del anhídrido de ácido y del peróxido de hidrógeno, por lo menos un iniciador de radicales orgánicos libres adicional que genera radicales libres bajo las condiciones de polimerización usadas. En la aplicación más preferida del procedimiento presente se usa un iniciador de radicales libres que tenga una buena eficacia de generación de radicales libres a temperaturas que se aproximen a la temperatura de polimerización deseada. Tal temperatura es típicamente superior a aquélla a la que el peróxido de diacilo (generado teóricamente mediante el anhídrido de ácido y el perácido) tiene una eficacia elevada. Por ejemplo, la utilización de anhídrido isobutírico y peróxido de hidrógeno da por resultado, teóricamente, la formación de peróxido de diisobutirilo que tiene una elevada eficacia de generación de radicales libres en un intervalo de temperaturas comprendido entre 30°C - 40°C aproximadamente. En combinación con ello puede usarse un compuesto peroxídico orgánico que tiene una elevada eficacia de generación de radicales libres a unos 45°C - 55°C, tal como peroxidicarbonato de dialcoholo, por ejemplo, peroxidicarbonato de diisopropilo. Así pues, la polimerización se inicia de forma sustancial inmediatamente con el anhídrido de ácido y el peróxido de hidrógeno y se sostiene de este modo hasta que se alcanza la temperatura a la que el iniciador de radicales libres genera radicales libres.

6.10.73.



ciador de radicales libres adicional es eficaz. De este modo, la polimerización se inicia y continúa uniformemente hasta su término.

5 Mediante elección apropiada de los componentes iniciadores, es decir, equilibrando las reactividades del peróxido de diacilo teórico generado y del iniciador de radicales libres, orgánico, adicional, puede mantenerse la generación de radicales libres de modo claramente uniforme a lo largo de todo el ciclo de polimerización, sustancialmente. Así pues, a medida que empieza a disminuir la velocidad de generación de radicales libres de la fuente de peróxido de diacilo, la velocidad de generación de radicales libres del compuesto iniciador de radicales libres adicional, es decir, el peroxicarbonato, comienza a aumentar ya que, en tal punto del ciclo, la temperatura del medio de polimerización habrá aumentado hasta una temperatura a la que el iniciador de radicales libres adicional es más eficaz. El resultado final es una polimerización uniforme y continua de tiempos de ciclo generalmente más cortos que mediante el uso de iniciadores de radicales libres individuales. Las reactividades de los peróxidos orgánicos pueden ser aproximadas con facilidad investigando las cinéticas de descomposición en un disolvente adecuado tal como alcoholes minerales. Las reactividades de la mayor parte de

10

15

20

25

6.10.73.



los peróxidos orgánicos que se encuentran disponibles comercialmente están publicadas en la bibliografía en términos de valores de vida media a diversas temperaturas.

5 La cantidad usada de compuesto peroxídico adicional, por ejemplo peroxidicarbonato, variará, y dependerá de la cantidad teórica de peróxido de diacilo generado, es decir, la cantidad de anhídrido y peróxido de hidrógeno usada. Típicamente, sin embargo, se emplea
10 de 0,001 a 0,50 por ciento en peso aproximadamente de iniciador de radicales libres adicional, basado en la cantidad total de monómero. El iniciador de radicales libres, orgánico, adicional puede introducirse en el medio de polimerización acuoso en cualquier momento.
15 Así pues, puede introducirse por separado o junto con el anhídrido, el peróxido de hidrógeno, el monómero o el agua. Además, puede ser dosificado por separado en el recipiente de polimerización durante la polimerización, por ejemplo, una vez que ha comenzado la polimeri-
20 zación y cerca del agotamiento del peróxido de diacilo. De preferencia, el iniciador de radicales libres adicional se introduce mezclado con el anhídrido de ácido.

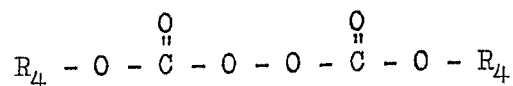
 Como iniciadores de radicales libres que pueden añadirse al recipiente de polimerización pueden
25 mencionarse peroxidicarbonatos de dialcoholo, peroxiés-

6.10.73.



