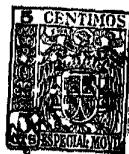


P.18.429

Caso P. 58'3

16 JUL. 1959



9/12/59

250842

RELACION DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y/O DE COPOLIMERIZA-
CION DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN POR LO MENOS UN DO-
BLE ENLACE ETILÉNICO"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento per-
feccionado de polimerización y/o de copolimerización de compues-
tos que contienen por lo menos un doble enlace etilénico, en el
cual se hace uso de nuevos sistemas catalíticos a base de boro
5 trialcoholo particularmente activos y susceptibles de permitir
la polimerización y/o la copolimerización de dichos compuestos
a bajas temperaturas, bajo presión atmosférica.

Se sabe, según las patentes belgas números 560.624,
562.433 y 562.701, que se pueden polimerizar y/o copolimerizar

250842

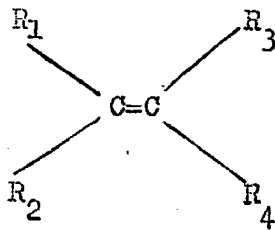


16

los compuestos que contienen el grupo de $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$ a
bajas temperaturas y bajo presión atmosférica, en presencia de
compuestos orgánicos del boro que responden a la fórmula gene-
ral BR_3 en la cual R representa un grupo alcohol. Los polí-
5 meros y/o los copolímeros obtenidos conforme a estas patentes
manifiestan propiedades mecánicas mejoradas y poseen un índi-
ce de cristalinidad elevado.

Se ha observado ahora que se puede aumentar en una medi-
da notable la actividad de los catalizadores a base de boro trial-
10 cohilo para la polimerización y/o la copolimerización de compues-
tos que contienen un doble enlace etilénico, por la adición a dichos
catalizadores de activadores apropiados.

El procedimiento perfeccionado que constituye el objeto de
la invención consiste en polimerizar y/o en copolimerizar com-
15 puestos que responden a la fórmula general



20 en la cual R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan hidrógeno, radicales hidro-
carbonados lineales o cíclicos, saturados o no saturados, radi-
cales heterocíclicas, radicales hidrocarbonados sustituidos por
halógenos, átomos y/o grupos polares tales como los halógenos,
25 los grupos ester, eter, $-\text{CN}$, en presencia de un catalizador cons-
tituido por derivados orgánicos del boro que responden a la fór-
mula general BR_3 , donde R es un radical alcohol, y de una pe-
queña cantidad de sales de metales de transición.

30 Entre los metales de transición conviene mencionar especial-
mente el cadmio, la plata, el níquel, el cromo, el cobre, y el

250842



cobalto. Se utilizan estos metales en forma de sus sales, en particular en forma de sus cloruros, La cantidad de activador a emplear puede variar entre 0, 3 y 3% en peso de la cantidad del o de los monómeros a polimerizar.

5 Entre los compuestos susceptibles de ser polimerizados en presencia de semejantes sistemas catalíticos, conviene mencionar entre otros, las olefinas tales como el etileno, el propileno y el butileno, las iscolefinas, los hidrocarburos diénicos, el estireno y sus derivados por sustitución en el
10 núcleo aromático, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el tricloretileno, el percloretileno, el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el trifluoretileno, el perfluoretileno, el clorotrifluoretileno, los clorofluoretilenos, los
15 ésteres vinílicos tales como el acetato de vinilo, los ésteres vinílicos, los esterres del ácido acrílico y de sus productos de sustitución por los halógenos, los ésteres del ácido metacrílico y de sus productos de sustitución por los halógenos, los
20 halógenuros y ésteres de alilo, el nitrilo acrílico, el nitrilo metacrílico, la vinilpiridina, etc. ...

Los monómeros que responden a la fórmula general indicada mas arriba pueden igualmente ser copolimerizados entre si conforme al presente procedimiento, y se obtendrán de este modo copolímeros binarios o ternarios según las condiciones de operación.

25 La cantidad de catalizador a emplear varia de 0,1 a 3% en peso de la cantidad del o de los monómeros empleada.

La polimerización puede ser realizada en masa o en presencia de un medio orgánico inerte. Como los derivados trialcohólicos del boro no son particularmente sensibles a la acción del agua, se podrá efectuar igualmente la polimerización en medio
30 acuoso según las técnicas bien conocidas denominadas de polime-

250842



rización "en emulsión" o de polimerización "en perlas". Entre los derivados orgánicos del boro se elige, de preferencia, el boro trietilo o el boro tributilo normal.

