

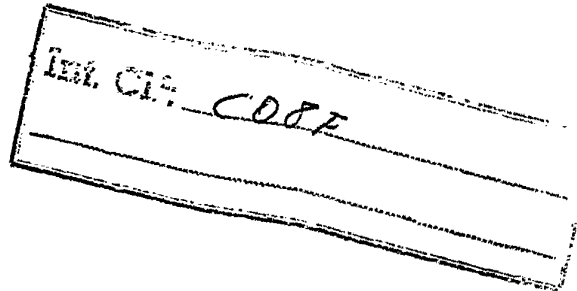
432435

10 DIC. 1974

P.-59.042

DCR-B-FMX-PKT/NW
S. 73/4

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de SOLVAY & CIE

Sociedad Anónima belga

con domicilio en 33, rue du Prince Albert, B-1050 Brus-
selas, Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPEN-
SION ACUOSA DE MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURA-
DOS". (Clase Internacional CO8f).

3.12.74

- 1 -

La invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la polimerización en suspensión acuosa de monómeros etilénicamente insaturados por medio de peroxidicarbonatos como catalizadores, que permite una dosificación fácil, económica y segura del catalizador.

En el enfoque en que se desea aumentar la regularidad de una reacción de polimerización y de los productos obtenidos, es interesante automatizar la carga de los reactivos y en particular del iniciador de polimerización. Por otra parte, en el caso en que se utilizan peroxidicarbonatos como catalizadores, no se puede intentar automatizar tal como se hallan en la actualidad las técnicas utilizadas hoy en día, y ello por razones técnicas, económicas o de seguridad.

La utilización de un peroxidicarbonato muy activo, tal como el peroxidicarbonato de isopropilo, en solución orgánica, debe evitarse por el hecho de que la misma presenta problemas de seguridad graves.

El empleo de peroxidicarbonatos sólidos tales como el peroxidicarbonato de dicetilo, en forma de polvo, además del coste elevado de los productos, conduce a dificultades de dosificación precisa y de conducción del polvo desde el punto de dosificación al autoclave.

Por otra parte, los procedimientos que consisten en fabricar los peroxidicarbonatos por reacción en

el autoclave del haloformiato disuelto en el cloruro de vinilo con un compuesto peroxidado tal como el agua oxigenada disuelta en el agua de polimerización, aun cuando sean económicos, no pueden resultar convenientes, da
5 do que los mismos no permiten obtener reacciones regulares y, por consiguiente, productos fácilmente reproducibles.

Por último, los procedimientos que consisten en preparar la mezcla de reacción de polimerización en
10 un mezclador auxiliar, y transferir luego el todo al autoclave de polimerización, se prestan satisfactoriamente a la automatización, pero no pueden tomarse en consideración, habida cuenta de las inversiones costosas del equipo necesario.

15 La Solicitante ha puesto a punto ahora un procedimiento económico que evita los inconvenientes arriba citados, que permite una automatización fácil, que asegura una buena capacidad de reproducción de la reacción de polimerización y la calidad de los productos ob
20 tenidos, y que presenta las normas de seguridad para la utilización de peroxidicarbonatos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un
25 sistema catalítico que contiene al menos un peroxidicar

bonato orgánico utilizado a razón de 0,01 a 3 partes de catalizador por cada 100 partes de monómero y preparado inmediatamente antes de la polimerización por reacción de un haloformiato con un peróxido inorgánico en presencia de agua, de un disolvente no miscible con el agua y eventualmente de una base, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se prepara el peroxidicarbonato en presencia de una cantidad de disolvente comprendida entre 100 y 0,2 y con preferencia entre 10 y 1 partes en peso de disolvente por cada parte de haloformiato, de una cantidad de agua comprendida entre 10 y 1000 y con preferencia entre 25 y 100 partes en peso por cada parte de haloformiato, por el hecho de que se introduce en el autoclave de polimerización el conjunto del medio de reacción en el que se ha preparado el peroxidicarbonato, y por el hecho de que se lleva a cabo la polimerización en suspensión de una manera en sí conocida.

Los peroxidicarbonatos utilizables de acuerdo con el procedimiento de la invención tienen la fórmula general siguiente:

$$R - O - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - O - O - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - O - R'$$

en la que R y R' son radicales orgánicos diferentes o idénticos que contienen de 2 a 9 átomos de carbono y, en particular, un radical alcohilo tal como etilo, pro

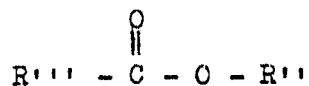
pilo, isopropilo, isobutilo, butilo, amilo, hexilo, etil
hexilo, un radical alquenilo, arilo, alcoholarilo, aril
alcoholo, y cicloalcoholo o un radical derivado de com
puestos heterocíclicos y en particular un radical tal
5 como bencilo, ciclohexilo, cinamilo, tetrahidrofurilo,
... etc., así como sus derivados sustituidos.

