

418247

P.- 55.207

Case No: 5226

File No: F-5226-Ch

División: Chemical



MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PPG INDUSTRIES, INC.

entidad norteamericana

establecida en One Gateway Center, Pittsburgh,
Pensilvania 15222, Estados Unidos de
América.

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL PROCEDIMIENTO
DE POLIMERIZAR MATERIALES ETILENICAMENTE INSATURADOS"

(Clase Internacional C08f)

1-10-73

- 1 -



DESCRIPCION DE LA INVENCION

La polimerización de materiales etilénica-
mente insaturados susceptibles de polimerización de
tipo radical libre, p.ej., de monómeros insaturados
5 de tipo vinílico, tales como cloruro de vinilo, con
peróxidos orgánicos está perfectamente registrada en
la bibliografía y ha encontrado una extensa aplica-
ción en la industria. Entre los peróxidos orgánicos
sugeridos para uso como iniciadores para tales mate-
10 riales monómeros se encuentran los peróxidos de dia-
cilo, tales como peróxido de dilauroílo, peróxido de
dibenzofílo y peróxido de diisobutirilo; peroxidicar-
bonatos de dialcoholo, tales como peroxidicarbonato
de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo,
15 peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato
de dicitclohexilo, peroxidicarbonato de di-4-t-butilci-
clohexilo y peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo; y
t-butilperoxi-ésteres, tales como t-butilperoxi-piva-
lato y t-butilperoxi-neodecanoato.

20 Los peróxidos orgánicos comercialmente ase-
quibles, si bien son utilizados extensamente como ini-
ciadores de polimerización, tienen una utilidad limi-
tada debido a que su velocidad de descomposición a una
temperatura particular es fija, y debido también a que
25 la temperatura a la que se lleva a cabo la polimeriza-



ción del monómero afecta a las propiedades del producto polímero obtenido. Así, para resultados óptimos, - la velocidad de descomposición del iniciador a la temperatura de polimerización debería ser tal que la polimerización pueda llevarse a cabo a una velocidad útil. Por consiguiente, la industria de polimerización prefiere, en muchos casos, emplear iniciadores que tengan una reactividad apreciable a temperaturas relativamente bajas, p.ej., inferiores a 50°C, a fin de que se puedan lograr altas velocidades de polimerización a tales temperaturas. Es, por supuesto, axiomático que los peróxidos orgánicos son compuestos inestables y que su inestabilidad aumenta con su reactividad. Los peróxidos orgánicos altamente reactivos tienen la ventaja de descomponerse, en muchos casos con rapidez, a la temperatura ambiente. Así pues, los riesgos asociados con el empleo de tales peróxidos son grandes.

A temperaturas superiores a la temperatura ambiente, los peróxidos orgánicos son en muchos casos explosivos. Un gran número de peróxidos orgánicos tienen la desventaja de ser muy sensibles al impacto. Es sabido, por ejemplo, que el peróxido de diacetilo, el peróxido de dipropionilo y el peróxido de diisobutirilo se descomponen explosivamente por calentamiento. - Los compuestos antes mencionados son también muy sen-



sibles al impacto, lo que explica que se presenten en el comercio en forma flegmatizada. El peróxido de dipivaloilo no se utiliza probablemente en la industria, a pesar de su elevada reactividad, debido a su gran -
5 inestabilidad.

La reactividad de los peróxidos de diacilo depende, en parte, de la naturaleza de los grupos hidrocarburados unidos a los átomos de carbono carbonílicos. Por ejemplo, el peróxido de lauroilo reacciona
10 con relativa lentitud a temperaturas bajas. Se ha informado que, con objeto de conseguir tiempos de polimerización cortos cuando se utiliza peróxido de lauroilo, se requieren grandes cantidades de tal iniciador, o bien tiene que elevarse la temperatura de poli-
15 merización. Ambas alternativas antes mencionadas son a menudo indeseables, ya que el empleo de mayores concentraciones de iniciador afecta a la estabilidad térmica del polímero producido, esto es, a la capacidad del polímero para soportar temperaturas elevadas sin
20 que se altere su color; mientras que el empleo de temperaturas de polimerización más altas da lugar a una reducción en el peso molecular del polímero producido con el efecto consiguiente sobre las propiedades físicas del polímero.

25 Los peróxidos de diacilo más reactivos, ta-



25

1970

les como peróxido de diisobutirilo, si bien reaccio-
nan con mayor rapidez a temperaturas relativamente -
bajas, presentan, como consecuencia, mayores riesgos
en su síntesis, transporte y utilización. Con frecuen-
5 cia, se requieren medios de refrigeración para su
transporte y almacenamiento. Ulteriormente, los peró-
xidos de diacilo más reactivos tienden también a ago-
tarse pronto a las temperaturas convencionales de po-
limerización actualmente empleadas, esto es, se des-
10 componen por completo antes que la reacción de poli-
merización haya avanzado hasta un porcentaje elevado
de conversión del monómero en polímero. El empleo de
cantidades mayores de los iniciadores más reactivos
contrarrestará el agotamiento prematuro; sin embargo,
15 dicha solución no es deseable, por la razón de que la
reacción de polimerización se hace demasiado rápida y
la cantidad de calor generada en el reactor no se pue-
de disipar adecuadamente. El resultado puede ser una
reacción de polimerización incontrolable que transcu-
20 rre a temperaturas más altas que lo deseado, con el
efecto consiguiente sobre las propiedades físicas del
polímero, ocasionado por la reducción en el peso mole-
cular.

Los peroxidicarbonatos de dialcoholo, tales
25 como el peroxidicarbonato de diisopropilo, se han en-



contrado sumamente adecuados para uso como iniciadores para la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo, a las temperaturas de polimerización utilizadas convencionalmente, es decir, de 45 a 80°C. Aún cuando los peroxidicarbonatos proporcionan generalmente velocidades de polimerización globales satisfactorias, es deseable todavía una reducción adicional en el tiempo del ciclo de polimerización.

10 La mayoría de los peróxidos de diacilo de utilización industrial en la actualidad sufren descomposición a velocidades satisfactorias a temperaturas comprendidas entre 50°C y 100°C. Son todavía escasos los iniciadores económicamente útiles y seguros para polimerizaciones a temperaturas inferiores a 50°C, y existe una necesidad perentoria de los mismos debido a que los productos polímeros obtenidos a tales temperaturas poseen propiedades diferentes que los polímeros obtenidos a temperaturas superiores a 50°C, y debido también a que su utilización en combinación con los iniciadores comerciales convencionales daría como resultado un aumento de la producción en las instalaciones existentes.

25 Se ha descubierto ahora que los riesgos y problemas asociados con el empleo de los iniciadores más -



27 vol. 1

reactivos del tipo de radical libre, es decir, de los iniciadores capaces de producir concentraciones adecuadas de especies químicas consistentes en radicales libres para iniciar y propagar las polimerizaciones a 5 temperaturas relativamente bajas (inferiores a 50°C), se pueden eliminar mediante el uso de un método nuevo que proporciona un sistema iniciador en un medio de polimerización útil para la polimerización de materiales etilénicamente insaturados.

10 De acuerdo con el método presente, se introducen por separado un anhídrido de ácido y un peroxiácido orgánico (perácido) en el recipiente de polimerización y en el medio de polimerización. La presencia combinada del anhídrido de ácido y del perácido antes 15 mencionados afecta a la polimerización del material etilénicamente insaturado cargado al recipiente de polimerización. Se ha encontrado adicionalmente que el anhídrido de ácido y el perácido antes mencionados se pueden utilizar con ventaja en combinación con un ini 20 ciador adicional orgánico del tipo de radical libre, tal como peróxido de lauroilo, un peroxidicarbonato de dialcoholo o azobisisobutironitrilo, a fin de proporcionar una polimerización suave y continua con tiempos de ciclo de polimerización más cortos que cuando 25 se utiliza exclusivamente tal iniciador adicional



orgánico del tipo de radical libre.

DESCRIPCION BREVE DEL DIBUJO

El dibujo adjunto es una representación gráfica del porcentaje de conversión en polímero del monómero de cloruro de vinilo a 50°C en función del tiempo de polimerización, en horas, utilizando como sistemas iniciadores (1) peroxidicarbonato de di-n-propilo, anhídrido isobutírico y ácido peracético, (2) peroxidicarbonato de di-n-propilo, y (3) anhídrido isobutírico y ácido peracético.

