

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(14) ES	(11) NÚMERO 3345	(15) AI
(12)	(12) FECHA DE PRESENTACION 16-11-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.241
CO 76/2322/bg/re
Div.

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
75/03051	14-3-75	Holanda
75/07859	3-7-75	Holanda

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(42) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA Nº 446.054
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION DE MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURADOS"

(71) SOLICITANTE (S)
ARMO N.V.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
IJsellaan 32, Arnhem, Holanda
(72) INVENTOR (ES)
Hendrik Harm Jannes Oosterwijk y Steinder Torenbeek
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABULU FERNANDEZ

1 La invención se refiere a la polimerización
o copolimerización de monómeros etilénicamente insatura-
dos usando una suspensión acuosa posible, bombeable y que
no se separa, que contiene un peróxido orgánico.

5 Es sabido que pueden polimerizarse haluros
de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo
y fluoruro de vinilo, o pueden copolimerizarse en combi-
nación con haluros de vinilideno tales como cloruro de
vinilideno y fluoruro de vinilideno, o en combinación con
10 otros compuestos que contienen grupos $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ termi-
nales, tales como etileno, propileno y acetato de vinilo.

Esta polimerización o copolimerización tiene
lugar habitualmente en agua. A este fin se dispersa en
agua el monómero que ha de polimerizarse o la mezcla de
15 monómeros que ha de copolimerizarse, en presencia de un
coloide protector o un emulgente, seguido por la adición
de un compuesto que proporciona radicales libres para ini-
ciar la (co)polimerización. Para este fin puede hacerse
uso de peroxidicarbonatos sólidos a temperatura ambiente
20 tales como peróxidicarbonato de dimiristilo, peroxidicar-
bonato de dicetilo, peroxidicarbonato de diestearilo,
peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), pero-
xidicarbonato de bis(4-terc-amilciclohexilo), peroxidic-
arbonato de diciclohexilo y peroxidicarbonato de diben-
25 cilo. Dichos peróxidos exhiben estabilidad durante el
almacenamiento a temperatura ambiente.

Sin embargo, cuando con fines de alimentación,
estos peroxidicarbonatos se disuelven en disolventes or-
gánicos tales como acetona, benceno o cloroformo, la es-
30 tabilidad química de estos compuestos peroxídicos dismi-

1 nuye mucho. Además, tales soluciones pueden dar lugar a reacciones violentas, ignición espontánea e incluso explosiones si no se tiene el cuidado de eliminar el calor desprendido por descomposición.

5 La Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.825.509 describe un procedimiento para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo solo o en combinación con monómeros vinilidénicos copolimerizables con él, en cuyo procedimiento el iniciador es una emulsión
10 de un peróxido orgánico en una solución acuosa que contiene de 1 a 10% en peso de poli(alcohol vinílico) y de 1 a 6% en peso de monolaurato de polioxietilen-sorbitán.

15 Esta emulsión tiene la desventaja de que no debe contener más de aproximadamente 19% en peso de peróxido orgánico, conduciendo las concentraciones más elevadas a una emulsión demasiado viscosa que, por consiguiente, es difícil de manejar. La desventaja adicional de esta emulsión es que sólo puede ser preparada a una temperatura comprendida entre 5° y 10° C y debe ser mantenida a 0° C o temperaturas incluso más bajas.
20

La Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.507.800 describe una composición pastosa resistente a la llama, que está constituida fundamentalmente por agua, un peróxido orgánico y un disolvente mútuo para el
25 agua y el peróxido orgánico. En la Memoria Descriptiva de la Patente se hace distinción entre los peróxidos que derivan de cetonas (ciclo)alifáticas, tales como peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de acetona, peróxido de metil-amil-cetona, y peróxido de ciclopentanona, y, por otra
30 parte, peróxido de benzoílo y derivados clorados del mismo,

1 tales como peróxido de 2,4-diclorobenzoílo.