5 teres de butilo terciario, por ejemplo perpivalato de
 butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario, di-
 perftalato de di-butilo terciario, y perneodecanoato de
 butilo terciario; otros peróxidos de diacilo, por ejem-
 plo, peróxido de lauroílo, peróxido de benzoílo, peróxi-
 do de 2,4-diclorobenzoílo, peróxido de acetilbenzoílo;
 peróxidos de cetonas, por ejemplo, peróxido de metil-
 -etil-cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de
 10 metil-amil-cetona; hidroperóxidos orgánicos, por ejem-
 plo, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de cu-
 meno, e hidroperóxido de butilo terciario; e iniciado-
 res no peroxídicos, por ejemplo, azo-bis-isobutironitri-
 lo. Preferiblemente, tales iniciadores se forman previa-
 mente.

15 Los peróxidicarbonatos de dialcohilo pue-
 den ser representados mediante la fórmula,



20 en la que R_4 es un radical alifático de 1 a 20 átomos
 de carbono, preferiblemente de 2 a 12, o un radical aro-
 mático de 6 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de radi-
 cales alifáticos y aromáticos incluyen: metilo, etilo,
 n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo se-
 25 cundario, butilo terciario, caprilo, 2-etilhexilo, ben-

6.10.73.



cilo, undecilo, ciclohexilo y 4-t-butilciclohexilo. Los ésteres de peroxidicarbonato son bien conocidos en la técnica y varios son adquiribles en cantidades comerciales. Los ésteres de peroxidicarbonato se preparan típicamente mediante la reacción cuidadosa del cloroformiato de alcohol correspondiente con peróxido de sodio acuoso a temperaturas bajas, por ejemplo 0°C - 10°C, como se describe, por ejemplo, en el Journal of the American Chemical Society, Volumen 72, página 1254 (1950) y en la Patente de EE.UU. 2.370.588. En una realización adicional, el iniciador de radicales libres, orgánico, adicional puede introducirse en el medio de polimerización mezclado con el anhídrido de ácido. Tales mezclas nuevas permiten la utilización del presente método con técnicas de iniciador de radicales libres, orgánico, existentes de modo seguro y eficaz, ya que sólo requiere la adición de únicamente un reactivo más al recipiente de polimerización. Por ejemplo, puede añadirse al recipiente de polimerización una mezcla de peroxidicarbonato de diisopropilo y anhídrido isobutírico, con peróxido de hidrógeno (separadamente). Tales reactivos proporcionarían peróxido de diisobutirilo y peroxidicarbonato de diisopropilo como el sistema iniciador doble. La cantidad de cada componente en la mezcla de iniciador, es decir, anhídrido de ácido e iniciador de

5
10
15
20
25
6.10.73.



radicales libre, orgánico, variará, como es lógico, según los requisitos de la polimerización que está siendo efectuada, es decir, la cantidad de cada reactivo requerida en el sistema. En general, la proporción molar de
5 anhídrido de ácido respecto al iniciador de radicales libres, orgánico variará de 0,05:1 a 50:1. Preferiblemente, la proporción molar variará de 0,1 : 1 a 20 : 1 aproximadamente.

El procedimiento presente se describe más
10 particularmente en los ejemplos siguientes que se proporcionan solamente como ilustrativos, dado que serán evidentes para los expertos en la técnica numerosas modificaciones y variaciones en ellos.

EJEMPLO I

15 Se llenaron frascos de polimerización normales de 870 ml con 300 gramos de agua desmineralizada y destilada, 0,3 gramos de Methocel, 65 HG-50 agente de suspensión, y 0,05 gramos de bicarbonato de sodio. Los contenidos de los frascos fueron congelados y después
20 de esto se cargó a cada uno de los frascos 100 gramos de cloruro de vinilo líquido, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $4,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno, y $4,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato de sodio. Los frascos se taparon y se colocaron en un baño de temperatura constante mantenido a 30°C donde fueron volteados
25

6.10.73.