Se utilizan con preferencia peroxidicarbona-
tos que contiene grupos alcoholo sustituidos o no por
un halógeno, y de modo muy particular el peroxidicarb_o
10 nato de dietilo.

Se utilizan de 0,01 a 3 partes del o de los
catalizadores por cada 100 partes de monómero.

Del mismo modo, se pueden utilizar mezclas de
catalizadores constituidos por dos o varios peroxidicar
15 bonatos obtenidos simultáneamente por el procedimiento
de la invención o al menos por un peroxidicarbonato y
uno o varios catalizadores constituidos por radicales
tales como los peróxidos orgánicos.

Los peroxidicarbonatos se obtienen por reac-
20 ción de uno o varios haloformiatos de la fórmula



en la cual R'''' es un halógeno y con preferencia el clo
25 ro, y R'' tiene el mismo significado que R ó R', con

un peróxido inorgánico en presencia de agua, de un disolvente no miscible con el agua, y eventualmente de una base.

5 Como disolvente, se pueden utilizar todos los disolventes prácticamente no miscibles con el agua, es decir, aquéllos que disuelven menos de uno por ciento de agua, y que no inhiben la reacción de polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados.

10 Pueden emplearse ventajosamente los disolventes que tienen una influencia favorable sobre la polimerización o sobre los productos acabados tales como reguladores del peso molecular, así como plastificantes, lubricantes, etc., ...

15 Cuando se desea una gran pureza del polímero, se utilizarán con preferencia disolventes volátiles, es decir, disolventes cuya temperatura de ebullición a la presión atmosférica es inferior a 100°C.

20 A título de ejemplo, se pueden citar los hidrocarburos halogenados y los hidrocarburos ligeros tales como el pentano, el hexano, el ciclohexano, el cloruro de etilo, el cloruro de metilo, el cloruro de metileno, el cloroformo, el dicloroetano, el 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, etc., ...

25 Una ventaja interesante de la utilización de un disolvente volátil reside en el hecho de que se pue

de eliminar el mismo al menos en parte y de una manera fácil del autoclave de polimerización después de la inroducción del catalizador y antes del comienzo de la polimerización, durante la puesta a vacío del autoclave para la eliminación del oxígeno.

De este modo se mejora la pureza de las resinas obtenidas. Se encuentra normalmente menos de 50% del disolvente en el producto acabado.

La utilización de un disolvente permite, además, introducir en el medio de reacción sin manipulación complementaria ciertos aditivos liposolubles utilizados habitualmente en polimerización y que se habrían disuelto previsamente, y en particular catalizadores complementarios, tales como peróxidos orgánicos, por ejemplo antioxidantes, lubricantes, pigmentos, etc.

La cantidad de disolvente utilizada durante la preparación del peroxidicarbonato debe estar comprendida entre 100 y 0,20, y con preferencia entre 10 y 1 partes en peso por cada parte de haloformiato.

La utilización de una cantidad demasiado pequeña de disolvente entraña dificultades de manipulación, riesgos de explosiones, y reduce el rendimiento de formación del peroxidicarbonato y la estabilidad de este último, en particular para los peroxidicarbonatos de peso molecular bajo.

La relación en peso agua/haloformiato debe estar comprendida entre 10 y 1000 y con preferencia entre 25 y 100.

5 Una relación inferior a 10 conduce a un calentamiento demasiado importante del medio de reacción durante la fabricación de los peroxidicarbonatos, y por consiguiente a la destrucción acelerada de estos últimos.

10 Un volumen de agua demasiado importante, y en particular una relación agua/catalizador superior a 1000, conduce a una dilución demasiado grande del medio de reacción y también a la utilización de reactores de gran volumen, conduciendo por consiguiente a la pérdida de las ventajas económicas del procedimiento.

15 La cantidad de agua utilizada para la fabricación de los peroxidicarbonatos representa por regla general de 0,5 a 5% de la cantidad total de agua utilizada durante la polimerización. Esta fase acuosa puede servir eventualmente como vehículo, antes o después de
20 la síntesis de los peroxidicarbonatos, para los aditivos hidrosolubles utilizados usualmente en polimerización, tales como agentes tampones, emulsionantes, etc.
...

25 En ciertos casos, es ventajoso añadir un agente dispersante usual a la solución catalítica antes de

su introducción en el autoclave de polimerización. Como agente dispersante, se pueden citar los derivados celulósicos, los poli(alcoholes vinílicos), la polivinilpirrolidona, sus mezclas entre sí, etc...

5 A título de peróxidos inorgánicos que intervienen en la síntesis de los peroxidicarbonatos, se utiliza con preferencia el agua oxigenada o los peróxidos alcalinos.

10 En el caso de que se utilice el agua oxigenada, se añade una base y en particular NaOH, KOH, NH_4OH , LiOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, los fosfatos neutro, etc.... La base puede añadirse en una sola vez o progresivamente al medio de reacción.

15 Preferentemente se utilizan cantidades de peróxido y de base próximas a la cantidad estequiométrica y en particular una relación estequiométrica comprendida entre 0,8 y 1,2 para el peróxido y entre 0,8 y 2 para la base.

20 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la solución de peroxidicarbonato que contiene la dosis adecuada para un ciclo de polimerización se prepara inmediatamente antes de su utilización, lo que representa una de las ventajas más importantes de la invención. En efecto, esta manera de proceder evita los riesgos relacionados con el almacenamiento de los peroxidi-

25

carbonatos, lo cual es particularmente apreciable en el plano de la seguridad.

5 Esta solución catalítica se introduce toda vez --fase orgánica y fase acuosa-- en el reactor de polimerización. La presencia de las dos fases es importante para la realización del procedimiento, dado que la misma asegura un volumen y una fluidez óptima de la solución, así como una seguridad total desde el punto de vista de los riesgos de explosión.

10 Un modo de fabricación preferente, pero no limitativo, del sistema catalítico, consiste en introducir en el reactor de fabricación del catalizador el agua y la solución del cloroformiato disuelto en el disolvente orgánico, añadir luego el agua oxigenada y, a continuación, progresivamente y con agitación, la base en forma de una solución o de una suspensión en agua.

15 Después de la agitación del medio de reacción, la solución catalítica es utilizable inmediatamente para la polimerización. El rendimiento de la formación de los peróxidos es superior al 80%.

20 Después de la introducción de la solución catalítica en el reactor de polimerización, el cual puede contener ya el agua y los diferentes aditivos utilizados usualmente en polimerización en suspensión, y en particular uno o varios agentes de formación de la suspen

sión, uno o varios agentes tampones y uno o varios catalizadores, se elimina el oxígeno presente por una o varias puestas a vacío, se introducen luego el o los monómeros, y se lleva el medio a la temperatura deseada para realizar la polimerización de acuerdo con la técnica clásica. Al final de la polimerización, se desgasifica el monómero que no haya reaccionado y se recupera el polímero.

Del mismo modo, se puede añadir la solución catalítica en su totalidad o en parte después de la introducción del monómero a polimerizar.

El procedimiento de la invención es aplicable a la polimerización en suspensión acuosa de monómeros etilénicamente insaturados y, en particular, del cloruro de vinilo, del etileno, del estireno, del cloruro de vinilideno, del fluoruro de vinilo, del fluoruro de vinilideno y del acetato de vinilo, así como a la copolimerización de estos monómeros entre sí o con menos de 50% de uno o varios comonómeros copolimerizables tales como el propileno, los ésteres vinílicos superiores, el buteno y el 4-metilpenteno.

El procedimiento de la invención presenta numerosas ventajas y, en particular, la de ser muy económico.

En efecto, la presencia de un disolvente per

mite utilizar concentraciones relativamente elevadas de peroxidicarbonatos y emplear, además, para la fabricación del catalizador, un reactor de pequeñas dimensiones.

5 Este reactor, dispuesto en el centro de una sala de polimerización, puede alimentar varios autoclaves de polimerización.

Por otra parte, la presencia de una fase acuosa elimina los riesgos de sobrecalentamiento durante la preparación del catalizador y no requiere la refrigeración del reactor.

La fase acuosa sirve igualmente de diluyente y facilita así la introducción del sistema catalítico en el autoclave de polimerización.

15 Para la automatización del procedimiento de la invención, la dosificación y la introducción de los reactivos, la duración y las condiciones de agitación, así como las condiciones de transporte de la mezcla de catalizadores en el autoclave de polimerización, pueden ser mandadas por órganos automáticos usuales, y en particular por medio de un ordenador de secuencias.

20 En el marco de una automatización más general de las unidades de polimerización que requeriría un ordenador de mando de procesos, el seguimiento de las secuencias y las regulaciones pueden realizarse por me-

dio de este ordenador.

