

AÑO 1958

Expediente núm.



244373

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de
un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,
a favor de
SOLVIC. S.A., de nacionalidad
belga domiciliado en 244, rue de la Loi,
~~xxxx~~ Bruselas, Bélgica. ~~xxxx~~

por:
• MEJORAS INTRODUCIDAS
solicitada en el objeto de la patente principal núm. 243.944
que fué ~~concedida~~ en 4 de Septiembre de 1958 por
« Procedimiento de polimerización de cloruro de vinilo »
.....
.....

244373

P- 17.320

Caso P. 57/9

244373



1958

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
1er. CERTIFICADO DE ADICION
en
ESPAÑA

a nombre de SOLVIC, S.A., entidad belga, establecida en 244,
rue de la Loi, Bruselas, Bélgica, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 243.944, solicitada el 4 de Septiembre de 1958, por:
"Procedimiento de polimerización de cloruro de vinilo"

El presente invento se refiere a un nuevo procedimien-
to de polimerización y/o de copolimerización de compuestos
que contengan por lo menos un doble enlace etilénico y a los
polímeros y copolímeros obtenidos por este procedimiento, en
el cual se emplean nuevos catalizadores particularmente acti-
vos y susceptibles de permitir la polimerización y/o la copo-
limerización de dichos compuestos a bajas temperaturas, a la
presión atmosférica.

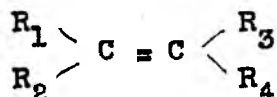
En la patente principal nº 243.944 se ha descrito un
procedimiento de polimerización de cloruro de vinilo en presen-

244373



cia de un catalizador constituido por derivados orgánicos del boro, que responden a la fórmula BR_3 , siendo R un radical alquilo.

Se ha descubierto ahora que estos catalizadores son particularmente apropiados para la polimerización y/o copolimerización de compuestos que contengan por lo menos un doble enlace etilénico y respondan a la fórmula general:



en la cual R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan hidrógeno, radicales hidrocarburo saturados o no saturados o átomos y/o agrupamientos polares como los halógenos, agrupamientos éster, éter, radicales hidrocarburo sustituidos por los halógenos, siendo por lo menos uno de los grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 un agrupamiento polar distinto de un radical hidrocarburo, con exclusión de los agrupamientos -CN.

Entre los compuestos capaces de polimerizarse de acuerdo con el procedimiento presente, conviene mencionar entre otros, además del cloruro de vinilo ya citado en la patente principal, n.º. 243.944 el cloruro de vinilideno, el tricloroetileno, el percloroetileno, el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el trifluoroetileno, el perfluoroetileno, el clorotrifluoroetileno, los clorofluoroetilenos, el perfluoroetileno, el clorotrifluoroetileno, los clorofluoroetilenos, los ésteres vinílicos como el acetato de vinilo, los ésteres vinílicos, los ésteres del ácido acrílico, como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el acrilato de alilo, los ésteres del ácido metacrílico, como el metacrilato de metilo, los halogenuros de alilo, etc.

Los monómeros que responden a la fórmula general indicada más arriba pueden igualmente copolimerizarse entre ellos con-

244373



forme al presente procedimiento. Se obtendrán de este modo copolí-
meros binarios o terciarios según las condiciones de la operación.

La cantidad de catalizador a emplear es del orden de 0,1
a 3% en peso sobre la cantidad de monómero o de monómeros a poli-
5 merizar o copolimerizar. Además, como los compuestos de boro- al-
quilo son muy sensibles a la acción del oxígeno, convendrá traba-
jar en una atmósfera exenta de este gas, por ejemplo, operando en
presencia de un gas inerte.

Los polímeros preparados de acuerdo con el presente in-
10 vento poseen generalmente una cristalinidad elevada, determinada
por los rayos X, y una resistencia térmica mejorada. Así, un poli-
cloruro de vinilo, preparado por polimerización en masa del clo-
ruro de vinilo a -50°C en presencia de boro-trialquilo, conforme
al procedimiento de la patente principal, posee un grado de cris-
15 talinidad del 25% y un índice K de Fickenscher de 98. Para de-
mostrar la resistencia térmica aumentada de un policloruro de vi-
nilo semejante, se compara su módulo de rigidez con el de un poli-
cloruro de vinilo "usual". Este último se obtiene a 50° por un
procedimiento en suspensión en presencia de un catalizador consti-
20 tuido de peróxido de benzoilo: su grado de cristalinidad es del
5% y su índice K de Fickenscher es de 72.

El módulo de rigidez se determinó por la torsión de la
probeta al cabo de cinco segundos de carga.

25 Como puede juzgarse a partir de la lectura de la tabla
siguiente, el policloruro de vinilo (PVC), obtenido en presencia
de los nuevos catalizadores, posee una resistencia térmica muy
mejorada en relación con los policloruros de vinilo preparados de
acuerdo con las técnicas habituales.

244373



Temperatura °C.	Módulo de rigidez kg/cm ²	
	PVC "usual"	PVC preparado a -50° C.
20	9.800	10.000
50	6.500	8.100
60	5.700	7.200
70	4.000	6.500
80	2.000	4.400
85	300	3.200
90	100	2.000
100	--	600
110	--	200
120	--	100

Los nuevos catalizadores poseen una actividad sorprendente, puesto que permiten obtener a temperaturas muy bajas, con rendimientos muy apreciables, polímeros que poseen propiedades mejoradas. Esta actividad inesperada de estos catalizadores se pone en evidencia en la tabla siguiente, que representa los resultados de una serie de ensayos realizados con cloruro de vinilo.

De acuerdo con el procedimiento de la patente principal n.º. 243.944, se ha efectuado la polimerización en masa de 300 g. de cloruro de vinilo líquido en presencia de 1 g. de borotrietilol. Se ha operado a diferentes temperaturas y, de acuerdo con la temperatura, se ha trabajado en autoclave de forma que se mantenga el monómero líquido o en un matraz a la presión atmosférica. La temperatura se ha mantenido constante durante todo el período del ensayo. El polímero se ha recogido al cabo de 3 horas de reacción.

244313

26



Temperatura de polimerización °C	Cantidad de PVC polimerizado al cabo de 3 horas, g
40 (autoclave)	150
-25	50
-50	40
-60	30

La polimerización y/o la copolimerización de los compuestos que responden a la fórmula general $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix} \begin{matrix} R_3 \\ \diagup \\ C = C \\ \diagdown \\ R_4 \end{matrix}$, tal como se ha definido anteriormente, pueden realizarse en masa, en un medio orgánico inerte o en un medio acuoso, como se deducirá de los ejemplos siguientes que se dan a modo de aclaración y no limitan en absoluto el alcance del invento. Este es susceptible de variaciones que no se salen de sus límites.

EJEMPLO I

En un matraz provisto de refrigerante de reflujo se colocan 100 cm³ de n-hexano exento de aire y se disuelven, en ausencia de aire, 1,5 g de borotrietilo. Se mantiene a 0° la temperatura del medio de reacción y se añaden, primero lentamente y después rápidamente, 50 g de cloruro de vinilideno enfriado a 0° C. Durante la adición del monómero y durante toda la operación, se agita enérgicamente el medio reaccionante y se opera en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de 3 horas de reacción, se recogen 22 g. de policloruro de vinilideno.

EJEMPLO II

En un matraz provisto de refrigerante de reflujo, se colocan 100 cm³ de n-pentano exento de aire y se disuelven, en ausen-



cia de aire, 1,2 g de boro-tributilo normal. Se agita el medio y se mantiene su temperatura a 20° C. Se añaden, primero lentamente y después rápidamente, 50 g, de acrilato de butilo. Durante todo el periodo de la operación, se mantiene una agitación
5 enérgica del medio de reacción y se opera en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de 3 horas se obtienen 18 g. de un poliacrilato de butilo.