5 para agitar los contenidos. A diversos intervalos, se retiró un frasco del baño de polimerización, la polimerización se paró bruscamente y se analizaron los contenidos para determinar el tanto por ciento de conversión del monómero de cloruro de vinilo a policloruro de vinilo. El producto policloruro de vinilo se filtró, se lavó con agua y metanol y después se secó en una estufa de vacío a 50°C. La Tabla I enumera el tanto por ciento de monómero convertido a los diversos tiempos de las muestras.

10

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que la temperatura de polimerización fue de 40°C. Los resultados están tabulados en la Tabla I.

15

EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron para iniciar la polimerización $4,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $2,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno, y $2,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato de sodio. Los resultados están tabulados en la Tabla I.

20

EJEMPLO IV

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo III excepto que la polimerización se efec-

25

6.10.73.



tuó a 40°C. Los resultados están tabulados en la Tabla I.

EJEMPLO V

5 Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se emplearon $16,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno y $8,0 \times 10^{-4}$ moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización que se efectuó a 50°C. Los resultados están tabulados en la Tabla I.

6.10.73.

6.10.73.

TABLA I

Polimerización de Cloruro de Vinilo

<u>Ejemplo</u>	<u>Material</u>	<u>Moles (x10⁴)</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo de polimerización, Horas</u>	<u>Conversión de cloruro de vinilo, %</u>
I	Anhidrido iso-butírico	8,0	30	16	91
	H ₂ O ₂	4,0		9	66
	NaHCO ₃	40		6	37
			4	19	
			2	5	
II	Anhidrido iso-butírico	8,0	40	16	89
	H ₂ O ₂	4,0		9	67
	NaHCO ₃	40		6	56
			4	38	
			2	11	
III	Anhidrido iso-butírico	4,0	30	16	59
	H ₂ O ₂	2,0		9	32
	NaHCO ₃	20		6	16
IV	Anhidrido iso-butírico	4,0	40	16	38
	H ₂ O ₂	2,0		9	31
	NaHCO ₃	20		6	21
			4	17	
			2	3	



6.10.73.

TABLA I (Continuación)

<u>Ejemplo</u>	<u>Material</u>	<u>Moles (x10⁴)</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo de polimerización, Horas</u>	<u>Conversión de cloruro de vinilo, %</u>
V	Anhidrido iso-butírico	16,0	50	16	92
	H ₂ O ₂	8,0		6	92
	NaHCO ₃	80		4	84
				2	56





Los datos de los Ejemplos I a V muestran que pueden polimerizarse monómeros etilénicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo, con el uso combinado de un anhídrido de ácido, por ejemplo, anhídrido isobutírico y peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO VI

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron 30×10^{-4} moles de anhídrido acético, 15×10^{-4} moles de peróxido de hidrógeno y 15×10^{-3} moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización a 50°C . Después de un tiempo de polimerización de 16 horas se polimerizó 7% del cloruro de vinilo.

Los resultados del Ejemplo VI indican que la temperatura de polimerización usada no fue lo suficientemente alta para el uso eficaz del iniciador, peróxido de diacetilo.

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron $16,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido n-butírico, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno y $8,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización a 50°C . Después de 16 horas, se polimerizó 91% del cloruro de vinilo.

6.10.73.



EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se usaron $16,3 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido piválico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno y $8,15 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización. Después de 16 horas a 20°C se polimerizó el 3% del cloruro de vinilo.

Los resultados del Ejemplo VIII indican que las condiciones fueron desfavorables para una formación y uso eficaces del peróxido de dipivaloilo.

EJEMPLO IX

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se usaron $8,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido acético, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno y $8,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización a 50°C. Después de 16 horas, se polimerizó el 84% del cloruro de vinilo.

EJEMPLO X

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron $8,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido n-butírico, $8,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno y $8,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato sódico para iniciar la polimerización a 50°C. Después de 16 horas, se polimeri

25
6-10-73.



zó el 92% del cloruro de vinilo.

EJEMPLO XI

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron $0,97 \times 10^{-4}$ moles de peroxidicarbonato de di-n-propilo, $6,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $3,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno, y 3×10^{-3} moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización. La reacción se efectuó a 50°C. Después de 2, 4, 6, 9 y 16 horas de tiempo de polimerización, las conversiones de monómero fueron 20, 41, 64, 90 y 92% respectivamente.