DESCRIPCION DETALLADA

El procedimiento descrito en esta memoria es aplicable a la polimerización de materiales etilénicamente insaturados, esto es, materiales que contienen un enlace etilénico $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ - \text{C} = \text{C} - \end{matrix}$ o vinílico ($\text{CH}_2 = \text{C}$) que son susceptibles de polimerización del tipo de radical libre. Ejemplos de tales compuestos incluyen: olefinas sustituidas con grupos arilo, tales como estireno, alfa-cloroestireno y análogos; ácidos acrílicos y ácidos acrílicos sustituidos en posición alfa, p. ej., ácido metacrílico, alcohol-ésteres $\text{C}_1 - \text{C}_4$, nitrilos y amidas de tales ácidos, tales como acrilonitrilo, alfa-metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilamida, acrilamida



y análogos; ésteres vinílicos, éteres, cetonas y com-
puestos heterocíclicos de vinilo y de vinilideno que
contienen halógenos, tales como cloruro de vinilo, -
cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato
5 de vinilo, butirato de vinilo, fluoruro de vinilo, -
fluoruro de vinilideno, clorofluoretileno, tetrafluoro-
retileno, 1,1-difluor-2,2-dicloroetileno, perfluoro-
propileno, 3,3,3-trifluoropropileno, 3,3,3-tricloro-
propileno y 2-cloropropileno y análogos; y poliésteres
10 res insaturados.

Los poliésteres insaturados se preparan tí-
picamente por la reacción entre ácidos o anhídridos
dibásicos y alcoholes polivalentes, uno de los cua-
les es insaturado. Por regla general, el reactivo de
15 ácido o anhídrido es insaturado. Ejemplos comunes de
los mismos incluyen ácido maleico, anhídrido maleico,
ácido fumárico y ácido itacónico. Con frecuencia, se
utilizan ácidos o anhídridos saturados además del áci-
do insaturado. Ejemplos de los mismos incluyen ácido
20 y anhídrido cloréndico, ácido y anhídrido succínico,
ácido sebácico, ácido y anhídrido ftálico, ácido isof-
tálico, ácido tereftálico y ácido adípico.

Los alcoholes polivalentes son típicamente
divalentes, pero pueden contener tres o más grupos -
25 hidroxilo. Ejemplos de alcoholes saturados incluyen



23 1973

etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, tetraetilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita y otros. De los alcoholes insaturados, el más corriente es el alcohol alílico.

La preparación de poliésteres insaturados es bien conocida. Véase, por ejemplo, la Patente de los EE.UU. 3.390.135. Haciendo reaccionar posteriormente el poliéster insaturado con un monómero de tipo vinílico, tal como acetato de vinilo, estireno y metacrilato de metilo, se forman resinas tridimensionales reticuladas. La copolimerización del poliéster insaturado con el monómero vinílico para formar resinas poliéster insaturadas es iniciada por radicales libres, dado que la reacción es en esencia una polimerización de tipo vinílico. El presente procedimiento es aplicable, por tanto, a la preparación de resinas de poliéster insaturadas.

Así pues, el presente procedimiento proporciona una fuente útil y segura de radicales libres para la industria de los polímeros. Aplicaciones adicionales incluyen agentes de curado para elastómeros, p.ej., caucho natural y caucho de butadieno, poliuretanos y adhesivos, y como agentes de reticulación para poliolefinas, p.ej., polietileno y copolímeros que contienen etil

23 00



leno.

El presente procedimiento es particularmente aplicable a la polimerización de cloruro de vinilo, así como a la copolimerización de mezclas de dos o más de los materiales monómeros antes mencionados, p.ej., la polimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros copolimerizables, tales como bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y análogos. Cuando se copolimeriza cloruro de vinilo con otro u otros monómeros copolimerizables con aquél, se utiliza el cloruro de vinilo generalmente en cantidades mayores del 50% en moles, p.ej., de 75 a 95 por ciento en moles de cloruro de vinilo y de 5 a 25 por ciento de uno o más de los otros monómeros insaturados copolimerizables. El tipo de productos polímeros considerados en esta memoria incluye copolímeros de injerto, al azar, alternantes y en bloque. La naturaleza exacta del producto polímero es función más del procedimiento de polimerización que del iniciador utilizado en particular.

El tipo de polímero producido por la polimerización o copolimerización de los materiales polimerizables antes mencionados, p.ej., monómeros tales como cloruro de vinilo, depende en gran medida de la temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización. Por



ejemplo, se prepara poli(cloruro de vinilo) que tiene propiedades útiles para aplicaciones industriales importantes de dicho polímero, a temperaturas de polimerización comprendidas dentro del intervalo que va de
5 40 a 65°C.

Se ha encontrado que los iniciadores de peroxidicarbonato de dialcohol, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, son reactivos y poseen eficiencias elevadas a temperaturas comprendidas desde -
10 aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 80°C, p.ej., de 45 a 55°C. Aunque los peroxidicarbonatos proporcionan generalmente velocidades de polimerización globales satisfactorias, es deseable todavía una reducción adicional de la duración del ciclo de polimerización.
15 Esto puede lograrse reduciendo el período de calentamiento del ciclo de polimerización. En una polimerización típica de cloruro de vinilo por cargas, el contenido del recipiente de polimerización se halla normalmente a la temperatura ambiente o a temperatura inferior al comienzo del ciclo. El contenido se calienta
20 o se deja que se caliente hasta temperaturas que se aproximan a la temperatura de polimerización deseada. Llegado dicho momento, se retira calor del recipiente por medios de intercambio de calor indirecto a fin de
25 mantener la temperatura de polimerización en el nivel



deseado. La mayoría de los recipientes de polimerización utilizan agua a la temperatura ambiente como medio de enfriamiento para retirar el exceso de calor - de la polimerización, lo cual limita la velocidad de en-
5 friamiento, esto es, la velocidad con que se puede retirar calor del recipiente. Esto, a su vez, restringe el tipo de iniciadores que pueden utilizarse para iniciar la polimerización en tales recipientes a aquellos iniciadores que generan radicales libres con aceptable
10 uniformidad en todo el intervalo de temperatura deseado.

El empleo de iniciadores de baja temperatura, esto es, iniciadores activos por debajo de 50°C, p.ej., en el intervalo de 20 a 30°C, tropieza con muchas difi-
15 cultades. En virtud del propio requisito de que el iniciador sea térmicamente inestable a la temperatura ambiente, tales iniciadores son peligrosos durante su preparación, transporte, almacenamiento y utilización en las instalaciones industriales de polimerización.
20 Tales iniciadores se pueden transportar, si acaso, en solución diluída y han de refrigerarse tanto en el lugar de su fabricación, como durante el transporte y durante el almacenamiento antes de ser utilizados. Adicionalmente, tales iniciadores de baja temperatura, -
25 p.ej., peróxido de diisobutirilo, pueden ocasionar tam

23 Oct. 73



bién dificultades en la reacción de polimerización de
bido a que aquéllos se pueden descomponer con excesi-
va rapidez y ocasionar la generación de una cantidad
excesiva de calor de polimerización. En tal caso pue-
5 de sobrepasarse la capacidad de enfriamiento del reci-
piente, con lo que aumentará la temperatura de polime-
rización por encima del nivel deseado, y se verán afec-
tadas de este modo desfavorablemente las propiedades
del polímero producido. Adicionalmente, los denomina-
10 dos iniciadores de baja temperatura se pueden agotar
prematuramente cuando se alcanzan temperaturas de po-
limerización más altas, lo cual da como resultado una
conversión del monómero sustancialmente inferior a la
conversión de 80 a 92 por ciento alcanzada por regla
15 general en las polimerizaciones por cargas.

Se ha descubierto ahora inesperadamente que
el empleo combinado de anhídrido(s) de ácido y pero-
xi-ácido(s) orgánico(s) (perácido(s)) en el medio de
polimerización da como resultado la polimerización
20 suave y controlada de los monómeros etilénicamente in-
saturados. Mediante regulación de la cantidad de an-
hídrido y perácido utilizada, se puede iniciar la po-
limerización a una temperatura relativamente baja, es-
to es, a 20-30°C, y puede continuarse aquélla hasta
25 una conversión sustancial, esto es, del 80 al 92 por

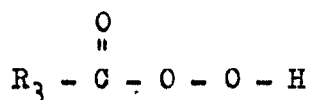


cluyen: anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido pivalico, anhídrido valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido 2-metil-butírico, anhídrido 2-etil-butírico, anhídrido caproico, anhídrido caprílico, anhídrido isocaproico, anhídrido n-heptanoico, anhídrido nonanoico, anhídrido 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, anhídrido fenilacético, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 3-metilciclopentanocarboxílico, anhídrido beta-metoxipropiónico, anhídrido alfa-etoxibutírico, anhídrido benzoico, anhídrido o-, m-, y p-toluico, anhídrido trimetilbenzoico, anhídrido o-, m-, y p-clorobenzoico, anhídrido o-, m-, y p-bromobenzoico, anhídrido o-, m-, y p-nitrobenzoico, anhídrido o- y p-hidroxibenzoico, anhídrido o-, m-, y p-aminobenzoico, y anhídrido o-, m-, y p-metoxibenzoico.