EJEMPLO III

10 En un matraz provisto de refrigerante de reflujo, se colocan 100 cm³ de n-hexano exento de aire y se disuelven, en ausencia de aire, 1,5 g de borotrietilo. Se mantiene el medio de reacción a -20° C, y se añaden 50 g de acetato de vinilo, manteniendo una agitación enérgica del medio. Durante la poli-
15 merización, se agita constantemente el medio reaccionante y se opera en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de 3 horas se recogen 5 g de poliacetato de vinilo.

EJEMPLO IV

20 En un matraz se disponen 100 cm³ de agua y se dispersan en ellos 1,5 g de borotrietilo. Se agita enérgicamente el medio acuoso de modo que se obtenga una dispersión de catalizador muy fina. La temperatura del medio se mantiene a 20°C, y agitando continuamente, se añaden progresivamente 50 g de metacrilato
25 de metilo. Se continúa la agitación durante 3 horas, operando constantemente en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este periodo de tiempo se recogen 28 g de polimetacrilato de metilo.

EJEMPLO V

30 En un matraz provisto de refrigerante de reflujo, se

268



244373

colocan 250 g de n-hexano exento de aire. Se disuelven en ellos, en ausencia de aire, 3 g de borotrietilo y, agitando enérgicamente el medio de reacción mantenido a -20°C ., se añaden 300 g de cloruro de vinilo líquido y 200 g de metacrilato de metilo. Los monómeros se añaden lentamente al principio de la operación y después rápidamente. Se mantiene la agitación vigilando que se opere continuamente en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este periodo de tiempo, se recogen 150 g de un copolímero que contiene 55% de metacrilato de metilo.

Esta copolimerización puede efectuarse igualmente en masa o en presencia de un medio acuoso.

Puesto que los compuestos de boro-alquilo no se descomponen en contacto del agua, estos catalizadores de polimerización de compuestos que contengan por lo menos un doble enlace etilénico tal como se han definido anteriormente pueden utilizarse siguiendo las técnicas bien conocidas de polimerización "en emulsión" y de polimerización en "perlas".

Cuando la polimerización se efectúa en un medio acuoso, a temperaturas inferiores a 0°C se rebaja convenientemente la temperatura de congelación disolviendo electrolitos en el medio reaccionante.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 16 de Noviembre de 1957, bajo el n^o 444.328 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

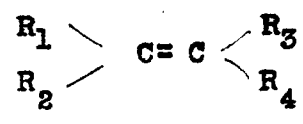
244373

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de este Certificado de Adición son los siguientes:

5

1.^a- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n.^o 243.944 por un procedimiento de polimerización de cloruro de vinilo que comprenden un procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de compuestos que contengan por lo menos un doble enlace etilénico y que respondan a la fórmula general

10



15

en la cual R₁, R₂, R₃ y R₄ representan hidrógeno, radicales hidrocarburos saturados o no saturados o átomos y/o grupos polares como los halógenos, los grupos ester, éter, radicales hidrocarburos sustituidos por los halógenos, siendo por lo menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ y R₄ un agrupamiento polar distinto de un radical hidrocarburo, con exclusión de los agrupamientos -CN, caracterizadas porque la polimerización se efectúa en presencia de un catalizador constituido por derivados orgánicos del boro que responden a la fórmula general BR₃, representando R un radical alquilo.

20

25

2.^a- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el catalizador es el borotrietilo.

3.^a- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el catalizador es el boro-tributilo normal.

4.^a- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque la cantidad de catalizador está comprendida

2443 13²



entre 0,1 y 3% en peso sobre la cantidad de monómero o de monómeros.

5 5^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque la polimerización y/o la copolimerización se efectúan en masa.

6^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque la polimerización y/o la copolimerización se efectúan en un medio orgánico inerte.

10 7^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque la polimerización y/o la copolimerización se efectúan en un medio acuoso.

15 8^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque la polimerización y/o la copolimerización se efectúan a presión atmosférica a una temperatura inferior a la temperatura ambiente.

9^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal n^o 243.944.

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

20 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 SEP. 1936

P.A.

Antonio de Elizaso
Por Poder