



172991

1946

25 MAR 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 230, Park Avenue, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE ETER VINILICO CON ESTABILIDAD EN SU FORMA".

====

El presente invento se refiere a la polimerización de éteres vinílicos y especialmente a la preparación de éteres polivinílicos sólidos, similares al caucho y de forma estable, y a los copolímeros de los mismos.

5 El desarrollo comercial de los polímeros de éteres vinílicos y de sus copolímeros ha sido considerablemente retardado a causa de las insólitas dificultades en la polimerización de los monómeros para conseguir productos de elevado peso molecular uniforme, análogos al caucho y con estabilidad en la forma, y ello es especialmente cierto en lo que respecta a los éte-  
15 res vinil isopropílicos y vinil n-butílicos. Así, los métodos usuales de polimerización al calor con catalizadores de peróxi-



172991

do, según se aplican a muchos otros monómeros vinílicos, son infructuosos. Lo mismo es verdad en cuanto a la polimerización con catalizadores de reacción ácida a temperaturas relativamente bajas.

5                   La Patente norteamericana No. 2.104.000 propone polimerizar éteres vinílicos con un catalizador de reacción ácida a una temperatura que oscila desde unos 10 a 120° C, al mismo tiempo que se emplea un disolvente-diluyente y se añade el catalizador por partes al monómero. El patentado, sin embargo, indica que los productos que así se producen son substancias que van desde líquidas a sólidas, estando caracterizado el polímero vinil-  
10 n-butílico como un producto incoloro, meloso, muy viscoso y pegadizo. Como es de esperar, los polímeros de elevado peso molecular, similares al caucho y estables en su forma, tienen propiedades que difieren considerablemente de los productos de bajo peso molecular, me-  
15 losos y viscosos de la técnica anterior. Esta diferencia en las propiedades queda reflejada en las diferencias en los usos que han de darse a los dos tipos de polímeros. Los polímeros superiores son sucedáneos del caucho de utilidad especial como adhesivos sensibles a la presión para cintas "Scotch", cintas adhesivas para usos quirúrgicos y productos similares. Los polímeros inferiores, por el contrario, sólo son útiles como plas-  
20 tificantes, modificadores céreos y adhesivos por contacto. Si durante la polimerización de un monómero de éter vinílico las condiciones empleadas conducen a la formación de los polímeros superior e inferior, la mezcla resultante tiene propiedades físicas intermedias a las formas de los polímeros superior e infe-  
25 rior. Tales mezclas son de composición indefinida y de poco valor comercial. Las tentativas para separar el polímero inferior



del superior en las mezclas de esta clase han tenido poco éxito.

Se ha comprobado mediante experimentos que, incluso si el procedimiento de la técnica anterior a que antes se ha aludido, es realizado a temperaturas inferiores que las especificadas en la patente, al mismo tiempo que, por lo demás, se siguen las directrices marcadas en ella, no es posible obtener los productos similares al caucho y con estabilidad de forma que se desean. Aunque al reducir así la temperatura, es posible obtener productos que parecen francamente de aspecto de caucho y sólidos a la temperatura ambiente, los mismos se vuelven blandos y plásticos cuando se calientan a 100° C, incluso durante breves periodos de tiempo. Sin embargo, los polímeros elevados, virtualmente puros, al igual que el caucho vulcanizado, son poco afectados por el calentamiento a esta temperatura, a menos que el mismo se prolongue indebidamente.

Se ha mencionado que en la patente de la técnica anterior, se recomendaba el empleo de un disolvente-diluyente. Según dicha patente, el polímero se recupera del diluyente expulsando éste por ebullición. Se ha comprobado que al polimerizar monómeros de éter vinílico, incluso aunque se observe el mayor cuidado y se utilicen temperaturas de reacción muy bajas, se forma una cierta cantidad del polímero inferior junto con el polímero superior. Esto se debe a un recalentamiento local resultante de la rápida polimerización exotérmica alrededor de una nueva gota del catalizador añadido. Por consiguiente, cuando el polímero es aislado como se propone en la patente mediante la expulsión del disolvente - diluyente por destilación, tiene lugar una mezcla mutua de los polímeros superior e inferior. Tal producto no comparte las características del polímero superior, sino que

172991

- 4 -

2



1946

refleja las propiedades del superior y del inferior. Los productos en cuestión, como antes se dijo, son de valor comercial escaso.

Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse polí-  
5 meros y copolímeros de éter vinílico de elevado peso molecular uniforme, similares al caucho y estables en su forma, por medio de la polimerización de los monómeros con un catalizador de reacción ácida, a temperatura reducida, con tal de que la reacción se efectúe en presencia de un disolvente diluyente que tenga una  
10 acción disolvente selectiva sobre el polímero de bajo peso molecular a la temperatura de la reacción. Procediendo de este modo, es posible aislar el polímero de elevado peso molecular de la solución del polímero de bajo peso molecular a la temperatura de la reacción o a una temperatura inferior al punto de ebullición  
15 de disolvente-diluyente. De este modo se evita una mezcla de los polímeros de alto y bajo peso molecular. Destilando subsiguientemente el disolvente del polímero de bajo peso molecular, pueden obtenerse por separado tandas tanto del polímero de alto peso molecular como del de bajo peso molecular. Puesto que los dos son  
20 satisfactorios para usos industriales, ambos pueden emplearse comercialmente.

Por consiguiente, es un objeto del invento producir éteres polivinílicos similares al caucho, de peso molecular elevado uniforme, así como copolímeros de los mismos.

25 Otro objeto del invento es producir éteres polivinílicos de peso molecular elevado uniforme, similares al caucho y estables en su forma, por polimerización de los monómeros a temperaturas reducidas con un catalizador de reacción ácida en presencia de un disolvente-diluyente que tenga acción disolvente selec-

1172991

- 5 -



tiva sobre el polímero de bajo peso molecular producir en la reacción.

Constituye aun otro objeto del invento producir, mediante un proceso continuo, éteres polivinílicos de peso molecular elevado uniforme, similares al caucho y estables en la forma, efectuando la polimerización con un catalizador de reacción ácida a temperatura reducida en presencia de un disolvente-diluyente que tenga una acción disolvente selectiva sobre el polímero de bajo peso molecular producción en la polimerización.

Otro objeto del invento es polimerizar éteres vinil isopropílicos y vinil-n-butílicos para formar sus polímeros de peso molecular elevado uniforme, similares al caucho y estables en su forma, efectuando la polimerización a temperaturas reducidas con un catalizador de reacción ácida en presencia de un disolvente-diluyente que tenga una acción disolvente selectiva sobre los polímeros de bajo peso molecular a la temperatura de la reacción.

Otros y ulteriores importantes objetos del invento se harán evidentes conforme avance la descripción.

El presente procedimiento puede aplicarse a la polimerización de cualesquiera de los éteres vinílicos, tales como el vinil metílico, el vinil etílico, el vinil propílico, el vinil isopropílico, el vinil-n-butílico, el vinil isobutílico, el vinil hexílico, el vinil octílico y similares. Sin embargo, es especialmente aplicable a los éteres vinil isopropílico y vinil-n-butílico, puesto que en los polímeros de estos éteres la longitud de la cadena afecta en gran manera a propiedades físicas importantes, tales como la pegajosidad y la plasticidad. El procedimiento puede emplearse también para copolimerizar dos o más de los éteres vinílicos o para copolimerizar un éter vinílico con otra



combinación monómera polimerizable tal como el isobutileno, el butadieno y similares.

La temperatura a la cual se efectúa la reacción variará en función del éter vinílico particular que se emplee como material original. Sin embargo, y hablando en términos generales, la temperatura oscilará entre  $-10$  a  $-100^{\circ}$  C. Cuando el éter empleado en el vinil isopropílico o el vinil-n-butílico, la temperatura variará desde  $-45$  a  $-100^{\circ}$  C, y, con preferencia, desde  $-70$  a  $-100^{\circ}$  C. Estas temperaturas deseadas pueden mantenerse utilizando refrigerantes tales como bióxido de carbono sólido, etileno licuado y similares.

La polimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de los habituales catalizadores de reacción ácida tales como tetracloruro de estaño, cloruro estannoso, cloruro de aluminio, cloruro de hierro, cloruro de zinc, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, bióxido sulfúrico y análogos. Los catalizadores preferidos son, sin embargo, los halogenuros de boro, tales como el trifluoruro de boro, trifluoruro de boro y sus complejos con éteres (Véase Gmelin: Handbuch der anorganische Chemie, Volumen "Boro", 8<sup>a</sup> edición, pags. 114 y sig.). Ejemplos de los éteres que pueden utilizarse para formar los complejos de halogenuro de boro son el éter dietílico, el éter dipropílico, el éter etilmetílico, el éter dibutílico, el éter diamílico y similares. Los catalizadores se utilizan en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, en la proporción indicada en la patente norteamericana No. 2.104.000.