La primera categoría se incorpora en la pasta en una cantidad no superior al 30% en peso, y el peróxido de benzoílo o los derivados del mismo clorados en el núcleo, en una cantidad no mayor del 50% en peso. Como disolventes para pastas que contienen peróxidos orgánicos de la primera categoría se recomiendan polioxialcanos alifáticos líquidos o solubles en agua y ésteres de alcohol. Como disolventes para pastas que contienen peróxido de benzoílo, se mencionan compuestos tales como sílice finamente dividida precipitada, alcohol-celulosa, etc., cuyos compuestos pueden formar un gel con el agua contenida en la pasta. Asimismo se hace mención de compuestos conocidos con el nombre de detergentes. Las composiciones descritas en la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.507.800 tienen la desventaja de que son pastosas.

Por consiguiente, ellas son menos adecuadas para ser usadas como catalizadores en reacciones de (co)polimerización llevadas a cabo en un sistema cerrado para evitar el escape de monómeros, por ejemplo cloruro de vinilo, perjudicial para la salud. En tales técnicas la composición que ha de usarse debe ser bombeable.

Se ha encontrado en la actualidad que una suspensión acuosa que consta de, por lo menos, 20% en peso de un peróxido orgánico que es sólido a una temperatura de aproximadamente 20°C y que contiene una combinación de, por lo menos, 0,2% en peso de un emulgente no iónico con un equilibrio EHL no superior a 12,5 y, por lo menos, 0,2% en peso de un emulgente no iónico con un equilibrio EHL no inferior a 12,5 ó una combinación de, por lo menos, 0,2% en

1 peso de un emulgente no iónico con un equilibrio EHL no
superior a 12,5 y, por lo menos, 0,01% en peso de un emul-
gente aniónico, es sumamente adecuada para ser usada como
5 catalizador en (co)polimerizaciones llevadas a cabo en un
sistema cerrado.

Por equilibrio EHL debe entenderse el equili-
brio hidrófilo-lipófilo desarrollado por la Atlas Powder
Company y publicado en "The HLB-System", una guía para
ahorrar tiempo al seleccionar un emulgente. Estos equi-
10 librios EHL están comprendidos en el intervalo de 1 a 30.

En la Tabla N que figura seguidamente se enu-
meran ejemplos de emulgentes no iónicos para ser usados
en el procedimiento según la invención.

15 Tabla N

Marca registrada	Nombre químico	Valor del EHL
Surfonic N-10	Eter de nonilfenol-po li(óxido de etileno)	3,4
20 Akyporox	idem	4,4
Elfapur LM-30	Eter de alcohol graso - poli(óxido de etileno)	7,5
Tergitol 15-S-3	Eter de alcohol lineal - poli(óxido de etileno)	8,0
25 Span 20	Monolaurato de sorbitán	8,6
Tween 81	Eter de monooleato de sorbitán - poli(óxido de etileno)	10,0
30 Tergitol NP 15	Eter de nonilfenol - po li(óxido de etileno)	10,0

1

Tabla N (cont.)

Marca registrada	Nombre químico	Valor del EHL
Elfapur N-50	idem	10,0
5 Elfapur N-70	idem	11,7
Elfapur LM-75-S	Eter de alcohol graso - poli(óxido de etileno)	12,3
Elfapur N-90	Eter de nonilfenol - po li(óxido de etileno)	12,9
10 Tergitol NP-33	idem	14,4
Tergitol 15-S-12	Eter de alcohol lineal - poli(óxido de etileno)	14,5
Tergitol NP-25	Nonilfenol-poli(óxido de etileno)	14,7
15 Elfapur N-150	idem	15,0
Tergitol NP-40	idem	16,0
Tween 20	Eter de monolaurato de sorbitán - poli(óxido de etileno)	16,7

20

Estará claro que dentro del ámbito de la invención se pueden usar también mezclas de emulgentes no iónicos que tienen un valor total de EHL no mayor o no menor que 12,5. Este valor total del EHL se puede calcular a partir de los valores del EHL de los emulgentes individuales y de sus proporciones en peso.