EJEMPLO XII

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron $4,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $16,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido propanoico, $10,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno, y $10,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización a 50°C. Después de 16 horas, se polimerizó el 91% del cloruro de vinilo.

EJEMPLO XIII

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I excepto que se usaron $12,0 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $6,0 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de hidrógeno y 60×10^{-4} moles de bicarbonato sódico, para iniciar la polimerización a 40°C. Después de 16 horas, se poli-

6.10.73.



merizó el 91 por ciento del cloruro de vinilo.

EJEMPLO XIV

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo XIII excepto que se usó en lugar del bicarbonato sódico $12,0 \times 10^{-4}$ moles de Triton B (hidróxido de trimetil-bencil-amonio). Después de 16 horas, se polimerizó el 83 por ciento del cloruro de vinilo.

EJEMPLO XV

A frascos de polimerización normales de 870 ml, enfriados, se añadieron cantidades variables de anhídrido isobutírico (ANIB), peróxido de hidrógeno y o bien bicarbonato sódico o bien tensoactivo Triton B. Después de esto se cargaron a cada uno de los frascos 100 gramos de monómero cloruro de vinilo líquido. Los frascos se taparon y se colocaron en un baño de temperatura constante mantenido a 40°C. Después de tres horas los frascos se retiraron del baño de polimerización, se paró la polimerización bruscamente y se analizaron los contenidos para determinar el tanto por ciento de conversión del cloruro de vinilo a poli(cloruro de vinilo). La Tabla II enumera la cantidad de reactivos usada y el tanto por ciento de monómero convertido.

6.10.73.



TABLA II

<u>Ensayo</u>	<u>Material</u>	<u>(Moles x 10⁴)</u>	<u>Conversión, %</u>
5	1 ANIB	12,0	0
	H ₂ O ₂ (2,8%)	6,0	
	NaHCO ₃	60	
10	2 ANIB	12,0	8
	H ₂ O ₂ (2,8%)	6,0	
	Triton B	12,0	
10	3 ANIB	16,0	39
	H ₂ O ₂ (35,6%)	8,0	
	Triton B	16,0	

15 Los datos de la Tabla II muestran que el presente sistema iniciador puede ser usado para polimerizar en masa materiales etilénicamente insaturados tales como cloruro de vinilo.

20 Aun cuando el procedimiento presente ha sido descrito con referencia a detalles específicos de ciertas realizaciones del mismo, no se pretende que tales detalles deban ser considerados como limitaciones a la extensión de la invención, excepto en la medida en que estén incluidas en las reivindicaciones que se acompañan.

25 La presente solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 6.10.73.



28 de Agosto de 1972, bajo el nº 284.024 y 6 de Agosto de 1973, bajo el nº 385.787, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
15 tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en el
procedimiento para polimerizar materiales etilénicamen-
20 te insaturados susceptibles de polimerización por radi-
cales libres con iniciadores del tipo de radicales libres,
cuyos perfeccionamientos comprende llevar a cabo dicha
polimerización en presencia de un reactivo tampón alca-
lino y un sistema iniciador que consta, en combinación,
25 de un anhídrido de ácido y peróxido de hidrógeno, usán

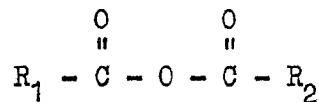
4.6.74

- 47 -



dose dichos anhídrido y peróxido de hidrógeno en cantidades suficientes para polimerizar el material etilénicamente insaturado.

5 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que el anhídrido de ácido puede ser representado mediante la fórmula general,



10 en la que R₁ y R₂ se seleccionan cada uno del grupo que consta de alcohol de C₁ - C₂₀ y arilo y cicloalcohol de C₆ - C₁₀, sustituidos o sin sustituir.

15 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que se usa de 0,001 a 3 por ciento en peso, aproximadamente, de anhídrido de ácido, basado en el material etilénicamente insaturado, y la proporción molar de peróxido de hidrógeno a anhídrido de ácido está comprendida entre 0,1:1 y 10,0:1, aproximadamente.

