

AÑO 1959

Expediente núm.



250849

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

250849

**PATENTE DE INVENCIÓN**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de **SOLVIC, S.A.**,

de nacionalidad  
belga domiciliado en Bruselas, Bélgica,  
calle de ..... núm. ....

por:

«PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y/O DE COPOLIMERIZACION  
DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN POR LO MENOS UN DOBLE ENLA-  
CE OLEFINICO»

Nº 16256

Agente Sr. Elzaburu

P - 18.430

Caso P. 58/4

16 JUL 1959

250849



250849

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
en  
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 COPOLIMERIZACION DE  
COMPUESTOS QUE CONTIENEN POR LO MENOS UN DOBLE ENLACE  
OLEFINICO".

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

Se sabe, según las patentes belgas números 560.624,  
10 562.433 y 562.701, que se pueden polimerizar y/o copolimeri-

250849

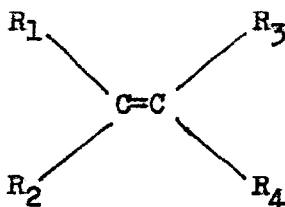
16



zar los compuestos que contienen el grupo  $\text{>C}=\text{C}<$  a  
 bajas temperaturas y bajo presión atmosférica, en presencia  
 de compuestos orgánicos del boro que responden a la fórmula  
 general  $\text{B R}_3$ . En la cual R representa un grupo alcoholo. Los  
 5 polímeros y/o los copolímeros obtenidos conforme a estas pa-  
 tentes, manifiestan propiedades mecánicas mejoradas y poseen  
 un índice 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  
 10 trialcoholo para la polimerización y/o la copolimerización de  
 compuestos que contienen un doble enlace etilénico por la in-  
 corporación a dichos catalizadores de activadores apropiados.

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



en la cual  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  representan hidrógeno, radicales  
 hidrocarbonados lineales o cíclicos, saturados o no satura-  
 dos, radicales heterocíclicos, radicales hidrocarbonados sus-  
 20 tituidos por halógenos, átomos y/o grupos polares tales como  
 los halógenos, los grupos ester, eter,  $-\text{CN}$ , en presencia de un  
 catalizador constituido por derivados orgánicos del boro que  
 responden a la fórmula general  $\text{BR}_3$  donde R es un radical al-  
 cohilo, y de una pequeña cantidad de catalizadores radicala-  
 25 rios.

250849

16



Los catalizadores radicalarios se eligen entre los catalizadores radicalarios usuales tales como los peróxidos o los azidinitrilos. Se utilizan, por ejemplo, los peróxidos de benzoilo, de laurohilo, de 2-4 diclorobenzoilo, los azodinitrilos tales como el azodi-isobutironitrilo. La cantidad de catalizador radicalario a emplear puede tener de 0,3 a 3 % en peso de la cantidad del o de los monómeros a polimerizar.

Entre los compuestos susceptibles de ser polimerizados en presencia de tales sistemas catalíticos, conviene mencionar, entre otros, las olefinas tales como el etileno, el propileno y el butileno, las isoolefinas, los hidrocarburos diénicos, el estireno y sus derivados por sustitución en el 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 ésteres vinílicos tales como el acetato de vinilo, los éteres vinílicos, los ésteres 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 halogenuros y ésteres de alilo, el nitrilo acrílico, el nitrilo metacrílico, la vinilpiridina, etc...

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

La cantidad de catalizador boro-trialcohilo a emplear varía de 0,1 a 3 % en peso de la cantidad del o de los monómeros empleada.

16 JUL 1955



250849

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

10 El sistema catalítico empleado 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 aún apreciables. Los polímeros y los copolímeros obtenidos conforme al presente procedimiento tienen en general un índice de cristalinidad elevado y propiedades mecánicas mejoradas con relación a los polímeros y a los copolímeros preparados según las técnicas habituales.

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

Ejemplo 1.-

25 Este ejemplo está dado a título comparativo. En un matraz de un litro con tres bocas, 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 g. 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

30

250849

16



después de dos horas de polimerización, se recogen 27 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 2.-

5 Se opera como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción un g. de peróxido de 2-4 diclorobenzóilo. Después de dos horas de polimerización a -25 grados C, se recogen 36 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 3.-

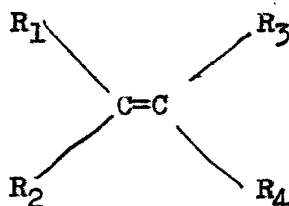
10 Se opera como en el ejemplo 1, pero se añade al medio de reacción un g. de azo-diisobutironitrilo. Después de dos horas de polimerización a -25 grados C se recogen 42 g. de policloruro de vinilo.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica el 2 de Agosto de 1958, bajo el núm. 450.973, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 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:

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



250849



16

5 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 por que se efectúa la polimerización y/o la copolimerización en presencia de una pequeña cantidad de catalizadores radicalarios.

10

22. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los catalizadores radicalarios se eligen entre los peróxidos orgánicos tales como el peróxido de benzoilo, el peróxido de 2-4 diclorobenzoilo, el peróxido de lauroilo.

15 32. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los catalizadores radicalarios se eligen entre los azodinitrilos tales como el azodiisobutironitrilo.

42. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de catalizadores radicalarios está comprendida entre 0,3 y 3% en peso de los monómeros empleados.

20

52. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la polimerización y/o la copolimerización se efectúan en masa.

25 62. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la polimerización y/o la copolimerización se efectúan en medio orgánico inerte.

72. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la polimerización se efectúa en medio acuoso.

30 82. - Procedimiento de polimerización y/o de copolimeri-

250849

16



zación 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.

5 Esta Memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 16 JUL 1959

P. A.

Albano de Elzaburu  
Por Poder