25

Como ejemplos de emulgentes aniónicos a añadir en combinación con un emulgente o mezcla de emulgentes con un valor del EHL no mayor que 12,5 se pueden mencionar: dodecibencenosulfonato de Na, laurilalcohol-sulfato de Na, dialcohol-ésteres de sulfosuccinato de Na, di(2-etilhexil)fos

30

1 fato de Na, tetradecilsulfato de Na, sulfato de NH_4 del
éter de alcohol lineal - poli(óxido de etileno), olefin-
sulfato de Na.

5 Se consideró que una suspensión acuosa según
la invención podía ser bombeada cuando tenía una viscosidad
de no más de 500 poises. Sin embargo, se da preferencia a
las suspensiones que tienen una viscosidad de no más de
100 poises.

10 Para evitar que los peróxidos orgánicos sólidos
presentes en la suspensión según la invención ya no
puedan ser distribuídos homogéneamente en la fase acuosa
tras una segregación, si la hay, se recomienda que se in-
corporen espesantes en las suspensiones según la invención,
15 en cantidades tales que, tras segregación, el peróxido or-
gánico sólido se pueda volver a distribuir homogéneamente
en la fase acuosa, y de preferencia en cantidades tales
que se evite tal segregación.

20 Como espesantes se pueden usar polímeros so-
lubles en agua tales como carboximetilcelulosa, metilcelu-
losa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y otros
derivados de celulosa solubles en agua, poli(alcohol viní-
lico), polivinilpirrolidona, poli(ácido acrílico), políme-
ros de carboxivinilo, gelatina, almidón, agar, etc. De-
pendiendo del tipo de espesante, de la viscosidad deseada
25 para la suspensión lista, de los emulgentes no iónicos usa-
dos, y del peróxido sólido, las cantidades de espesante a
incorporar en la suspensión según la invención pueden es-
tar comprendidas entre 0,05 y 10% en peso, y preferible-
mente entre 0,2 y 4% en peso.

30 Las suspensiones según la invención se pueden

1 preparar mezclando enérgicamente y homogeneizando los
componentes, con ayuda de equipo de mezclado apropiado.

Como ejemplos de peróxidos sólidos a una tem-
peratura de aproximadamente 20°C, que se pueden incorporar
5 en la suspensión según la invención, se pueden mencionar:

1. peróxidos de diacilo aromático sólidos, tales como
peróxido de dibenzoílo, y sus derivados sustituidos en el
núcleo, tales como peróxido de bis(o-metilbenzoílo), peró-
xido de bis(o-metoxibenzoílo), peróxido de bis(o-etoxiben-
10 zoílo), peróxido de bis(o-clorobenzoílo);

2. peróxidos de diacilo alifático sólidos, tales como
peróxido de didecanoílo, peróxido de dilauroílo y peróxido
de dimiristoílo;

3. peróxidos de cetona sólidos, tales como peróxido de
15 bis(1-hidroxiciclohexilo), 1-hidroxi-1-hidroperoxi-diciclo-
peróxido, peróxido de bis-(1-hidroperoxiciclohexilo);

4. peróxidos de aldehído sólidos, tales como peróxido de
bis(1-hidroxihexilo);

5. peróxidos de dialcoholo sólidos y peróxidos de diaral-
20 cohilo, tales como peróxido de dicumilo, 1,3- y 1,4(di-terc-
butilperoxiisopropil)benceno;

6. perésteres sólidos, tales como permaleato de mono-terc-
butilo, peroxihexahidro tereftalato de di-terc-butilo,
peroxiadipato de di-terc-butilo, peroxitereftalato de di-
25 terc-butilo, peroxiftalato de di-terc-butilo, peroxifta-
lato de mono-terc-butilo;

7. percetales sólidos, tales como 2,2-bis(4,4-di-terc-
butil-peroxiciclohexil)propano, 1,1-di-terc-butilperoxi-4-
terc-butilciclohexano;

30 8. hidroperóxidos sólidos, tales como 2,5-dihidroperoxi-

1 2,5-dimetilhexano, 1,3-bis-(α -hidroperoxiisopropil)ben-
ceno, 1,4-bis-(α -hidroperoxiisopropil)bencono;

9. preferiblemente, sin embargo, los peroxidicarbonatos s^ó
lidos, tales como peroxidicarbonato de dimiristilo, pero
5 xidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de diesteari
lo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo),
peroxidicarbonato de bis(4-terc-amilciclohexilo), peroxi
dicarbonato de diciclohexilo y peroxidicarbonato de diben
cilo.