20 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que se encuentra presente durante dicha polimerización un iniciador de radicales libres, orgánico, adicional, por lo menos.

25 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4ª, en los que dicho iniciador de radicales libres, orgánico, adicional genera radicales libres eficazmen-

Be

21 JUN 1974



te a una temperatura comprendida entre 45°C y aproximadamente 80°C.

5 6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4ª, en los que dicho iniciador de radicales libres orgánico, adicional se selecciona del grupo que consta de peroxiésteres de butilo terciario, peróxidos de dicilo, ésteres peroxídicocarbonato, y azo-bis-isobutironitrilo.

10 7ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que dicho material insaturado es cloruro de vinilo.

8ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que se usa más de un anhídrido de ácido.

15 9ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que se encuentra presente durante dicha polimerización un reactivo tampón alcalino.

20 10ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8ª, en los que el anhídrido de ácido se selecciona del grupo que consta de anhídrido isobutírico, anhídrido propiónico, anhídrido acético y mezclas de tales anhídridos.

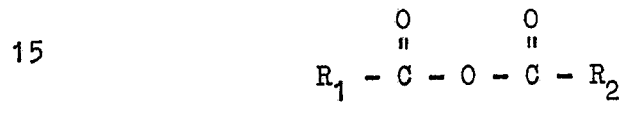
25 11ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9ª, en los que el reactivo tamponante es bicarbonato sódico o hidróxido de amonio cuaternario.

4.6.74



12^a.- Perfeccionamientos introducido en el procedimiento para polimerizar materiales etilénicamente insaturados, especialmente monómeros insaturados susceptibles de polimerización por radicales libres en un medio de polimerización acuoso, cuyos perfeccionamientos comprende introducir en dicho medio un reactivo tampón alcalino y un sistema iniciador que comprende, en combinación, un anhídrido de ácido y peróxido de hidrógeno en cantidades suficientes para polimerizar el material etilénicamente insaturado .

13^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12^a, en los que el anhídrido de ácido puede ser representado mediante la fórmula general,



en la que R₁ y R₂ se seleccionan cada uno del grupo que consta de alcohol de C₁ - C₂₀ y arilo y cicloalcohol de C₆ - C₁₀, sustituidos o sin sustituir.

14^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12^a, en los que se usa de 0,001 a 3 por ciento en peso, aproximadamente, de anhídrido de ácido, basado en el material etilénicamente insaturado y la proporción molar de peróxido de hidrógeno a anhídrido de ácido está comprendida entre 0,1 : 1 y 10,0 : 1, aproximadamente

4.6.74
kg

21 JUN 1974

te.

5 15ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 14ª, en los que el anhídrido de ácido se selecciona del grupo que consta de anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido isobutírico y mezclas de tales anhídridos.

10 16ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12ª, en los que se encuentra presente en dicho medio de polimerización por lo menos un iniciador de radicales libres, orgánico, adicional seleccionado del grupo que consta de peroxiésteres de butilo terciario, peróxidos de diacilo, ésteres de peroxidicarbonato y azo-bis-isobutironitrilo.

15 17ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16ª, en los que dicho iniciador de radicales libres orgánico adicional se selecciona del grupo que consta de perpivalato de butilo terciario, perneodecanoato de butilo terciario, peróxido de lauroílo, peróxido de benzoílo, azo-bis-isobutironitrilo y mezclas de tales iniciadores.

20 18ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16ª, en los que dichos ésteres de peroxidicarbonato pueden ser representado mediante la fórmula general

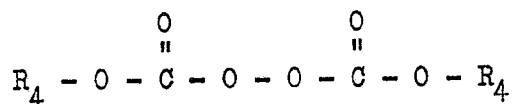
25

4.6.74

Re



21 JUN. 1974



5 en la que R_4 es un radical alifático de 2 a 12 átomos de carbono o un radical aromático de 6 a 8 átomos de carbono.

10 19ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16ª, en los que se usa de 0,001 a 0,50 por ciento en peso, basado en el monómero etilénicamente insaturado, de dicho iniciador de radicales libres, orgánico, adicional.

15 20ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12ª, en los que el monómero es cloruro de vinilo.