5 El sistema catalítico puesto en práctica conforme a la presente invención permite efectuar la polimerización y/o la copolimerización de los compuestos que contienen por lo menos un doble enlace etilénico tales como los descritos más arriba, a temperaturas extremadamente bajas, y esto con rendimientos todavía apreciables. Los polímeros y los copolímeros obtenidos conforme al presente procedimiento tienen en general un
10 índice de cristalinidad elevado y propiedades mecánicas mejoradas con relación a los polímeros y a los copolímeros preparados según las técnicas habituales.

15 La invención es explicada con detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes que están dados a título ilustrativo y que no limitan en absoluto el alcance de la invención. Esta es susceptible de variantes que no salen de su marco.

EJEMPLO 1:

20 Este ejemplo está dado a título comparativo. En un matraz de un litro con tres tubos, provisto de un agitador, de una funda termométrica y de una llegada de nitrógeno, se disponen, después de haber barrido el aire con una corriente de nitrógeno, 500 gramos de cloruro de vinilo y 50 g. de hexano normal mantenidos a -25 grados C. Se añaden 0,75 g. de boro tributilo normal. Se mantiene la temperatura a -25 grados C y después de dos horas de po-
25 limerización, se recogen 27 g. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 2.

30 Se procede como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción un g. de cloruro de cadmio $CdCl_2$. Después de dos horas de polimerización a -25 grados C, se recogen 48 g. de policloruro



16 JUN 1958

250842

de vinilo.

EJEMPLO 3.

Se procede como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción 1 g. de cloruro de níquel $NiCl_2$. Después de 2 horas de polimerización a $-25^{\circ}C$, se recogen 38 g. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 4.

Se procede como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción 1 g. de cloruro de plata $AgCl$. Después de 2 horas de polimerización a $-25^{\circ}C$, se recogen 39 g. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 5.

Se procede como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción 1 g. de cloruro de cobalto $CoCl_2$. Después de 2 horas de polimerización a $-25^{\circ}C$, se recogen 35 g. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 6.

Se procede como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción 1 g. de cloruro de cromo $CrCl_3$. Después de 2 horas de polimerización a $-25^{\circ}C$, se recogen 32 g. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 7.

Se procede como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción 1 g. de cloruro de cobre $CuCl_2$. Después de 2 horas de polimerización a $-25^{\circ}C$, se recogen 34 g. de policloruro de vinilo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 2 de Agosto de 1958, bajo el número 450.972, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

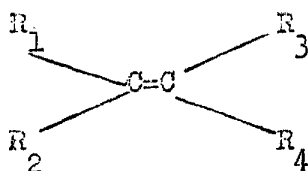


- NOTA - 250842

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

1.º.- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de compuestos que contienen por lo menos un doble enlace olefínico y que responden a la fórmula general

10



15 en la cual R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan hidrógeno, radicales hidrocarbonados lineales o cíclicos, saturados o no saturados, radicales heterocíclicos, radicales hidrocarbonados sustituidos por halógenos, átomos y/o grupos polares tales como los halógenos, los grupos ester, eter, -CN, en presencia de un catalizador constituido por derivados orgánicos del boro, que responden a la fórmula general BR_3 , en la cual R representa un radical alcohilo, caracterizado porque se efectúa la polimerización y/o la copolimerización en presencia de una pequeña cantidad de sales de metales de transición.

2.º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque 25 los metales se eligen entre el cadmio, la plata, el níquel, el cobalto, el cobre y el cromo.

3.º.- Procedimiento según los puntos 1 y 2, caracterizado porque las sales de metales de transición se eligen entre los cloruros de estos metales.

30 4.º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por-

250842



16 JUL 1959

que la cantidad de sal de metal de transición a emplear está comprendida entre 0,3 y 3% en peso de los monómeros empleados.

5 5º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización y/o la copolimerización se efectúa en masa.

6º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa en medio orgánico inerte.

7º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa en medio acuoso.

10 8º.- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de compuestos que contienen por lo menos un doble enlace olefínico.

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

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

Madrid, 16 JUL 1959

P.A.

Alberto de Izaburu
Por Poder.