10 La invención se aclarará en los siguientes ejem-
plos. Los valores de viscosidad mencionados en esos ejem-
plos están en poises, y se midieron con un viscosímetro
brookfield de tipo rotacional, modelo HB, a una velocidad
de 5 revoluciones por minuto en el vástago de medida.

15 Ejemplo 1

En una solución de 10 g de metilcelulosa y 5 g
de emulgente no iónico con un valor del EHL de 15,0 (Elfapur
N-150) en 313 ml de agua se distribuyeron 667 g de un peró
xido de dibenzoílo humedecido con agua (25% H₂O). La masa
20 se homogeneizó con ayuda de un molino de triple rodillo, y
se obtuvo una suspensión muy viscosa, que no se podía verter.
Se añadieron a esta suspensión 5 g de un emulgente no iónico
con un valor del EHL de 10,0 (Elfapur N-50). Se obtuvo una
suspensión acuosa que se podía verter y bombear, con una vis
25 cosidad de 30 poises. Su composición era como sigue:

50% de peróxido de dibenzoílo

48,5 de agua

0,5% de emulgente no iónico, EHL = 15,0

0,5% de emulgente no iónico, EHL = 10,0

30 1% de metilcelulosa

Ejemplo 2

En una solución de 5 g de hidroxipropilme
tilcelulosa y 5 g de emulgente no iónico con un valor del
EHL de 14,7 (Tergitol NP-35) en 318 ml de agua se disper-
saron 667 g de un peróxido de dibenzoílo humedecido con
agua (25% H₂O). La masa se homogeneizó con ayuda de un
molino de triple rodillo, y se obtuvo una suspensión muy
viscosa que no se podía verter. A esta suspensión se
añadieron subsiguientemente 5 g de un emulgente no iónico
con un valor del EHL de 10,0 (Tergitol NP-15). Se obtuvo
una suspensión acuosa que se podía verter y bombear, que
tenía una viscosidad de 14 poises y la siguiente composi-
ción:

50% de peróxido de dibenzoílo

48,5% de agua

0,5% de emulgente no iónico, EHL 14,7

0,5% de emulgente no iónico, EHL 10,0

0,5% de hidroxipropilmetilcelulosa

Ejemplo 3

En una solución de 5 g de hidroxipropilmetil
celulosa y 5 g de emulgente no iónico con un valor del EHL
de 10,0 (Elfapur N-50) en 323 ml de agua se distribuyeron
homogéneamente 667 g de un peróxido de dibenzoílo humedeci-
do con agua (25% H₂O). Se obtuvo una suspensión muy vis-
cosa, que no se podía verter, de la siguiente composición:

50% de peróxido de dibenzoílo

49% de agua

0,5% de emulgente no iónico, EHL = 10,0

0,5% de hidroxipropilmetilcelulosa

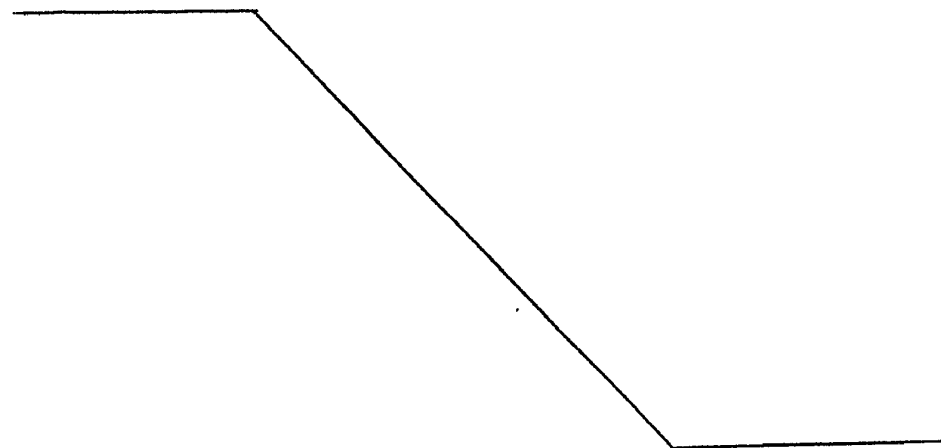
La suspensión se dividió en 3 porciones de