20 21ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento para polimerizar materiales etilénicamente insaturados, especialmente monómeros insaturados susceptibles de polimerización por radicales libres en un medio de polimerización acuoso a una temperatura comprendida entre 0°C y 90°C aproximadamente, cuyos perfeccionamientos comprende llevar a cabo dicha polimerización introduciendo en dicho medio de polimerización anhídrido de ácido y peróxido de hidrógeno en cantidades suficientes para generar in situ, una cantidad

25

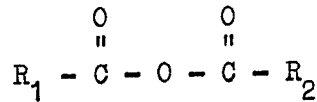
4.6.74

- 52 -

Rg

iniciadora de peróxido de diacilo, efectuándose dicha polimerización en presencia de un agente tampón alcali no.

5 22ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 21ª, en los que el anhídrido de ácido puede ser representado mediante la fórmula general



10 en la que R₁ y R₂ se seleccionan cada uno del grupo que consta de alcohol de C₁ - C₂₀, y arilo y cicloalcohilo de C₆ - C₁₀, sustituidos y sin sustituir.

15 23ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 21ª, en los que se usa de 0,001 a 3 por ciento en peso, aproximadamente, de dicho anhídrido, basada en el material etilénicamente saturado, y la proporción molar de peróxido de hidrógeno a anhídrido de ácido está comprendida entre 0,1:1 y 10,0:1, aproximadamente.

20 24ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 21ª, en los que el monómero etilénicamente saturado es cloruro de vinilo.

25 25ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 21ª, en los que se encuentra presente durante dicha polimerización de 0,001 a 0,50 por ciento en pe

Rg



so, basado en el monómero insaturado, de un iniciador de radicales libres, orgánico, adicional seleccionado del grupo que consta de poliéstres de butilo terciario, peróxidos de diacilo, ésteres de peroxidicarbonato, y azo-bis-isobutironitrilo.

26ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 21ª, en los que el anhídrido se selecciona del grupo que consta de anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido isobutírico y mezcla de dichos anhídridos; y el agente tampón alcalino se selecciona del grupo que consta de bicarbonato sódico e hidruro de amonio cuaternario.

27ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento para polimerizar materiales, etilénicamente insaturados, especialmente cloruro de vinilo con iniciador de radicales libres, cuyos perfeccionamientos comprenden llevar a cabo la polimerización en presencia de un sistema iniciador que comprende (a) de 0,001 a 3 por ciento en peso, aproximadamente, basado en el cloruro de vinilo, de un anhídrido de ácido, por lo menos, representado mediante la fórmula general,

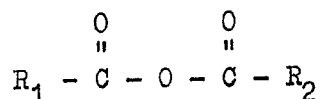
25

Re

4.6.74



21 JUN 1974



5 en la que R_1 y R_2 se seleccionan cada uno del grupo que consta de radicales alcohilo de $C_1 - C_{20}$ y radicales cicloalcohilo y arilo de $C_6 - C_{10}$; (b) peróxido de hidrógeno, estando comprendida la proporción molar de peróxido de hidrógeno a anhídrido de ácido
10 entre 0,5:1 y 10,0:1, aproximadamente, y (c) de 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el cloruro de vinilo, de un reactivo tampón alcalino.

28ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 27ª, en los que el anhídrido de ácido se selecciona del grupo que consta de anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido isobutírico y mezcla de tales anhídridos.

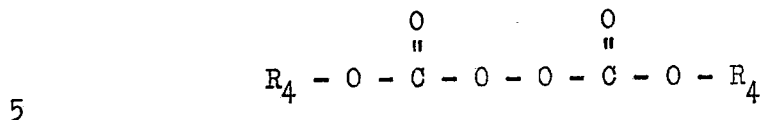
29ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 27ª en los que el reactivo tampón se selecciona del grupo de bicarbonato sódico e hidruro de amonio cuaternario.

30ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 27ª, en los que se usa también para efectuar dicha polimerización de 0,001 a aproximadamente 0,50 por ciento en peso, basado en el cloruro de vinilo,

25
Rg
4.6.74



de un éster de peroxidicarbonato representado por la fórmula,



en la que R_4 es un grupo alifático de 1 a 20 átomos de carbono.

31ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 30ª, en los que el éster de peroxidicarbonato es peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo, o peroxidicarbonato de di-4-butilo terciario-ciclohexilo.

10

32ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 27ª, en los que la polimerización se lleva a cabo en un medio acuoso.

15

33ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 27ª, en los que la polimerización se lleva a cabo como una polimerización en masa y el reactivo tamponante alcalino es una base orgánica.

20

34ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 27ª, en los que se usa también para llevar a cabo dicha polimerización de 0,001 a 0,50 por ciento en peso, basado en el cloruro de vinilo, de un ini-

25

Be



ciador de radicales libres, orgánico, adicional seleccionado del grupo que consta de peroxiésteres de butilo terciario, peróxidos de diacilo, ésteres de peroxi dicarbonato y azo-bis-isobutironitrilo.

5 35ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento para polimerizar materiales etilénicamente insaturados, especialmente cloruro de vinilo en un medio de polimerización acuoso con iniciadores de radicales libres en un reactor, cuyos perfeccionamientos comprenden introducir en dicho medio de polimerización (a) de 0,001 a aproximadamente 3 por ciento en peso de anhídrido de ácido seleccionado del grupo que consta de anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido isobutírico y mezclas de dichos anhídrido y

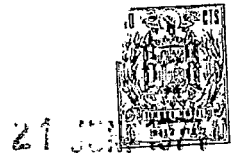
10

15 (b) peróxido de hidrógeno, estando comprendida la proporción molar de peróxido de hidrógeno a anhídrido de ácido entre 0,5:1 y 10,0:1 aproximadamente, llevando a cabo dicha polimerización en presencia de 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el cloruro de vinilo, de un reactivo tampón alcalino, y retirar policloloruro de vinilo del reactor.

20

25 36ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 35ª, en los que se introduce también en el medio de polimerización un iniciador de radicales libres, orgánico, adicional seleccionado del grupo que consta

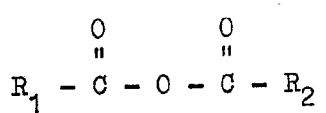
Be
4.6.74



5 de peroxiésteres de butilo terciario, peróxidos de diacilo, ésteres de peroxidicarbonato y azo-bis-iso butironitrilo, en cantidades comprendidas entre 0,001 y aproximadamente 0,50 por ciento en peso, basadas en el cloruro de vinilo.

10 37ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento para polimerizar materiales etilénicamente insaturados, especialmente materiales vinílicamente insaturados susceptibles de polimerización de radicales libres con iniciadores del tipo de radicales libres, cuyos perfeccionamientos comprenden llevar a cabo dicha polimerización en presencia de un sistema iniciador que comprende, en combinación (a) un anhídrido de ácido representado mediante la fórmula general,

15



20 en la que R₁ y R₂ se seleccionan cada uno de alcoholo de cadena normal de C₁-C₂₀ e isobutirilo, (b) peróxido de hidrógeno, y (c) reactivo tampón alcalino, usándose dichos anhídrido y peróxido de hidrógeno en cantidades suficientes para polimerizar el material etilénicamente insaturado.

25 38ª.- Perfeccionamientos según la reivindi

6.4.74 *De*

5 cación 37ª, en los que el anhídrido se selecciona del grupo que consta de anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido isobutírico y mezcla de dichos anhídridos; y el reactivo tampón alcalino se selecciona del grupo que consta de bicarbonato sódico e hidruro de amonio cuaternario.

10 39ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 38ª, en los que se introduce también en el medio de polimerización un iniciador de radicales libres, orgánico, adicional seleccionado del grupo que consta de peroxiéstres de butilo terciario, peróxidos de diacilo, éstres peroxidicarbonato y azo-bis-isobutironitrilo, en cantidades de 0,001 a aproximadamente 0,50 por ciento en peso, basadas en el material vinílicamente insaturado.

15 40ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 39ª, en los que el material insaturado es cloruro de vinilo.

20 41ª.-Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de polimerizar materiales etilénicamente insaturados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25
6.4.74



21 JUL 1974

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

Madrid,

P.A.

21 JUL 1974

5

Attestado de Existencia
[Signature]

[Signature]

6.4.74
DBF.