

263683



263683

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTI años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION A BAJA TEMPERATURA DEL CLORURO DE VINILO"

El presente invento se refiere a un procedimiento de polimerización de cloruro de vinilo en el cual se hace uso de nuevos sistemas catalíticos particularmente activos y susceptibles de permitir la polimerización del cloruro de vinilo a temperaturas muy bajas.

Se ha propuesto ya (patente norteamericana 2.160.935) polimerizar monómeros vinílicos en presencia de compuestos organometálicos activados por peróxido. Sin embargo, los sistemas catalíticos así obtenidos -plomo-tetraetilo, mercurio-diétilo, cinc-diétilo y peróxido de benzoilo- tienen ya, a temperatura

263683



ambiente, una eficacia muy moderada y se revelan totalmente ineficaces cuando se desea polimerizar el cloruro de vinilo a una temperatura muy baja para obtener, por ejemplo, un polímero cristalino.

5 La solicitante ha descubierto ahora que es posible polimerizar el cloruro de vinilo a temperatura muy baja cuando se utilizan ciertos sistemas catalíticos que contienen derivados organometálicos.

10 El procedimiento que constituye el objeto del invento consiste en polimerizar el cloruro de vinilo a temperatura muy baja en presencia de un sistema catalítico constituido por un compuesto organometálico de un metal de los grupos IIa ó IIIa con exclusión de los derivados trialcohilados del boro y de un catalizador radicalar elegido entre los grupos de los hidroperóxidos o de los perésteres. La utilización conjunta de los derivados trialcohilados del boro con un catalizador radicalar tal como un hidroperóxido o de un peréster orgánico para catalizar la
15 polimerización de cloruro de vinilo a baja temperatura, constituye el objeto de la patente belga de igual fecha de la S.A. Solvay titulada "Perfeccionamiento en la polimerización de compuestos olefínicos en presencia de catalizadores a base de boro trialcóhilo".
20

Entre los compuestos organometálicos que pueden convenir según el procedimiento que constituye el objeto del presente invento, conviene citar entre otros los derivados alcohilados del magnesio, del berilio, del aluminio, del indio y del boro con exclusión de los derivados trialcohilados del boro, tales como por ejemplo, el bromuro de magnesio-etilo, el cloruro de magnesio-terciobutilo, el fluoruro de boro-distilo, el cloruro de aluminio-diethyl, el hidruro de aluminio-diisobutilo, el
25
30



263683

anhidrido del ácido dibutil-perínico, el berilio-dietilo, el aluminio-trietilo, el indio-trietilo, etc.

Entre los catalizadores radicalares utilizables conjuntamente con los derivados organometálicos se pueden mencionar, entre otros, el hidroperóxido de terciobutilo, el hidroperóxido de cumeno, el perclorato, peracetato y perbenzoato de terciobutilo, el trifluorato de terciobutilo, etc.

Los sistemas catalíticos así obtenidos pueden inducir la polimerización del cloruro de vinilo incluso a temperaturas muy bajas. Se opera de preferencia entre - 30 y - 100 grados C.

Las cantidades de compuesto organometálico y de catalizador radicalar a emplear pueden variar ambas entre 0,0001 y 5% en peso del peso del monómero a polimerizar.

Los policloruros de vinilo obtenidos a temperatura muy baja conforme al procedimiento que constituye el objeto del invento, se distinguen de los productos ya conocidos por un grado de cristalinidad notablemente más elevado y por una resistencia térmica netamente mejorada. Tales policloruros de vinilo resisten muy bien las deformaciones incluso a 100 grados C. y convienen por consiguiente para la fabricación de recipientes destinados a contener agua hirviente.

El invento es explicado además en detalle por medio de los ejemplos siguientes, que están dados a título ilustrativo y no limitan en absoluto el alcance del invento, que es susceptible de variantes que no salen de su marco.

EJEMPLO I

En una serie de matraces de vidrio de 2-L de los que se ha eliminado cuidadosamente el aire por medio de puestas en



263683

vacio y barrido con nitrogeno puro, se introducen al abrigo del
aire y de la humedad y en nitrogeno puro:

1.300 gr. de cloruro de vinilo liquido y seco, exento
de oxigeno disuelto y a una temperatura de
- 40 grados C.

- 0,65 gr. de hidroperoxido de terciobutilo
- $3,67 \cdot 10^{-3}$ mol. gr. de unos de los compuestos organome-
talicos recogidos en la tabla 1.

La tabla 1 da los resultados obtenidos despues de
lo 1,30 h. a - 40 grados C.