Ejemplo 1

5 En un reactor de 50 l., se introducen 37 kg de agua, 0,225 kg de hidróxido de magnesio, 0,52 kg de agua oxigenada al 30%, y una mezcla de 4 kg de cloruro de metileno y 0,84 kg de cloroformiato de etilo.

10 Al cabo de 20 minutos de agitación, se introducen 0,0025 kg de silicato de sosa y 0,1 kg de una solución de poli(alcohol vinílico) de concentración 20 g/l.

15 Al cabo de 10 minutos de agitación, la solución catalítica que contiene peroxidicarbonato de dietilo se introduce inmediatamente en un autoclave de polimerización de 7,6 m³ que contiene 3650 kg de agua, 0,75 kg de un poli(alcohol vinílico) de grado de hidrólisis bajo, y 0,75 kg de un poli(alcohol vinílico) de grado de hidrólisis alto.

20 Después de la puesta a vacío del autoclave para la eliminación del oxígeno, se introducen 2800 kg de cloruro de vinilo y se lleva el medio de reacción a una temperatura de 60°C.

25 Al cabo de 5 horas de polimerización, se desgasifica el cloruro de vinilo residual y, después de

centrifugación, lavado y secado, se recogen 2400 kg de poli(cloruro de vinilo) que contienen menos de 500 mg de cloruro de metileno por kg de poli(cloruro de vinilo).

5

Ejemplo 2

En un reactor de 60 l., provisto de un sistema de agitación, se introducen 36,70 kg de agua, 1,60 kg de cloroformiato de etilhexilo y 0,40 kg de ftalato de dibutilo como disolvente. Se añaden a continuación 0,570 kg de agua oxigenada al 30% y progresivamente 8,25 l. de una solución normal de amoníaco.

Después de una hora de agitación, se introducen 0,88 kg de peróxido de lauroilo y 0,0025 kg de silicato de sosa.

Después de esto, se opera como se ha descrito en el ejemplo 1, se recogen 2275 kg de poli(cloruro de vinilo).

20

Ejemplo 3

En un reactor de 2 l., se introducen 127 g de agua, 25,3 g de fosfato trisódico, 7,1 g de agua oxigenada al 32% y una mezcla de 23 g de 1,1,2-tricloro-

25

ro-1,2,2-trifluoroetano y 14,5 g de cloroformiato de etilo.

Después de agitar, la solución catalítica que contiene peroxidicarbonato de dietilo se introduce en un autoclave de polimerización de 5 l. que contiene 3000 g de agua y 3 g de metilhidroxipropilcelulosa.

Después de poner a vacío el autoclave para la eliminación de oxígeno, se introducen 1100 g de fluoruro de vinilideno y se lleva el medio de reacción a una temperatura de 20°C.

Al cabo de 20 horas de polimerización, se desgasifica el fluoruro de vinilideno que no haya reaccionado y, después de centrifugación, lavado y secado, se recogen 950 g de poli(fluoruro de vinilideno) exento de 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 5 de Diciembre de 1973, bajo el número 73.43563, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

3.12.74

REIVINDICACIONES

5

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

- 10 1ª.- Un procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un sistema catalítico que contiene al menos un peroxidicarbonato orgánico utilizado a razón de 0,01 a 3 partes de catalizador por cada 100
- 15 partes de monómero y preparado inmediatamente antes de la polimerización por reacción de un haloformiato con un peróxido inorgánico en presencia de agua, de un disolvente no miscible con el agua y eventualmente de una base, procedimiento que se caracteriza por el hecho de
- 20 que se prepara el peroxidicarbonato en presencia de una cantidad de disolvente comprendida entre 100 y 0,20 y con preferencia entre 10 y 1 partes en peso de disolven
- 25 te por cada parte de haloformiato, de una cantidad de agua comprendida entre 10 y 1000 y con preferencia entre 25 y 100 partes en peso de agua por cada parte de

3.12.74

- 1 6 -

haloformiato, por el hecho de que se introduce en el autoclave de polimerización el conjunto del medio de reacción en el que se ha preparado el peroxidicarbonato, y por el hecho de que se lleva a cabo la polimerización en suspensión de una manera en sí conocida.

5
2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como disolvente un disolvente volátil cuya temperatura de ebullición a la presión atmosférica es inferior a 100°C.

10
3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se elimina en su totalidad o en parte el disolvente volátil antes de la polimerización, por puesta a vacío.

15
4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico comprende igualmente uno o varios peróxidos orgánicos.

20
5ª.- Un procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa de monómeros etilénicamente insaturados.

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

25

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

Madrid, 10 DIC. 1974

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por F. J. J. J.



5

3.12.74

DBF.