1 cantidades iguales en peso, tras lo cual se añadió a cada
 porción una cierta cantidad de laurilalcohol-sulfato sódico,
 como emulgente aniónico. Subsiguientemente se midió
 la viscosidad de cada porción. Las cantidades añadidas
 5 de laurilalcohol-sulfato sódico, y las viscosidades medidas,
 se relacionan en la tabla siguiente.

Laurilalcohol-sulfato de Na, en % en peso	Viscosidad en poises
-	-
0,02	> 640
0,05	380
0,1	55

10 Ejemplos 4-11

15 De la misma forma que se describe en el
 Ejemplo 1 se prepararon suspensiones que tienen las com-
 posiciones y viscosidades dadas en la siguiente tabla.
 Cuando solo se usó uno de los dos emulgentes se obtuvo
 siempre una suspensión pastosa o muy viscosa. La adición
 del otro emulgente dió como resultado una considerable
 20 disminución de la viscosidad.



	30	20	15	10	5	1	
Composición en % por ciento							
Metilcelulosa		0,75	1,0				11
Hidroxietilcelulosa			0,3				2,0
Poli(alcohol vinílico)				2,0			
Elfapur N-150		2			1		
Tween 20					1		
Elfapur N-50		2					
Tergitol NP-33			0,5			1	
Tergitol NP-35				18			
Elfapur N-70			0,5				
Tergitol NP-15				1,8			1
Tergitol 15-S-12							1
Tergitol 15-S-13						1	
Span 20							
Viscosidad en poises					31	70	141
Segregación tras 24 horas		ligera	ligera	nula	nula	ligera	nula
tras 170 horas		moderada	moderada	ligera	nula	moderada	nula

Ejemplo 12

En una solución de 10 g de metilcelulosa y 10 g de emulgente no iónico con un valor del EHL de 15,0 (Elfapur N-150) en 560 ml de agua se distribuyeron 360 g de peróxido de dilauroílo y 50 g de un peróxido de bis(o-metilbenzoílo) humedecido con agua (20% H₂O). La masa se homogeneizó a una suspensión viscosa que tenía una viscosidad de >300 poises, con ayuda de un molino de triple rodillo. Subsiguientemente se añadieron con agitación 10 g de un emulgente no iónico con un valor del EHL de 10,0 (Elfapur N-50). Como resultado, la viscosidad cayó a 39 poises. La composición de esta suspensión, que se podía verter y bombear, era como sigue:

36% de peróxido de dilauroílo
4% de peróxido de bis(o-metilbenzoílo)
57% de agua
1% de emulgente no iónico, EHL = 15,0
1% de emulgente no iónico, EHL = 10,0
1% de metilcelulosa

Ejemplo 13

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 12, se preparó una suspensión de peróxido de dilauroílo y peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexi-lo) que tenía la siguiente composición:

36% de peróxido de dilauroílo
4% de peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo)
58% de agua
0,5% de emulgente no iónico, EHL = 15,0
0,5% de emulgente no iónico, EHL = 10,0
1% de metilcelulosa.

1 Antes de la adición del emulgente no iónico de EHL = 10,0 (Elfapur N-50), la suspensión no se podía verter. Tras la adición del mismo, la viscosidad bajó hasta 31 poises.

5 Ejemplo 14

 En una solución de 5 g de polialcohol vinílico y 20 g de un nonilfenol-poli(óxido de etileno) con un valor del EHL de 14,7 (Tergitol NP-35) en 665 ml de agua se distribuyeron homogéneamente 300 g de peroxidicarbonato de dicetilo. La pasta resultante se dividió en 5 porciones iguales, tras lo cual se añadieron a cada porción 4 g de los emulgentes no iónicos con un valor del EHL < 12,5. Las suspensiones acuosas obtenidas tenían la composición siguiente:

15 30,0% de peroxidicarbonato de dicetilo
 0,5% de poli(alcohol vinílico)
 65,5% de agua
 2,5% de emulgente, valor del EHL 14,7
 2,0% de emulgente, valor del EHL < 12,5

20 Los emulgentes añadidos con valores del EHL de 14,7, y las viscosidades medidas de las suspensiones resultantes, se relacionan en la tabla siguiente:

Emulgente no iónico añadido	Valor del EHL	Viscosidad
25 Surfonic N-10	3,4	54
Akyporox NP-15	4,4	48,5
Tergitol 15-S-3	8,0	32,5
Tergitol NP-15	10,0	9
Elfapur N-70	11,7	22

30 Las suspensiones obtenidas eran estables.

1 La suspensión obtenida usando Elfapur N-70 tenía propiedades tixotrópicas.

Ejemplo 15

5 En una solución de 5 g de poli(alcohol vinílico) en 582 ml de agua se dispersaron 600 g de peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo) y 6 g de un iónico de alcohol graso-polióxido de etileno que tenía un valor del EHL de 7,5 (Elfapur LM-30). La pasta resultante, que no se podía verter, se dividió en 6 porciones iguales, tras lo cual se añadió a cada porción 1 g de un emulgente no iónico con un valor del EHL entre 12 y 16,5. Las suspensiones acuosas resultantes tenían la siguiente composición:

15 50,0% de peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo)
 0,5% de poli(alcohol vinílico)
 48,5% de agua
 0,5% de emulgente, valor del EHL 7,5
 0,5% de emulgente, valor del EHL 12-16,5

20 Los emulgentes añadidos, y las viscosidades medidas de las suspensiones obtenidas, se relacionan en la tabla siguiente.

Emulgente no iónico añadido	Valor del EHL	Viscosidad
25 Elfapur LM-75-S	12,3	firme, pasta
Elfapur N-90	12,9	10
Tergitol NP-33	14,4	4
Tergitol 15-S-12	14,5	4
Elfapur N-150	15,0	3
30 Tergitol NP-40	16,0	3

Ejemplo 16

De la misma manera descrita en el Ejemplo I se prepararon suspensiones de la composición dada en la tabla siguiente. Se midieron las estabilidades y viscosidades de estas composiciones. Los resultados obtenidos se dan también en la tabla siguiente:

Composición	Tanto por ciento en peso			
bis(p.o.-dicarbonato de 4-terc-butilo)	50	50	50	50
poli(alcohol vinílico)	-	1	2	3
nonilfenol-poli(óxido de etileno), EHL 10,0	0,5	0,5	0,5	0,5
nonilfenol-poli(óxido de etileno), EHL 14,7	0,5	0,5	0,5	0,5
agua	49	48	47	46
viscosidad	9	10	43	135
Segregación tras 24 horas	fuerte ¹⁾	moderada ²⁾	ligera ²⁾	normal
tras 170 horas	fuerte ¹⁾	fuerte ¹⁾	moderada ²⁾	normal

1) la composición ya no se puede homogeneizar

2) la composición se puede homogeneizar

Ejemplo 17

A una suspensión obtenida homogeneizando 5 g de hidroxietilcelulosa, 585 ml de agua, 400 g de peroxidicar

1 bonato de bis(4-terc-butilciclohexilo) y 3 g de un éter
alcohol graso-alcohol - poli(óxido de etileno), con un
valor del EHL de 7,5 (Elfapur LM-30), se añadió como
5 emulgente aniónico dodecibencenosulfonato sódico en
cantidad de 0,01% en peso. Después se midió la visco-
sidad de suspensiones que contenían otras cantidades de
dodecibencenosulfonato de Na. Las cantidades añadidas
de dodecibencenosulfonato de Na, y las viscosidades me-
10 didas en poises, se resumen en la tabla siguiente:

10	% en peso de dodecibenceno sulfonato de Na	Viscosidad
	0,01	106
	0,015	48
	0,02	35
15	0,025	32