Los disolventes diluyentes que han resultado ser eficaces son los hidrocarburos alifáticos normalmente gaseosos que tienen un punto de fusión inferior que el de la temperatura de reacción y que poseen una acción disolvente selectiva sobre el polímero de bajo peso molecular a la temperatura de reacción. Por medio



de un simple ensayo puede comprobarse cuando el disolvente diluyente tienen las deseadas propiedades disolventes. Ejemplos de disolventes diluyentes comprendidos dentro de la categoría mencionada son el etano, el etileno y el propano. El butano puede emplearse también, particularmente en la polimerización del éter 5  
vinil-n-butílico. Sin embargo, los resultados que se consiguen con el butano son tan buenos como los del propano porque teniendo aquél mejores propiedades disolventes que el propano, la línea de separación entre los polímeros de bajo y de elevado peso molecular no es tan definida con el butano. No obstante, los resultados que procura el butano son, en general, satisfactorios. 10

La reacción puede llevarse a cabo añadiendo el catalizador al monómero o el monómero al catalizador. La adición de uno de los reactivos al otro se hace con preferencia por partes de modo que se reduzca el recalentamiento local que favorece 15  
la formación de los polímeros de bajo peso molecular. El peligro de este recalentamiento local puede, además, reducirse al mínimo enfriando previamente tanto el monómero como el catalizador a la temperatura de reacción antes de ponerlos en contacto.

Una ventaja peculiar resultante de operar con disolventes diluyentes del tipo mencionado es la de que su uso permite 20  
que la polimerización se realice de modo continuo. Así, el diluyente que contiene el polímero inferior disuelto puede evacuarse a bomba del reactor, evaporarse para recuperar el polímero inferior y, después de su condensación, devolverse al reactor. O el polímero elevado insoluble puede extraerse continuamente de la vasija 25  
de reacción a medida que se forma.

Una vez que la reacción está terminada, especialmente si el procedimiento se realiza por cargas sucesivas, es aconse-



jable desactivar el catalizador, lo cual constituye una operación que en lo sucesivo se denominará "extinción". Este resultado se consigue añadiendo al catalizador a una temperatura reducida, tal como aquella a la cual se lleva a cabo la reacción, un álcali como el hidróxido amónico, el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, una amina orgánica tal como la metilamina, dietilamina, etanolamina, dietanolamina, piridina y similares, alcoholes como el metanol, butanol y análogos, compuestos carbonílicos como la acetona, metiletil quetona, acetaldehído y similares. Si se supusiera que cualquiera de estos agentes se congela a la temperatura de "extinción", puede evitarse la solidificación empleando con el agente "extintor" una cantidad del disolvente-diluyente usado en la reacción.

Después de la inactivación, el catalizador puede extraerse lavando la mezcla de reacción, si se desea, a presión y a la temperatura ambiente, con agua que se ha alcalinizado añadiendo hidróxido amónico o similares. Haciendo que la "extinción" tenga lugar a temperaturas muy bajas, se asegura que no habrá conversión de cualquier monómero residual a una temperatura a la cual se forman los productos indeseables de bajo peso molecular.

La importancia particular del invento puede apreciarse más por el hecho de que permite un mejor control térmico de la reacción. Se sabe que las temperaturas reducidas favorecen la formación de los polímeros de elevado peso molecular. Si para la reacción se usa un diluyente en el cual es soluble el polímero de elevado peso molecular, la mezcla de reacción tiende a volverse más y más viscosa conforme avanza la polimerización, a consecuencia de la disolución del polímero elevado en el diluyente. Esto hace que sea prácticamente imposible mantener una baja temperatura de reac-



ción uniforme a causa de la mala transferencia del calor. Además, esta objeción no puede evitarse omitiendo el disolvente diluyente, puesto que los polímeros de elevado peso molecular son solubles en sus monómeros respectivos de modo que se tropieza con la misma dificultad respecto a la disipación del calor.

Los productos de elevado peso molecular del presente invento y especialmente los producidos partiendo de los éteres vinil isopropílicos y de los éteres vinil-n-butílicos son sólidos esponjosos, elásticos y tenaces, en contraste con los polímeros de la técnica anterior. Muestran extensibilidad substancialmente reversible similarmente al caucho parcialmente vulcanizado. Aunque los polímeros no son pegajosos al tacto, muestran pegajosidad cuando se ponen en contacto a presión con otras superficies.

Los polímeros inferiores según se consideran aquí, y que son solubles en el disolvente-diluyente, pueden definirse como aquellos que tienen una viscosidad intrínseca inferior a 1 (medida en una solución de bencol) mientras que los polímeros superiores son los que tienen viscosidades intrínsecas superiores a 1 y, en la mayoría de los casos, tan altas como 10 o más.