En combinación con los anhídridos de ácido antes mencionados, se utilizan, de acuerdo con el presente procedimiento, peroxi-ácidos orgánicos (perácidos). Preferiblemente, los perácidos son los de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o aromáticos. Tales peráci



dos pueden representarse por la fórmula general,



en la que R_3 es un radical alifático, p.ej., alcoholo,
5 que tiene de uno a 20 átomos de carbono o un radical
arilo que tiene de seis a diez átomos de carbono. Pre-
feriblemente, el radical alcoholo contiene de uno a 12
átomos de carbono. El grupo alifático puede, por su-
puesto, ser de cadena ramificada o recta. Los radica-
10 les alcoholo y arilo pueden contener grupos sustituyen-
tes que no afecten desfavorablemente a la reacción de
polimerización ni al polímero producido, p.ej., grupos
alcoxi, halógeno, tales como cloro, bromo o flúor, hi-
droxilo, amido, ciano, nitroso, nitro, etc.

15 Ejemplos de perácidos incluyen: ácido peracé-
tico, ácido permonocloroacético, ácido trifluoroperacé-
tico, ácido perdicloroacético, ácido pertricloroacéti-
co, ácido perpropiónico, ácido permonocloropropiónico,
ácido perdicloropropiónico, ácido perbromoacético, áci-
20 do perbromopropiónico, ácido per-alfa-cloroláurico,
ácido per-alfa-alfa-dicloroláurico, ácido per-12-hidro-
xiesteárico, ácido per-alfa-bromocáprico, ácido per-alfa-
bromoesteárico, ácido perglicólico, ácido peroxilác-
tico, ácido perpirúvico, ácido 3-cloro-perbenzoico, áci-
25 do m-bromo-perbenzoico, ácido pentafluoro-perbenzoico,



ácido p-terc.butil perbenzoico, ácido perisopropióni-
co, ácido per-n-butírico, ácido perisobutírico, ácido
pervalérico, ácido perpiválico, ácido perisovalérico,
ácido percaproico, ácido percaprílico, ácido pernona-
5 noico, ácido perdecanoico, ácido perneodecanoico, áci-
do perheptanoico, ácido perundecanoico, ácido perláuri-
co, ácido pertridecanoico, ácido permirístico, ácido
perpentadecanoico, ácido perpalmítico, ácido perhepta-
decanoico, ácido peresteárico, ácido pernonadecanoico,
10 ácido pereicosanoico, ácido per(alfa-etildecanoico),
ácido per(alfa-etildodecanoico), ácido per(alfa-fenil-
dodecanoico), ácido fenilperacético, ácido peroxifuroi-
co, ácido ciclohexanopercarboxílico, ácido perbenzoico,
ácido 2-, 3-, y 4-nitroperbenzoico, ácido 2-cloro-per-
15 benzoico, ácido 4-cloro-perbenzoico, ácido 2,4- y 3,4-di-
cloroperbenzoico, ácido p-fluoro-perbenzoico, ácido
2-metil-perbenzoico, ácido p-isopropil-perbenzoico, áci-
do 4-metoxi-perbenzoico, ácido 4-cianobenzoico, ácido
o- y m-amino-perbenzoico, ácido o- y p-hidroxiperben-
20 zoico, ácido o-bromoperbenzoico, ácido 2-metil-perbu-
tírico, ácido 2-etil-perbutírico y ácido perftálico.

Los anhídridos de ácido se preparan típica-
mente en la industria por calentamiento del ácido car-
boxílico correspondiente con anhídrido acético y elimi-
25 nación del ácido acético formado por destilación. Este



método es útil para preparar anhídridos en los que R_1 y R_2 sean iguales. Un procedimiento adicional para producir anhídridos de ácido consiste en condensar un cloruro de ácido con la sal de sodio del mismo ácido.

5 Este procedimiento puede utilizarse para preparar anhídridos en los que R_1 y R_2 sean iguales o diferentes. Así, por condensación de un cloruro de ácido con la sal de sodio de un ácido carboxílico diferente, se pueden preparar anhídridos de ácido asimétricos.

10 Se conocen numerosos métodos para la preparación de peroxi-ácidos. Los ácidos peroxicarboxílicos inferiores (hasta C_4) se preparan generalmente por la reacción directa catalizada por ácidos entre el ácido carboxílico correspondiente y peróxido de hidrógeno de
15 concentración comprendida entre 30 y 98 por ciento. Resinas cambiadoras de ion del tipo de ácido sulfúrico o de ácido sulfónico son los catalizadores más efectivos y más comúnmente utilizados. Con ácidos carboxílicos alifáticos insolubles en agua hasta C_{16} ó C_{18} , el ácido
20 sulfúrico concentrado es un disolvente y medio de reacción mutuo. Los rendimientos en peroxi-ácidos C_6 a C_{16} son usualmente altos y algunas veces cuantitativos cuando se emplea el exceso apropiado de peróxido de hidrógeno de concentración comprendida entre 50 y 65 por
25 ciento. Los ácidos alifáticos de 18 átomos de carbono y



de cadena más larga son también insolubles en ácido sulfúrico, pero puede emplearse en su lugar ácido metanosulfónico. Peroxi-ácidos alifáticos o aromáticos sustituidos en la cadena se pueden preparar también por el procedimiento del ácido metanosulfónico. Se han obtenido también ácidos peroxicarboxílicos por la reacción de cloruros o anhídridos de ácidos carboxílicos con peróxido de hidrógeno o peróxido de sodio. Un método adicional para la preparación de ácidos peroxicarboxílicos implica la auto-oxidación controlada, iniciada por radicales libres, de aldehidos en fase líquida. Detalles de los métodos antes mencionados pueden encontrarse en Organic Peroxides, Volumen I, páginas 313-433, Daniel Swern, Editor, Wiley-Interscience, Nueva York, N.Y. (1970).

La cantidad de anhídrido de ácido utilizada en la práctica del presente procedimiento puede variar ampliamente y dependerá del monómero polimerizado y de la temperatura a la que se conduzca la polimerización. Típicamente, sin embargo, se utiliza desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3 por ciento en peso de anhídrido de ácido, basado en la cantidad total de monómero polimerizado. Con respecto a la polimerización del cloruro de vinilo, son adecuadas cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,01 y aproximadamen-



te 1 por ciento en peso de anhídrido de ácido.

La cantidad de perácido utilizada en la práctica del presente procedimiento variará, dependiendo de la cantidad de anhídrido empleada. Se prefiere utilizar una cantidad equimolecular de perácido, basada en el anhídrido; sin embargo, puede utilizarse menos de o más de un equivalente molar de perácido, p.ej., en esta memoria se considera una proporción molar de anhídrido a perácido comprendida entre aproximadamente 0,1 : 1 y aproximadamente 5 : 1. Preferiblemente, se utiliza una proporción molar de 1 : 1.

Si bien no se conoce con certeza el mecanismo particular por el que el anhídrido de ácido y el perácido causan la polimerización de los materiales monómeros arriba descritos, se cree que al menos una porción del anhídrido se combina con el perácido para formar el correspondiente peróxido de diacilo. El peróxido de diacilo, a su vez, se descompone para formar radicales libres que inician la polimerización del monómero. De las pruebas experimentales de que se dispone, se deduce que la formación del peróxido de diacilo tiene lugar simultáneamente con la reacción de polimerización. Eligiendo convenientemente el anhídrido de ácido y el perácido, es posible producir una diversidad de uno o más peróxidos de diacilo, tanto simétricamente



cos como asimétricos, en el medio de polimerización. Como la reactividad de los peróxidos de diacilo depende, en parte, de la naturaleza del sustituyente de alcohol que rodea el grupo peróxido, es posible, por consiguiente, llevar a cabo polimerizaciones con una gran diversidad de peróxidos de diacilo sin los riesgos inherentes al empleo del peróxido per se.

Adicionalmente, utilizando más de un anhídrido y/o más de un perácido, es posible producir varios peróxidos de diacilo diferentes en el mismo medio de polimerización y llevar a cabo así la polimerización en presencia de peróxidos de diacilo que tengan distintas reactividades. Por ejemplo, puede utilizarse una mezcla de anhídridos acético e isobutírico en conjunción con ácido peracético y/o ácido perisobutírico para formar, teóricamente, peróxido de diacetilo, peróxido de acetilo-isobutirilo, y peróxido de diisobutirilo. El procedimiento arriba descrito, por tanto, permite el empleo de iniciadores muy reactivos, de baja temperatura, sin los riesgos inherentes asociados con el empleo de tales peróxidos en forma neta (preformada), debido a que los anhídridos y perácidos descritos arriba son materiales relativamente seguros en lo que respecta a su preparación, transporte, almacenamiento y manipulación.