Ejemplo 18

20 En una solución de 3 g de hidroxietilcelulosa
en 652 ml de agua se dispersaron 300 g de peroxidicarbona-
to de dicetilo y 25 g de monolaurato de sorbitán, emulsi-
ficante no iónico con valor del EHL de 8,6 (Span 20). La
masa pastosa resultante, que no se podía verter, se mezcló
con 20 g de éter de monolaurato de sorbitán - poli(óxido
de etileno), emulgente no iónico con valor del EHL de 16,7
25 (Tween 20). Se obtuvo una suspensión que se podía verter
y bombear, que tenía una viscosidad de 170 poises. Su
composición era la siguiente:

30,0% de peroxidicarbonato de dicetilo
0,3% de hidroxietilcelulosa
30 65,2% de agua

1 2,5% de monolaurato de sorbitán, valor del EHL 8,6
2,0% de éter de monolaurato de sorbitán - poli(óxido de
etileno), valor del EHL 16,7

Ejemplo 19

5 De la misma manera descrita en el Ejemplo V
se preparó una suspensión de la siguiente composición:

30,0% de peroxidicarbonato de dicetilo

0,5% de metilcelulosa

66,6% de agua

10 2,0% de éter de monooleato de sorbitán - poli(óxido de
etileno), valor del EHL 10,0 (Tween 81)

0,9% de monolaurato de sorbitán, valor del EHL 16,7
(Tween 20)

Su viscosidad era 22 poises.

15 Ejemplo 20

En una solución de 5 g de hidroxietilcelulosa
y 20 g de un éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno)
con un valor del EHL de 15,0 (Elfapur N-150) en 555 ml de
agua se distribuyeron homogéneamente 400 g de peroxidicar
20 bonato de dicitclohexilo.

A la masa pastosa resultante se añadieron 2,0
g de un éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno) con un
valor del EHL de 10,0 (Elfapur N-50). Se obtuvo una sus-
pensión que se podía verter y bombear, que tenía una visco-
25 sidad de 54 poises. Su composición era como sigue:

40,0% de peroxidicarbonato de dicitclohexilo

0,5% de hidroxietilcelulosa

55,5% de agua

2,0% de éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno),

30 EHL 1,50

1 2,0% de éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno),
 EHL 10,0

Ejemplo 21

5 En una solución de 5 g de metilcelulosa y 20
g de un éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno) con
un valor del EHL de 15,0 (Elfapur N-150) en 655 ml de agua
se distribuyeron homogéneamente 300 g de peroxidicarbonato
de diestearilo. A la masa pastosa resultante se añadieron
10 20 g de un nonilfenol-poli(óxido de etileno) que tenía un
valor del EHL de 10,0. Se obtuvo una suspensión que se
podía verter y bombear, que tenía una viscosidad de 75
poises. Su composición era como sigue:

15 30,0% de peroxidicarbonato de diestearilo

 65,6% de agua

 0,5% de metilcelulosa

 2,0% de éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno), va-
 lor del EHL 15,0

20 2,0% de éter de nonilfenol - poli(óxido de etileno),
 valor del EHL 10,0

 Las suspensiones según la invención, que
 contienen un peroxidicarbonato, son particularmente ade-
 cuadas para la polimerización (dis)continua de cloruro de
 vinilo. Se halló que había mucho menos ensuciamiento del
25 reactor que cuando solo se hizo uso de un peroxidicarbona-
 to sólido, en una polimerización bajo las mismas condicio-
 nes.