TABLA 1

Prueba	Compuesto organome- talico	gr.	Policloruro de vinilo obte- nido gr.
1	Indio-trietilo	0,74	31
2	Cinc-dietilo	0,45	trazas
3	Mercurio-dietilo	0,95	nada
4	Plomo-tetraetilo	1,19	"
5	Estano-tetraetilo	0,86	"

EjemPlo 2

En un frasco de 2 L del que se ha eliminado cuidadosamente el
aire por puestas en vacio y barrido con nitrogeno puro, se in-
troducen al abrigo del aire y de la humedad y en nitrogeno:

- 1.500 gr. de cloruro de vinilo liquido y seco, exen-
to de oxigeno disuelto y a la temperatura



233083

de - 40 grados C.

- 2,7 gr. de hidróperóxido de terciobutilo
- 1,17 gr. de tricloruro de boro
- 1,71 gr. de aluminio trietilo

5 Después de cuatro horas a - 40 grados C., se recogen 13 gr. de policloloruro de vinilo.

EJEMPLO 3

10 Procediendo como en el ejemplo 2 se introducen en un frasco de 2 l:

- 1.500 gr. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de - 40 grados C.
- 0,92 gr. de triperborato de terciobutilo
- 0,82 gr. de aluminio trietilo

15 Después de cinco horas a - 40 grados C, se recogen 9 gr. de policloloruro de vinilo.

EJEMPLO 4

20 Procediendo como en el ejemplo 2, se introducen en un frasco de 2 l:

- 1.500 gr. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de - 40 grados C.
- 3,3 gr. de peracetato de terciobutilo
- 15 gr. de éter etílico
- 5,6 gr. de etilbromuro de magnesio

25 Después de 10 minutos a - 40 grados C, se recogen 7 gr. de policloloruro de vinilo.

263683



EJEMPLO 5

Procediendo como en el ejemplo 2, se introducen en un frasco de 2 l.:

- 1.500 gr. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de - 40 grados C.

- 0,68 gr. de hidropéroxido de terciobutilo

- 0,52 gr. de cloruro de boro-dietilo

Después de 2 h. 30 minutos a - 40 grados C., se reco- gen 12 gr. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 6

Procediendo como en el ejemplo 2, se introducen en un frasco de 2 l.:

- 1.400 gr. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de - 40 grados C.

- 100 gr. de metanol puro y seco, exento de oxígeno disuelto

- 0,68 gr. de hidropéroxido de terciobutilo

- 0,52 gr. de cloruro de boro-dietilo

Después de 1 h. 30 minutos a - 40 grados C., se recogen 35 gr. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 7

Procediendo como en el ejemplo 2, se introducen en un frasco de 2 l.:

1.500 gr. de cloruro de vinilo líquido y seco exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de - 40 grados C.

263683



- 2,7 gr. de hidróperóxido de terciobutilo
- 1,17 gr. de tricloruro de boro
- 1,91 gr. de cloruro de aluminio-diétilo

Después de cuatro horas a - 40 grados C, se recogen
5 39 gr. de policloruro de vinilo.

EJEMPLO 3

Procediendo como en el ejemplo 2, se introducen en un
frasco de 2 l:

- 10 - 1.500 gr. de cloruro de vinilo líquido y seco, exen-
to de oxígeno disuelto y a la temperatura
de - 40 grados C.
- 3,96 gr. de peracetato de terciobutilo
- 1,91 gr. de cloruro de aluminio-diétilo.

15 Después de cuatro horas a - 40 grados C, se recogen
9 gr. de policloruro de vinilo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bél-
gica el 13 de febrero de 1.960, bajo el nº. 466.481 se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad industrial.

20

- N O T A -

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

1º.- Procedimiento de polimerización a baja tempera-
tura del cloruro de vinilo, caracterizado por que la polimeriza-
ción es efectuada en presencia de un sistema catalítico consti-
tuido por un derivado organometálico de un metal de los grupos
30



263003

lla 3.ª, con exclusión de los derivados trialequilados del boro, y de un catalizador radicalar elegido entre el grupo de los hidroperóxidos o de los perésteres.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de compuesto organometálico empleado está comprendida entre 0,0001 y 5% en peso del peso del monómero a polimerizar.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de catalizador radicalar empleado está comprendida entre 0,0001 y 5% en peso del peso de monómero a polimerizar.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada a una temperatura comprendida entre - 30 y - 100 grados C.

5ª.- Procedimiento de polimerización a baja temperatura del cloruro de vinilo.

tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

1960

[Handwritten signature]