El invento se detalla aún más por los siguientes ejemplos aunque debe entenderse que no ha de quedar limitado a ellos. Las partes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo I

A una mezcla de 200 partes de éter vinil-n-butílico purificado, 600 partes de propano licuado y 750 partes de hielo seco granulado se le añade, con agitación mecánica, un complejo purificado de éter dietílico-trifluoruro de boro (enfriado a aproximadamente  $-50^{\circ}$  C) a una proporción constante de 0.10 partes

172991

- 10 -



por minuto. Después de una hora la reacción está terminada y la mezcla se filtra a una temperatura de unos  $-70^{\circ}$  C. El polímero elevado se lava con agua para eliminar los residuos del catalizador y después de seco se mezcla y trabaja con estabilizadores, pigmentos y otros materiales habituales para dar un sucedáneo del caucho. El propano líquido procedente de la filtración a baja temperatura se expulsa por ebullición dejando un producto blando y pegajoso, que comprende un éter polivinil-n-butílico de baja viscosidad.

10 Ejemplo II

A una mezcla de 200 partes de éter vinil-n-butílico, 600 partes de propano y 750 partes de hielo seco contenida en un reactor rodeado de una mezcla de hielo seco y metanol mantenida a  $-80^{\circ}$  C, se le añaden a gotas 5 partes de un catalizador que comprende éter dietílico y trifluoruro de boro mantenidos a la temperatura ambiente. La reacción queda terminada al cabo de una hora y, para desactivar el catalizador, se le añaden a la mezcla de reacción 10 partes de amoníaco acuoso concentrado (28%) enfriado previamente a  $-50^{\circ}$  C. Con el fin de hacer que el lodo del polímero elevado y el propano sea más apto para la agitación, se añaden 300 partes de propano líquido a  $-60^{\circ}$  C, agitándose a continuación la mezcla de reacción. El propano líquido que contiene disuelto el polímero inferior se separa por filtración, expulsándose por destilación el propano ligero para recuperar el polímero de bajo peso molecular disuelto en el mismo. En estas condiciones, el polímero de alto peso molecular se obtiene con un rendimiento de 85% y el polímero inferior con rendimiento de 1.5%.

Ejemplo III

Por una mezcla agitada de 200 partes de éter vinil-



n-butílico y 800 partes de propano líquido, en un recipiente enfriado a  $-80^{\circ}\text{C}$ , se hace pasar trifluoruro de boro gaseoso. Una vez terminada la reacción la mezcla de la misma se filtra mientras se mantiene una temperatura inferior al punto de ebullición del propano, para separar el polímero sólido de elevado peso molecular. El polímero inferior se recupera del propano por ebullición de éste. Este polímero de bajo peso molecular es un producto pegajoso y viscoso, al paso que el polímero superior es un material similar al caucho y con estabilidad en su forma.

#### 10 Ejemplo IV

El proceso se lleva a cabo como en el Ejemplo I con la excepción de que el polímero superior se separa por partes según se va formando, extrayéndolo del reactor con un tamiz. El polímero inferior se recupera expulsando por ebullición el propano de la solución de éste.

#### 15 Ejemplo V

A una mezcla de 600 partes de propano licuado y 4 partes de éter dietílico-trifluoruro de boro, mantenida a  $-78^{\circ}\text{C}$  se añaden a gotas, agitando, 200 partes de éter vinil-n-butílico enfriado previamente a  $-76^{\circ}\text{C}$ . Una vez terminada la reacción, se añaden 20 partes de hidróxido amónico al 28%, previamente enfriado. La mezcla se filtra por debajo de la temperatura de ebullición del propano para realizar la separación de los polímeros superior e inferior.

#### 25 Ejemplo VI

A una mezcla de 200 partes de éter vinil isopropílico y 800 partes de etileno mantenida a, aproximadamente,  $-100^{\circ}\text{C}$ , se añade a gotas un complejo de éter dietílico y trifluoruro de boro. Una vez terminada la reacción, es expulsado el etileno



líquido que contiene el polímero inferior disuelto. Queda en el reactor un polímero de elevado peso molecular, de aspecto de caucho.

#### Ejemplo VII

5 El procedimiento es el mismo del Ejemplo I, excepto que el monómero es éster vinil-isopropílico y el catalizador, tricloruro de boro.

#### Ejemplo VIII

10 El procedimiento es el mismo del Ejemplo I excepto que el monómero es una mezcla de partes iguales de éster vinil-n-butílico y éster vinil-isobutílico.