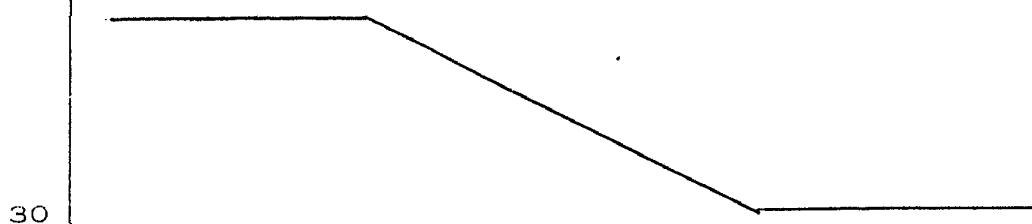
Ejemplo 22

30 En una solución de 3 g de hidroxietilcelulosa

1 y 20 g de un nonilfenol-poli(óxido de etileno) con un valor
del EHL de 15,0 (Elfapur N-150) en 657 ml de agua se dis-
tribuyeron homogéneamente 300 g de peroxidicarbonato de
dicetilo. Subsiguientemente se añadieron a la masa pasto-
5 sa 20 g de un nonilfenol-poli(óxido de etileno) que tenía
un valor del EHL de 10,0 (Tergitol NP-15). La suspensión
resultante tenía una viscosidad de 13 poises y no mostró
ninguna segregación tras cuatro semanas de almacenamiento
a 22°C. Se usaron 0,53 g de esta suspensión para la po-
10 limerización en suspensión de 200 g de cloruro de vinilo
a 55°C, en un autoclave de vidrio.

Una vez terminada la polimerización se midió
el grado de ensuciamiento del reactor, tamizando el poli(clo-
15 ruro de vinilo) con un tamiz que tenía una anchura de malla
de 500 μm y determinando la cantidad de material retenida
por el tamiz. Esta cantidad era 0,33%. En una determi-
nación similar en la que, sin embargo, se usaron 0,16 g de
peroxidicarbonato de dicetilo sólido puro, se halló que la
20 cantidad de material retenido por el tamiz era 3,1% en
peso.

La invención no está limitada a la realización
antes descrita. Dentro del ámbito de la invención se pue-
den concebir otras aplicaciones de la suspensión según la
25 invención, tal como la polimerización de acrilatos y la
copolimerización de estireno.



1

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

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para la polimerización o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados, que comprende usar como catalizador una suspensión acuosa, bombeable, que consta de, por lo menos, 20% en peso de un peróxido orgánico que es sólido a una temperatura de aproximadamente 20°C y una combinación de, por lo menos, 0,2% en peso de un emulgente no iónico con un índice HLB no superior a 12,5 y, por lo menos, 0,2% en peso de un emulgente no iónico con un índice HLB no inferior a 12,5 ó una combinación de, por lo menos, 0,2% en peso de un emulgente no iónico con un índice HLB no superior a 12,5 y, por lo menos, 0,01% en peso de un emulgente aniónico.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la suspensión acuosa contiene por lo menos 20% en peso de un peroxidicarbonato sólido a temperatura ambiente.

1 3^a.- Un procedimiento según las reivindi-
caciones 1^a ó 2^a, caracterizado porque la suspensión con-
tiene un agente espesante.

5 4^a.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 3^a, caracterizado porque la suspensión contiene 0,05-
10,0% en peso de agente espesante.

10 5^a.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1^a, 2^a, 3^a ó 4^a, caracterizado porque como emulgen-
te no iónico con un índice HLB no superior a 12,5, se usa
un éter de poli(óxido de etileno) y nonilfenol, un éter de
poli(óxido de etileno) y un alcohol lineal, un éter de
poli(óxido de etileno) y un alcohol graso o un éter de
poli(óxido de etileno) y monolaurato de sorbitán o monoolea-
to de sorbitán.

15 6^a.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1^a, 2^a, 3^a, 4^a ó 5^a, caracterizado porque como
emulgente no iónico que tiene un índice HLB no inferior a
12,5, se usa un éter de poli(óxido de etileno) y nonilfe-
nol o un éter de poli(óxido de etileno) y un alcohol li-
20 neal.

 7^a.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1^a, 2^a, 3^a, 4^a ó 5^a, caracterizado porque como emul-
gente aniónico se usa dodecibencenosulfonato sódico.

25 8^a.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 3^a ó 4^a, caracterizado porque como agente espesan-
te se usa poli(alcohol vínfilico), hidroxietilcelulosa o
metilcelulosa.

30 9^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION
O COPOLIMERIZACION DE MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURA-
DOS.

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

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

5 Madrid, 16. NOV. 1973

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poderes