Además del anhídrido y del perácido, se ha encontrado que la presencia de un reactivo tampón al calino en el medio de polimerización hace que mejore la interacción del anhídrido de ácido con el perácido.

5 Reactivos alcalinos adecuados que se pueden utilizar incluyen los carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino, tales como los carbonatos y bicarbonatos de sodio, potasio y calcio, así como hidróxido de sodio, - acetato de sodio, bórax, tartrato de potasio, citrato

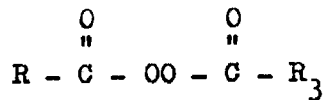
10 de sodio, fosfato trisódico, pirofosfato de sodio, hi dróxido de amonio y agentes tensoactivos de Triton. - La cantidad de reactivo tampón utilizada no es crítica, y típicamente varía desde 100 a 1000 por ciento en peso, basada en la cantidad de anhídrido de ácido

15 utilizada. Una concentración adecuada de reactivo tam pón está comprendida entre aproximadamente 0,01 por ciento y aproximadamente 10 por ciento en peso, y pre feriblemente entre aproximadamente 0,5 por ciento y aproximadamente 1,5 por ciento, de la alimentación de

20 monómero. El reactivo tampón se utiliza para mantener el pH de la mezcla de reacción entre 6 y 12, preferiblemente entre 8 y 9.

Los peróxidos de diacilo que se cree se ge neran in situ en el medio de polimerización, pueden

25 representarse por la fórmula general,



5 en la cual R es R₁ ó R₂ procedente del anhídrido de ácido, y R₃ es un resto procedente del ácido peroxi-carboxílico. R₁, R₂ y R₃ se definen arriba. Ejemplos típicos de los mismos incluyen los peróxidos de diacetilo, dipropionilo, diisobutirilo, dibutirilo, acetil-isobutirilo, acetil-butirilo, acetil-valerilo, acetil-propionilo, acetil-pivalilo, acetil-benzoilo y acetil-10 -2-metil-butirilo.

La práctica del presente procedimiento es especialmente útil en la polimerización de materiales monómeros descritos hasta ahora en un medio acuoso. En una polimerización en suspensión típica, el recipiente de polimerización se llena con agua a la que se añaden 15 agentes de suspensión, terminadores de cadena, anhídrido(s) de ácido, ácido(s) peroxicarboxílico(s) y agente tampón. El monómero polimerizable se carga después en el recipiente, y se cierra éste último.

20 La cantidad de agua utilizada, la cual es típicamente agua desmineralizada, es grande, basada en la cantidad de material monómero cargada en el recipiente. Son comunes proporciones de dilución de 2 : 1 a 40 : 1, usualmente de 3 : 1 a aproximadamente 20 : 1. A 25 las proporciones de dilución, es sorprendente encontrar



que el anhídrido de ácido y el perácido, en las cantidades típicas utilizadas para producir cantidades de iniciador capaces de iniciar la reacción, reaccionan de hecho entre sí para generar in situ lo que se cree
5 es un peróxido de diacilo. Esto es especialmente sorprendente, ya que el anhídrido de ácido y el perácido se hidrolizan también en el agua. Podría haberse supuesto, por tanto, que con las diluciones arriba indicadas las reacciones de hidrólisis en competencia del
10 anhídrido de ácido y el perácido procedieran a tal velocidad que, en todo caso, se formase una cantidad de peróxido de diacilo mucho menor que la cantidad necesaria para iniciar y propagar una reacción de polimerización. Por ejemplo, experimentos similares realiza
15 dos utilizando cloruros de ácido, los cuales se hidrolizan también fácilmente en agua, en lugar del anhídrido de ácido arriba descrito, no dieron como resultado reacción de polimerización alguna.

La temperatura a la que se lleva a cabo la
20 polimerización de los materiales monómeros arriba descritos puede variar, por supuesto, dentro de un amplio intervalo. Las temperaturas utilizadas en particular dependerán del material particular empleado y de las propiedades del polímero deseado, dado que, como se
25 ha indicado anteriormente, la temperatura de polimeri



zación afecta a las propiedades del polímero. Por regla general, tales polimerizaciones se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 95°C. Con referencia particular a

5 la polimerización de cloruro de vinilo y a la copolimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros copolimerizables, p.ej., acetato de vinilo o cloruro de vinilideno, las temperaturas de copolimerización

10 están comprendidas típicamente entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 70°C.

En la realización de la polimerización de materiales monómeros, como se ha descrito arriba, las cantidades de anhídrido de ácido y perácido introducidas en el recipiente de polimerización se seleccionan

15 de tal manera que produzcan o generen una cantidad teórica de peróxido de diacilo, esto es, suponiendo que la totalidad del anhídrido de ácido introducida en el recipiente reaccione con una cantidad equimolar del perácido introducido análogamente. Teniendo en

20 cuenta las reacciones de hidrólisis en competencia, se cree que no se combina la totalidad del anhídrido de ácido y del perácido introducidos para formar el peróxido de diacilo correspondiente. La cantidad de peróxido de diacilo utilizada teóricamente, por tanto,

25 variará típicamente desde aproximadamente 0,01



hasta aproximadamente 1,0 por ciento en peso, basada en la cantidad total de monómero o material monómero utilizada. Más generalmente, se hace referencia a la cantidad de peróxido de diacilo que se requiere para
5 iniciar y mantener la reacción de polimerización como una cantidad iniciadora.

En la realización del procedimiento de la presente invención, el anhídrido de ácido y el perácido se introducen por separado y en cualquier orden
10 de sucesión en el recipiente de polimerización, es decir, en el medio en el cual se lleva a cabo la polimerización. Así, el anhídrido de ácido y el perácido se pueden introducir por separado pero simultáneamente en el recipiente de polimerización, el anhídrido de
15 ácido puede introducirse primeramente en el recipiente de polimerización seguido por el perácido, o viceversa. Adicionalmente, como la polimerización no se inicia hasta que tanto el anhídrido de ácido como el perácido están presentes en el recipiente de polimerización, es
20 posible introducir en primer lugar uno solo de los componentes reaccionantes, esto es, el anhídrido de ácido o el perácido, en el recipiente de polimerización, cargar el monómero o material monomérico en el recipiente,
25 e introducir después el otro componente reaccionante. El componente reaccionante cargado en último lugar



en el recipiente se puede cargar con el monómero. El modo de efectuar la adición del anhídrido de ácido o del perácido en el medio de polimerización no es crítico para la práctica del presente procedimiento. -

5 Así pues, los componentes reaccionantes del iniciador se pueden introducir todos a la vez o bien pueden dosificarse de manera continua o intermitente, diluidos con un disolvente o diluyente apropiado, o en forma no diluida. Por disolvente o diluyente apropiado se
10 entiende cualquier material que no afecte a la estabilidad del anhídrido de ácido o del perácido, o que no afecte de modo perjudicial a la polimerización del monómero que se polimeriza ni a las propiedades del polímero producido. Si bien se hace referencia a los
15 recipientes de polimerización, etc., no se tiene la intención de que el uso del presente sistema iniciador se limite a los mismos. Así, el sistema puede utilizarse en cualquier recipiente en el que se requieran iniciadores, p.ej., moldes, "lay - ups", etc.

20 Como se ha mencionado, gran parte de las polimerizaciones comerciales de los monómeros arriba descritos tienen lugar en un medio de polimerización acuoso al que se ha añadido un agente emulsificante o de suspensión. Tales agentes contribuyen a suspender
25 o dispersar las partículas de polímero en el medio -



acuoso a medida que se forman, es decir, a formar un
efluente de tipo látex o suspensión espesa, que tie-
ne usualmente 35 por ciento o más de sólidos disper-
sados, el cual se descarga del recipiente de políme-
5 rización. El método presente de proporcionar cantida-
des iniciadoras de un iniciador de peróxido en un sis-
tema de polimerización es aplicable tanto a polimeri-
zaciones en emulsión como en suspensión, así como a
polimerizaciones en masa en las cuales no se utiliza
10 disolvente, p.ej., agua, alguno, y a polimerizaciones
en solución, en las que se utiliza un disolvente. Pa-
ra fines de brevedad, se hará referencia a ambos tí-
pos de sistemas acuosos colectivamente como polimeri-
zación en suspensión.

15 El agente de suspensión particular utiliza-
do en la práctica del presente procedimiento no es -
crítico. Tales materiales pueden ser no iónicos, ca-
tiónicos o aniónicos, así como mezclas de los mismos.
Ejemplos de agentes aniónicos son las sales de sodio
20 de hidrocarburos sulfatados o sulfonados y ácidos gra-
sos, tales como dioctil-sulfosuccinato de sodio, dode-
cilbencenosulfonato de sodio, decilbencenosulfonato
de sodio, laurilbencenosulfonato de amonio, estearil-
bencenosulfato de potasio, miristilnaftalenosulfonato
25 de potasio, oleato de potasio, laurato de amonio, lau



20

rato de sodio; aceite diesel sulfonado y lauril-sulfa
to de sodio (Duponol ME), alcoholnaftalensulfonato de
sodio (Ketal BX-78), sal de sodio de alcoholfenoxipo-
lioxietileno sulfatado (Alipol CO-433), sulfato de do
5 decilfenoxipoliioxietilenetil-amonio, ácido nonilfeno-
xiacético, ácido cresílico sulfatado, N-octadecilsul-
fosuccinamato de disodio, N-(1,2-dicarboxietil)-N-oc-
tadecilsulfosuccinamato tetrasódico, éster diamílico
del ácido sodio-sulfosuccínico, éster dihexílico del
10 ácido sodio-sulfosuccínico, éster bis(tridecílico) -
del ácido sodio-sulfosuccínico, dioctil-sulfosuccina-
to de sodio, dodecil-difenil-óxido-disulfonato de so-
dio, bencenosulfonato de potasio, sal de sodio de un
condensado de naftaleno sulfonado-formaldehido, sal
15 de sodio de sulfonato de polietoxi-alcohol-fenol, --
oleil-metil-tartrato de sodio y sal de trietanolami-
na de sulfonato de polietoxi-alcohol-fenol y fosfatos
orgánicos complejos (Gafac RE-610). Ejemplos de agen-
tes catiónicos son compuestos de amonio cuaternario,
20 tales como nitrato de estearamidopropil-dimetil-beta
hidroxietil-amonio, cloruro de cetil-piridinio y bro-
muro de cetil-trimetilamonio.

Ejemplos de agentes no iónicos son polímeros
de alto peso molecular de óxido de propileno y óxido
25 de etileno, nonilfenoxipoli(etileneoxi)etanolos (Ige



pal CO-630 y CO-880), alcohol graso polioxietilado (Emulphor ON-870), alcoholes de alcohol-aril-poliéter, tales como etanol-lauril-fenil-poliéter, condensados grasos de alcanolaminas, tales como trietanolamina, etanolamida de ácido graso de nuez de coco, propanolamida de ácido láurico, poli(glicol éter de alcohol graso), poli(glicol éter de miristil-fenol), monooleato de polioxietileno, septaoleato de polioxietilensorbita, oleato de polioxietilensorbita, laurato, poli(alcohol oxietilen-cetílico), poli(esteerato de oxietileno), estearato de glicolamida, y otros poli(oxietilen-alcanoles) y alcohol-fenoles que contienen de 2 a 40 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alcohol-fenol.

15 Se prefieren agentes de suspensión aniónicos, ya que éstos son más eficientes para la estabilización del látex de polímero resultante. De éstos, se encontrará que algunos son más útiles que otros, dependiendo de las condiciones del procedimiento, y
20 los más adecuados se pueden encontrar por simple experimentación. Otros agentes de suspensión que se pueden utilizar en la práctica del presente procedimiento son coloides protectores, tales como gelatina, metil-celulosa, goma tragacanto y poli(acetatos de vino)
25 lo) hidrolizados total o parcialmente. Otros agentes



23

incluyen fosfátidos hidroxilados de complejo de aceite de soja (Hidroxilecitina).

La cantidad de agente de suspensión utilizada varía típicamente desde 0,3 a 5 por ciento, basada en el peso de los monómeros polimerizables, aunque se pueden utilizar cantidades mayores o más pequeñas en algunas circunstancias, dado que las eficiencias de los agentes individuales varían. La suspensión del monómero en el medio acuoso se puede preparar por cualquier medio adecuado, tal como por agitación o batido del monómero, el agua y el agente de suspensión, juntamente, en un recipiente.

En una realización adicional del método presente, se introduce al menos un iniciador adicional orgánico de radicales libres que genera radicales libres en las condiciones de polimerización utilizadas en el medio de polimerización además del anhídrido de ácido y del perácido. En la aplicación más preferida del presente procedimiento, se utiliza un iniciador de radicales libres que tiene una eficiencia satisfactoria de generación de radicales libres a temperaturas que se aproximan a la temperatura deseada de polimerización. Tal temperatura es típicamente superior a aquella a la que el peróxido de diacilo (generado teóricamente por el anhídrido de ácido y el perácido) posee

23 OCT



una eficiencia alta. Por ejemplo, la utilización de an
hídrido isobutírico y ácido peracético da como resulta
do teóricamente la formación de peróxido de acetil-iso
butirilo, el cual tiene una eficiencia alta de genera-
5 ción de radicales libres a una temperatura comprendida
entre aproximadamente 30°C y 40°C. En combinación con
ello, puede utilizarse un compuesto de tipo peróxido -
orgánico que tiene una eficiencia elevada de generación
de radicales libres a aproximadamente 45 a 55°C, tales
10 como los peroxidicarbonatos de dialcoholo, p.ej., per-
oxidicarbonato de diisopropilo. Así, la polimerización
se inicia de modo sustancialmente inmediato a la adi-
ción de los componentes anhídrido-perácido, y es man-
tenida por los mismos hasta que se alcanza la tempera-
15 tura a la que es eficiente el iniciador orgánico adi-
cional de radicales libres. De este modo, la polimeri-
zación se inicia al comienzo del ciclo de polimeriza-
ción y continúa suavemente hasta completarse.

Por una elección adecuada de los componentes
20 iniciadores, es decir, balanceando las reactividades
del peróxido de diacilo teórico generado y el inicia-
dor orgánico adicional de radicales libres, se puede
mantener la generación de radicales libres de un modo
aceptablemente uniforme prácticamente a lo largo de la
25 totalidad del ciclo de polimerización. Así pues, a me-



dida que la velocidad de generación de radicales libres por parte de la fuente del peróxido de diacilo comienza a declinar, comienza a aumentar la velocidad de generación de radicales libres por parte del compuesto adicional iniciador de radicales libres, es decir, el peroxi-carbonato, dado que, en dicho momento del ciclo, la temperatura del medio de polimerización habrá aumentado hasta alcanzar una temperatura a la que tal iniciador adicional de radicales libres es más eficiente. El resultado final es una polimerización suave y continua de ciclos generalmente más cortos que mediante el empleo de iniciadores individuales de radicales libres. Las reactividades de los peróxidos orgánicos se pueden encontrar con suficiente aproximación investigando la cinética de su descomposición en un disolvente apropiado, tal como en alcoholes minerales. Las reactividades de la mayoría de los peróxidos orgánicos comercialmente asequibles se publican en la bibliografía en términos de valores de vida media a diversas temperaturas.

La cantidad de compuesto de tipo peróxido -- adicional, p.ej., peroxidicarbonato, utilizada, variará y dependerá de la cantidad teórica de peróxido de diacilo generada, esto es, de la cantidad de anhídrido de ácido y perácido utilizada. Típicamente, sin embargo, se emplea desde aproximadamente 0,001 a aproximada



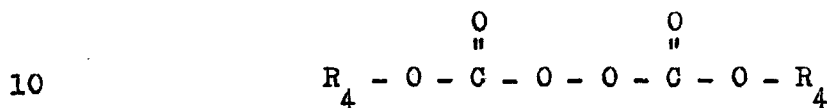
mente 0,50 por ciento en peso de iniciador adicional de radicales libres, basado en la cantidad total de monómero. El compuesto adicional orgánico iniciador de radicales libres se puede introducir en el medio de polimerización acuoso en cualquier momento. Así, puede introducirse por separado o junto con el anhídrido de ácido, el perácido, el monómero o el agua o disolvente, si se utiliza. Adicionalmente, se puede dosificar por separado en el recipiente de polimerización durante la polimerización, p.ej., después que se ha iniciado la polimerización y cuando ya está próximo a agotarse el peróxido de diacilo. Preferiblemente, el iniciador adicional de radicales libres se introduce mezclado con el anhídrido de ácido o el perácido.

Entre los iniciadores adicionales de radicales libres que se pueden añadir al recipiente de polimerización, se pueden mencionar los peroxidicarbonatos de dialcoholes, peroxiésteres de butilo terciario, p. ej., perpivalato de butilo terciario, perbenzoato de terc. butilo, diperftalato de di-terc.butilo y perneodecanoato de terc.butilo; otros peróxidos de diacilo, p.ej., peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo y peróxido de acetilbenzoilo; peróxidos de cetona, p.ej., peróxido de meti



letil-cetona, peróxido de ciclohexanona y peróxido de metilamil-cetona; hidroperóxidos orgánicos, p.ej., hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de terc.butilo; e iniciadores no peroxídicos, p.ej., azobisisobutironitrilo. Preferiblemente, tales iniciadores están preformados.

Los peroxidicarbonatos de dialcoholo se -- pueden representar por la fórmula,



en la cual R_4 es un radical alifático de uno a 20, preferiblemente de dos a 12, átomos de carbono o un radical aromático de seis a ocho átomos de carbono. Ejemplos de radicales alifáticos y aromáticos incluyen: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, caprilo, 2-etilhexilo, bencilo, undecilo, ciclohexilo y 4-terc.butil-ciclohexilo. Los ésteres de peroxidicarbonatos son bien conocidos en la técnica y varios de ellos son asequibles en cantidades comerciales. Los ésteres de peroxidicarbonatos se preparan típicamente por la reacción cuidadosa entre el alcohol cloroformiato correspondiente y peróxido de sodio acuoso a temperaturas bajas, p.ej., de 0 a 10°C, como se describe, por ejemplo, en el Journal of American Che-

15
20
25



23

mical Society, Volumen 72, pág. 1254 (1950), y en la Patente de los EE.UU. 2.370.588.

En una realización ulterior, el iniciador adicional orgánico de radicales libres se puede introducir en el medio de polimerización mezclado con el anhídrido de ácido o el perácido, preferiblemente el anhídrido de ácido. Tales nuevas mezclas permiten la utilización del método presente con técnicas existentes de iniciadores de radicales libres de un modo seguro y eficiente, ya que únicamente requieren la adición ulterior de un solo reactivo más al recipiente de polimerización. Por ejemplo, se puede añadir una mezcla de peroxidicarbonato de diisopropilo y anhídrido isobutírico al recipiente de polimerización con ácido peracético (por separado). Tales reactivos producirían peróxido de acetyl-isobutirilo y peroxidicarbonato de diisopropilo como el sistema iniciador binario.

La cantidad de cada componente en la mezcla de iniciador, esto es, anhídrido de ácido - iniciador orgánico de radicales libres o perácido - iniciador orgánico de radicales libres variará, por supuesto, dependiendo de las exigencias de la polimerización que se lleva a cabo, es decir, de la cantidad de cada reactivo requerida en el sistema. Por regla general, la



proporción molar de anhídrido de ácido o perácido al iniciador orgánico de radicales libres variará desde 0,05 : 1 a 50 : 1. Preferiblemente, la proporción molar estará comprendida entre aproximadamente 0,1 : 1 y 20 : 1.

El presente procedimiento se describe más particularmente en los ejemplos que siguen, los cuales tienen por objeto únicamente servir de ilustración, ya que numerosas modificaciones y variaciones de los mismos serán evidentes para los expertos en la técnica.

EJEMPLO I

Se llenaron botellas de polimerización normalizadas de 828 mililitros de capacidad con 300 gramos de agua desmineralizada y destilada, 0,3 gramos de Methocel 65 HG-50 como agente de suspensión y 0,05 gramos de bicarbonato de sodio. Se congelaron los contenidos de las botellas y, después de ello, se cargaron en cada una de las botellas 100 gramos de cloruro de vinilo líquido y 0,02 partes por cada 100 partes de monómero de cloruro de vinilo de peroxidicarbonato de di-n-propilo (NPP). Se taparon las botellas y se colocaron en un baño de temperatura constante mantenido a 50°C en el que se voltearon para agitar sus contenidos. A diversos intervalos, se sacó una botella



del baño de polimeración, se interrumpió la polimeración y se analizó el contenido en lo referente a porcentaje de conversión del monómero de cloruro de vinilo en poli(cloruro de vinilo). Los resultados de
5 tales análisis se tabulan en la Tabla I. El producto de poli(cloruro de vinilo) se filtró, se lavó con agua y metanol, y se secó en una estufa de vacío a 50°C.

EJEMPLO II

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se emplearon 0,02 partes de peroxidicarbonato de diisopropilo (por cada 100 partes de monómero de cloruro de vinilo) en lugar del peroxidicarbonato de di-n-propilo y que se utilizaron 150 gramos
15 de monómero de cloruro de vinilo en lugar de los 100 gramos utilizados con el peroxidicarbonato de di-n-propilo. Los resultados de los análisis con respecto al porcentaje de monómero convertido en los diversos momentos de extracción de las muestras se tabulan
20 también en la Tabla I.



TABLA I

	<u>Peroxidicarbonato de di-n-propilo</u>		<u>Peroxidicarbonato de diisopropilo</u>	
	<u>Tiempo, horas</u>	<u>% de Conversión</u>	<u>Tiempo, horas</u>	<u>% de Conversión</u>
	2	3	2	6,7
5	4	15	4	20,7
	6	34	8,5	57,3
	9	73	12	78,0
	16	87	17+	86,7

Los ejemplos I y II ilustran polimerizaciones típicas de cloruro de vinilo en botella con peroxidicarbonatos de dialcoholo.

EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se añadieron $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio a las botellas de polimerización para iniciar la polimerización del monómero de cloruro de vinilo. Tales cantidades de anhídrido y perácido generan teóricamente 0,12 partes de peróxido de acetil-isobutirilo por cada cien partes de monómero de cloruro de vinilo (pcm). Los resultados de esta polimerización se registran en la Tabla II y se ilustran gráficamente en la figura adjunta por la curva que pasa por los puntos representados en color negro.



TABLA II

Anhídrido Isobutírico y Acido Peracético

<u>Tiempo, horas</u>	<u>% de Conversión</u>
2	23
4	47
6	54
9	62
16,5	74

Los datos del Ejemplo III muestran que el cloruro de vinilo se puede polimerizar por empleo combinado de un anhídrido de ácido, p.ej., anhídrido isobutírico, y un perácido, p.ej., ácido peracético. Los datos muestran, adicionalmente, que las conversiones de cloruro de vinilo en poli(cloruro de vinilo) son mayores que las de los peroxidicarbonatos de dialcoholo del Ejemplo I durante las primeras etapas del ciclo de polimerización, pero que la velocidad de conversión con el sistema anhídrido - perácido disminuye al cabo de aproximadamente cuatro horas.

EJEMPLO IV

Operación A

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se introdujeron $0,97 \times 10^{-4}$ moles de peroxidicarbonato de di-n-propilo (NPP), $4,08 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de



ácido peracético y 3×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio en las botellas de polimerización para iniciar la polimerización del cloruro de vinilo. Las cantidades antes citadas de anhídrido y perácido generan
5 teóricamente 0,06 partes de peróxido de acetyl-isobutirilo por cada 100 partes de monómero de cloruro de vinilo (pcm).

Operación B

Se repitió el procedimiento de la Operación
10 A, excepto que se utilizaron $0,485 \times 10^{-4}$ moles de peroxidocarbonato de di-n-propilo, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio.

Operación C

15 Se repitió el procedimiento de la Operación A, excepto que la cantidad de peroxidocarbonato de di-n-propilo utilizada fué $0,485 \times 10^{-4}$ moles.

Los resultados de las Operaciones A, B y C
20 se tabulan en la Tabla III y se ilustran gráficamente en la figura adjunta por medio de las curvas que pasan por los puntos representados por triángulos, cuadrados y hexágonos, respectivamente.



TABLA III

Operación A

	Sistema Iniciador	Moles x 10 ⁴	Tiempo, horas	% de Conversión
5	NPP	0,97	2	18
	Anhídrido Isobutírico	4,08		
	Acido Peracético	4,08	4	42
	Bicarbonato de Sodio	30	6	74
			9	90
10			16	92

Operación B

	Sistema Iniciador	Moles x 10 ⁴	Tiempo, horas	% de Conversión
15	NPP	0,485	2	35
	Anhídrido Isobutírico	8,15		
	Acido Peracético	8,15	4	54
	Bicarbonato de Sodio	60	6	87
			9	92
20			16	92

Operación C



Sistema Iniciador	Moles x 10 ⁴	Tiempo, horas	% Conversión
NPP	0,485	2	16
Anhídrido Isobutírico	4,08		
Acido Peracético	4,08	4	40
Bicarbonato de Sodio	30	6	52
		9	85
		16	89

Los datos del Ejemplo IV muestran que el cloruro de vi
nilo se puede polimerizar de una manera continua y
suave mediante el empleo de un sistema de iniciador
10 múltiple, p.ej., un sistema de iniciador binario cons-
tituido por un peroxidicarbonato de dialcoholo (NPP),
y un anhídrido de ácido (anhídrido isobutírico) y per-
ácido (ácido peracético). Los datos muestran, adicio-
15 nalmente, que la velocidad de polimerización en el me-
nos la primera mitad del ciclo de polimerización se
puede regular controlando la cantidad de cada sistema
iniciador utilizada. Por consiguiente, el presente sis-
tema es suficientemente flexible para acomodar las di-
versas capacidades de enfriamiento en caldera de la in-
20 dustria de los polímeros.

EJEMPLO V

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I.
Después de haber transcurrido un tiempo de polimeriza-
ción de 4, 6 y 16 horas, se encontró que se había con-
25 vertido 16, 38 y 90 por ciento, respectivamente, de la



25

carga de cloruro de vinilo.

Los resultados de los Ejemplos III a V se ilustran gráficamente en la figura adjunta. Dichos resultados muestran que el empleo combinado de un pe
5 roxidicarbonato de dialcoholo, anhídrido isobutírico y ácido peracético puede producir conversiones de mo
número tan grandes como 90 por ciento en períodos de tiempo tan breves como siete horas comparados con
conversiones de 50 por ciento en siete horas cuando
10 se utiliza solamente el peroxidicarbonato de dialcoholo. El gráfico demuestra también que el tiempo del ciclo de polimerización obtenido con el empleo de pe
roxidicarbonatos de dialcoholo exclusivamente puede reducirse de modo notable mediante el empleo del sis
15 tema iniciador binario descrito, y que se consiguen polimerizaciones muy suaves.

EJEMPLO VI

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron 150 gramos
20 de monómero de cloruro de vinilo y se emplearon 17×10^{-4} moles de anhídrido acético, 23×10^{-4} moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio para iniciar la polimerización del monómero vi
nílico. Al cabo de un tiempo de polimerización de 16
25 horas, el 33 por ciento de la carga de cloruro de vi



nilo se había convertido en polímero.

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido n-butírico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y $6,0 \times 10^{-3}$ moles de bicarbonato de sodio para iniciar la polimerización. Al cabo de un tiempo de polimerización de 16 horas, se había polimerizado el 57 por ciento del monómero.

5
10

EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido piválico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio para iniciar la polimerización y se mantuvo la temperatura a 20°C. Al cabo de un tiempo de polimerización de 16 horas, se había polimerizado el 13 por ciento del monómero.

15

EJEMPLO IX

Se siguió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimerización $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido acético, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido perisobutírico y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio. Al cabo de un tiempo de polimerización de 16 horas, se había conver

20
25



tido en polímero el 92 por ciento del monómero.

EJEMPLO X

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimerización $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido perisobutírico y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio. Al cabo de un tiempo de polimerización de 16 horas, se había polimerizado el 92 por ciento del monómero.

10

EJEMPLO XI

Se siguió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimerización $0,485 \times 10^{-4}$ moles de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio. Se obtuvieron conversiones análogas a las logradas en el Ejemplo IV.

20

EJEMPLO XII

Se siguió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimerización $0,485 \times 10^{-4}$ moles de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido acético, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de ácido perisobutírico y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio. Se alcanzaron



5 conversiones análogas a las del Ejemplo IV.

EJEMPLO XIII

Se siguió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimeri-
5 zación $8,77 \times 10^{-4}$ moles de peróxido de lauroilo, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio. Se obtuvieron conversiones sa-
tisfactorias de monómero en un tiempo de polimeriza-
10 ción de 12 a 16 horas.

EJEMPLO XIV

Se siguió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimeriza-
ción $2,16 \times 10^{-4}$ moles de peroxipivalato de terc.bu-
15 tilo, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $4,08 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio. Al cabo de un tiempo de polimeri-
zación de 12 a 16 horas, se obtuvieron conversiones
satisfactorias.

EJEMPLO XV

Se repitió el procedimiento experimental del
Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la
polimerización del monómero vinílico $8,15 \times 10^{-4}$ moles
de anhídrido isobutírico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido
25 peracético y 6×10^{-3} moles de bicarbonato de sodio, y



que la reacción se llevó a cabo a 30°C. Después de haber transcurrido 4, 6, 9 y 17,5 horas de tiempo de polimerización, las conversiones del monómero eran 6, 24, 62 y 88 por ciento, respectivamente.

5

EJEMPLO XVI

Se repitió el procedimiento experimental del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para iniciar la polimerización del monómero vinílico $8,15 \times 10^{-4}$ moles de anhídrido isobutírico, $8,15 \times 10^{-4}$ moles de ácido peracético y 6×10^{-3} moles de bicar
10 bonato de sodio, y que la reacción se llevó a cabo a 40°C. Después de haber transcurrido 2, 4, 6, 9 y 16 horas, las conversiones de monómero fueron 12, 41, 65, 92 y 93 por ciento, respectivamente.

15

Aun cuando el presente procedimiento se ha descrito con referencia a detalles específicos de ciertas realizaciones del mismo, no se tiene la intención de que tales detalles deban considerarse co
20 mo limitaciones del alcance de la invención, excepto como se indica y en la extensión en que se incluyen en las reivindicaciones que se adjuntan.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 28 de Agosto de 1972, bajo el N° 284.025, se acoge a los
25 beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-

6 JUN. 1974



bre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de polimerizar materiales etilénicamente in saturados susceptibles de polimerización del tipo de radical libre con un iniciador del tipo de radical libre, cuyos perfeccionamientos comprenden llevar a cabo dicha polimerización en presencia de un reactivo tampón alcalino y un sistema iniciador que comprende, en combinación, un anhídrido de ácido y un peroxiácido orgánico, estando presentes dichos anhídrido y peroxiácido en cantidades suficientes polimerizar el material etilénicamente insaturado.

20

25

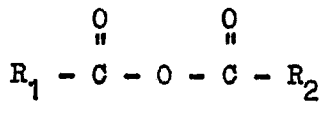
31.5.74

- 5 0 -



2^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a en los que el anhídrido de ácido se puede representar por la fórmula general,

5

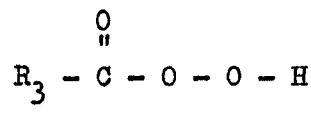


en la cual R₁ y R₂ se seleccionan, cada uno de ellos, del grupo constituido por radicales alcoholo C₁ - C₂₀, radicales cicloalcoholo C₆ - C₁₀ y radicales arilo C₆ - C₁₀, sustituidos y no sustituidos.

10

3^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, en los que el peroxiácido orgánico se puede representar por la fórmula general,

15



en la cual R₃ se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholo C₁ - C₂₀ y radicales arilo C₆ - C₁₀, sustituidos y no sustituidos.

20

4^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a en los que se utiliza desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3 por ciento en peso de anhídrido de ácido, basado en el material etilénicamente insaturado, y la proporción molar de anhídrido de ácido a peroxiácido está comprendida entre aproximadamente 0,1 : 1 y apro-

25



xinadamente. 5 : 1.

5 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª en los que está presente durante dicha polimerización un iniciador orgánico adicional de radicales libres.

10 6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5ª en los que dicho iniciador orgánico adicional de radicales libres genera eficientemente radicales libres a una temperatura comprendida entre 45°C y aproximadamente 80°C.

15 7ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6ª en los que dicho iniciador orgánico adicional de radicales libres se selecciona del grupo constituido por peroxiésteres de terc.butilo, peróxidos de dia-cilo, ésteres de peroxidicarbonato y azobisisobutíroni

20 8ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª en los que dicho material etilénicamente insaturado es cloruro de vinilo.

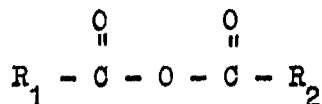
25 9ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento para polimerizar materiales etilénicamente insaturados, especialmente monómeros etilénicamente insaturados susceptibles de polimerización del tipo de radical libre en un medio de polimerización acuoso, cu yos perfeccionamientos comprenden introducir en dicho

-6 JUN.



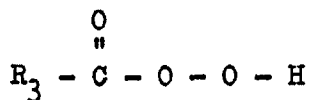
medio un reactivo tampón alcalino y un sistema iniciador que comprende, en combinación, un anhídrido de ácido y un peroxiácido orgánico en cantidades suficientes para polimerizar el material etilénicamente insaturado.

5 10ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9ª en los que el anhídrido de ácido se puede representar por la fórmula general,



en la cual R_1 y R_2 se seleccionan, cada uno de ellos, del grupo constituido por radicales alcoholo $C_1 - C_{20}$, radicales cicloalcoholo $C_6 - C_{10}$ y radicales arilo $C_6 - C_{10}$, sustituidos y no sustituidos.

15 11ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9ª en los que el peroxiácido orgánico puede representarse por la fórmula general,



en la que R_3 se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholo $C_1 - C_{20}$ y radicales arilo $C_6 - C_{10}$, sustituidos y no sustituidos.

25 12ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9ª en los que se utiliza desde aproximadamente

31.5.74

ps

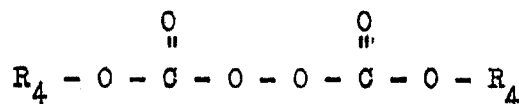
-6 JUN



0,001 a aproximadamente 3 por ciento en peso de anhídri-
do de ácido, basado en el monómero etilénicamente insa-
turado, y la proporción molar de anhídrido de ácido a
peroxiácido está comprendida entre aproximadamente 0,1
5 : 1 y aproximadamente 5 : 1.

13ª.- Perfeccionamientos según la reivindica-
ción 9ª en los que está presente durante dicha polime-
rización un iniciador orgánico adicional de radicales
libres seleccionado del grupo constituido por peroxiés-
10 teres de terc.butilo, peróxidos de diacilo y ésteres de
peroxidicarbonato.

14ª.- Perfeccionamientos según la reivindica-
ción 13ª en los que dichos ésteres de peroxidicarbona-
to se pueden representar por la fórmula general,



en la que R₄ es un radical alifático de 2 a 12 átomos
de carbono o un radical aromático de 6 a 8 átomos de car-
20 bono.

15ª.- Perfeccionamientos según la reivindica-
ción 13ª en los que se utiliza de 0,001 a aproximadamen-
te 0,50 por ciento en peso, basado en la cantidad de mo-
número insaturado, de dicho iniciador orgánico adicional
25 de radicales libres.

31.5.74

- 54 -

Re

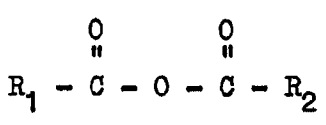


16ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9ª en los que el monómero es cloruro de vinilo.

5 17ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de polimerización de materiales etilénicamente insaturados, especialmente monómeros etilénicamente insaturados susceptibles de polimerización del tipo de radical libre en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 90°C, cuyos perfeccionamientos comprenden iniciar y mantener dicha polimerización por introducción de anhídrido de ácido, peroxiácido orgánico y agente tampón alcalino en dicho medio en cantidades suficientes para generar, in situ, una cantidad iniciadora de peróxido de diacilo.

10

15 18ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 17ª en los que el anhídrido de ácido puede representarse por la fórmula general,

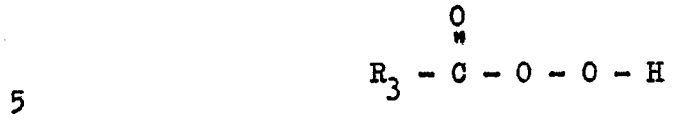


en la que R₁ y R₂ se seleccionan, cada uno de ellos, del grupo constituido por radicales alcoholo C₁ - C₂₀, radicales cicloalcoholo C₆ - C₁₀ y radicales arilo C₆ - C₁₀, sustituidos y no sustituidos.

25 19ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación



ción 17ª en los que el peroxiácido orgánico se puede re presentar por la fórmula general,



en la que R₃ se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholilo C₁ - C₂₀ y radicales arilo C₆ - C₁₀, sustituidos y no sustituidos.

10

20ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 17ª en los que se utiliza desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3 por ciento en peso de anhídrido de ácido, basado en el monómero etilénicamente insaturado, y la proporción molar de anhídrido de ácido a peroxiácido está comprendida entre aproximadamente 0,1 : 1 y aproximadamente 5 : 1.

15

21ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 17ª en los que el monómero es cloruro de vinilo.

20

22ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 17ª en los que está presente durante dicha polimerización desde 0,001 a aproximadamente 0,50 por ciento en peso, basado en dicho monómero, de un iniciador orgánico adicional de radicales libres, seleccionado del grupo constituido por peroxiésteres de terc.butilo, peróxidos de diacilo, ésteres de peroxidicarbonato y azobisisobutironitrilo.

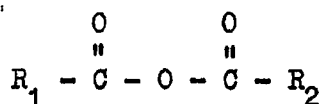
25

Bz

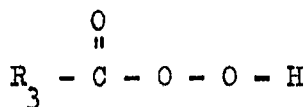


- 6 JUN -

23ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de polimerizar materiales etilénicamente insaturados, especialmente cloruro de vinilo en un medio acuoso con un iniciador de radicales libres, cuyos perfeccionamientos comprenden llevar a cabo la polimerización con un sistema iniciador que comprende (a) desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3 por ciento en peso, basado en cloruro de vinilo, de un anhídrido de ácido representado por la fórmula general,



en la que R_1 y R_2 se seleccionan, cada uno de ellos, del grupo constituido por radicales alcoholo $C_1 - C_{20}$, radicales cicloalcoholo $C_6 - C_{10}$ y radicales arilo $C_6 - C_{10}$; (b) un peroxiácido orgánico representado por la fórmula,



en la que R_3 se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholo $C_1 - C_{20}$ y radicales arilo $C_6 - C_{10}$, siendo la proporción molar de anhídrido a peroxiácido desde 0,1 : 1 a aproximadamente 5 : 1, y (c) desde 0,01 a aproximadamente 10 por ciento, en peso, basado en clo

Re

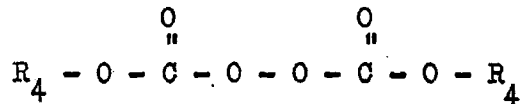


ruro de vinilo, de un reactivo tampón alcalino.

24ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 23ª en los que el anhídrido de ácido es anhídrido de isobutírico y el peroxiácido es ácido peracético.

5 25ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 23ª en los que está presente durante dicha polimerización desde 0,001 a aproximadamente 0,50 por ciento en peso, basado en cloruro de vinilo, de un éster de peroxidicarbonato representado por la fórmula,

10



en la que R₄ es un grupo alifático que tiene de uno a 20 átomos de carbono.

15

26ª.- Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de polimerizar materiales etilénicamente insaturados.

20

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

25

31.5.74

- 58 -

pey

10 JUN 1974 F
6 JUN 1974

Esta Memoria consta de cincuenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid
P.A. 6 JUN 1974

5

Alberto de Gilaberto
Por Madrid

31.5.73

- 59 -

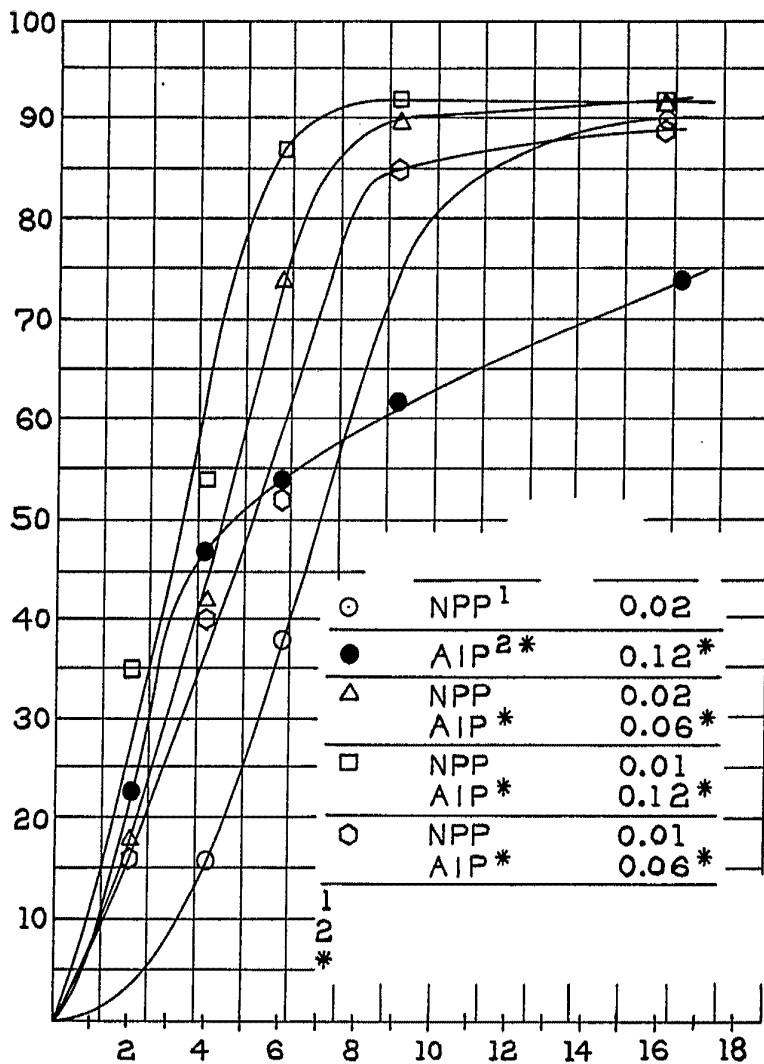
DBF

Be

23 OCT. 1973



50°C.



Alberto de Ezaburu
For Pedro