#### Ejemplo IX

15 A una mezcla que contiene 900 partes de propano, 200 partes de éster vinil isopropílico y 65 partes de butadieno, mantenida a una temperatura de  $-80^{\circ}$  C, se añaden a gotas partes iguales de éster dietílico-trifluoruro de boro y éster dietílico, mantenidas a la temperatura ambiente. Una vez añadidas 4.5 partes de la mezcla catalizadora, se deja una hora para que la polimerización se complete virtualmente. Entonces se añaden 20 partes de hidróxido amónico acuoso concentrado (28%). La fase de propano líquido que contiene el polímero inferior disuelto y el monómero residual no reaccionado, se separa por filtración por debajo del punto de ebullición del propano. Este se destila y recupera, dejando un polímero inferior pegajoso y semi-sólido. El polímero superior es un sólido blanco semejante al caucho que comprende un copolímero de éster vinil isopropílico y butadieno.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 21 de Febrero de 1945, bajo el Número 579.167, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Es-



tatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

-----  
===== N O T A =====  
-----

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

1º. Un procedimiento para la producción de polímeros de éter vinílico, estables en la forma, semejantes al caucho, de peso molecular elevado uniforme, caracterizado por el hecho de que comprende: polimerizar un éter vinílico a una temperatura inferior a  $-10^{\circ}$  C con un catalizador de reacción ácida, en un disolvente diluyente que comprende un hidrocarburo alifático normalmente gaseoso con acción disolvente selectiva para los polímeros de peso molecular inferior formados en la reacción, a una temperatura inferior al punto de ebullición de dicho disolvente diluyente y aislar el polímero de peso molecular superior, estable en la forma o sólido, de la solución del polímero de peso molecular inferior a una temperatura por debajo del punto de ebullición de dicho disolvente diluyente.

2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., para producir éteres polivinil-isopropílicos o éteres polivinil-n-butílicos, de elevado peso molecular uniforme, semejantes al caucho, estables en la forma, en el cual se polimeriza éter vinil isopropílico o éter vinil-n-butílico a una temperatura que oscila desde  $-45$  a  $-100^{\circ}$  C con un catalizador de halogenuro de boro en el disolvente diluyente y el éter polivinil-isopropílico de elevado peso molecular es aislado de la solución del polímero de peso molecular inferior a una temperatura inferior al punto de ebu-



ilicición de dicho disolvente diluyente.

3°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°, en el cual el éter vinílico se copolimeriza con otra combinación vinílica monómera copolimerizable.

5 4°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°, en el cual el éter vinílico se polimeriza a una temperatura inferior a  $-10^{\circ}$  C con un catalizador de reacción ácida mientras se efectúa contacto entre los reactivos por partes en el disolvente diluyente.

10 5°. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el disolvente diluyente contiene de dos a cuatro átomos de carbono y por lo menos cuatro átomos de hidrógeno.

15 6°. Un procedimiento de producir éteres polivinil-n-butílicos de elevado peso molecular, similares al caucho, estables en la forma, según se reivindica en el punto 2°, que comprende polimerizar éter vinil-n-butílico con un complejo de éter dietílico-trifluoruro de boro a una temperatura de  $-70^{\circ}$  C en propano líquido y aislar el polímero sólido de la solución del polímero inferior en la reacción a una temperatura inferior al punto de ebullición del propano líquido.

25 7°. Un procedimiento de producir éteres polivinil-isopropílicos de elevado peso molecular, semejantes al caucho y estables en su forma según se reivindica en el punto 2°, que comprende polimerizar éter vinil isopropílico con un complejo de éter dietílico-trifluoruro de boro como catalizador a una temperatura de aproximadamente  $-100^{\circ}$  C en etileno licuado y aislar el polímero sólido de elevado peso molecular de la solución del polímero de peso molecular inferior a una temperatura por debajo del punto

172991

- 15 -



1946

de ebullición de dicho etileno.

8º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., para producir copolímeros de éter vinil isopropílico y butadieno, de elevado peso molecular, estables en su forma, semejantes al caucho, que comprende copolimerizar el éter y el butadieno por medio de un catalizador que comprende una mezcla en partes iguales de éter dietílico-trifluoruro de boro y éter dietílico a una temperatura de  $-80^{\circ}$  C en propano licuado y aislar el polímero sólido de alto peso molecular de la solución del polímero de bajo peso molecular a una temperatura por debajo del punto de ebullición del propano licuado.

9º. Un procedimiento para la producción de polímeros de éter vinílico con estabilidad en su forma.

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

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

Madrid a 25 MAR 1946

P. A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder