

Caso S. 61/4
271.856



30 NOV. 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

ler. CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 9 de Noviembre de 1.961, con el Nº 271.856

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL" núm. 263.683, expedida el 10 de Enero
de 1.961, por: Procedimiento de polimerización
a baja temperatura del cloruro de vinilo"

La presente invención se refiere a un procedimiento
de polimerización del cloruro de vinilo, en el cual se
hace uso de nuevos sistemas catalíticos, particularmen-
te activos y susceptibles de permitir la polimerización
5 del cloruro de vinilo a temperaturas muy bajas. Se refie-
re igualmente a los policloruros de vinilo obtenidos con-
forme a dicho procedimiento.

En la patente principal núm. 263.683 del 30 de di-



ciembre de 1.960, se ha descrito un procedimiento de polimerización del cloruro de vinilo a muy baja temperatura, en presencia de un sistema catalítico constituido por un compuesto organometálico de un metal de los grupos IIA o IIIA, con exclusión de los derivados trialcilados del boro y de un catalizador radical escogido entre los grupos de los hidroperóxidos o de los perésteres.

La sociedad solicitante ha descubierto ahora que es posible mejorar los rendimientos de una manera sensible activando los sistemas catalíticos que comprenden un compuesto organo aluminico y un catalizador radicalar, por medio de un compuesto orgánico que contiene enlaces polares.

El procedimiento objeto de la invención, consiste, por consiguiente, en polimerizar el cloruro de vinilo a muy baja temperatura, en presencia de un sistema catalítico constituido por un compuesto organoaluminico y un catalizador radicalar elegido entre los grupos de los hidroperóxidos o de los perésteres, siendo activado el sistema catalítico citado por medio de una cierta cantidad de un compuesto orgánico que contiene enlaces polares.

Los compuestos orgánicos que contienen enlaces polares, los cuales se utilizan a título de activadores, en el procedimiento de polimerización conforme a la invención son elegidos por ejemplo entre los grupos de éteres, ésteres, alcoholes o cetonas. Se utilizan, preferentemente en proporción de 0,01 a 50% en peso del peso de monómero a polimerizar.

Entre los compuestos organoaluminicos que pueden ser

271253



convenientes, conviene citar especialmente el trietil-
aluminio, el trisobutil-aluminio, el hidruro de diiso-
butil-aluminio, el cloruro de dietil-aluminio etc.

5 Entre los catalizadores radicalares utilizables
conjuntamente con los derivados organoaluminicos, se
pueden mencionar, entre otros, el hidroperóxido de buti-
lo terciario, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperó-
xido de ciclohexanona, el perlaurato, peracetato y per-
benzoato de butilo terciario, el triperborato de butilo
10 terciario, etc.

Los sistemas catalíticos activados conforme al pro-
cedimiento objeto de la invención, inducen la polimeriza-
ción del cloruro de vinilo a temperaturas muy bajas, por
ejemplo, entre -30 y -100° C, y permiten alcanzar a es-
15 tas temperaturas rendimientos satisfactorios en policlo-
ruro de vinilo.

Los policloruros de vinilo obtenidos conforme al
procedimiento de la invención, se distinguen de los pro-
ductos ya conocidos, por una cristalizabilidad netamente
20 más elevada y por una resistencia térmica notablemente
mejorada. Tales policloruros de vinilo resisten muy bien
las deformaciones, incluso a 100° C, y son convenientes
por consiguiente para la fabricación de recipientes des-
tinados a contener agua hirviendo. Por otra parte, mani-
25 fiestan también una resistencia mejor al impacto.

La invención es explicada con detalle por los ejem-
plos siguientes que se dan a título ilustrativo y no li-
mitan en absoluto al alcance de la invención, la cual
es susceptible de variantes que no se salgan de sus lí-
30 mites.



856 30

Ejemplo 1.

En un frasco de vidrio de 2 litros del cual se ha eliminado cuidadosamente el aire por medio del vacío y de lavado con nitrógeno puro, se introducen, protegidos del aire y de la humedad, y bajo nitrógeno:

5

- 1400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de -40°C .
- 2,6 g. de hidroperóxido de ciclohexanona.
- 2,28 g. de trietil-aluminio
- 10 - 50 g. de éter etílico.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40°C , se recogen 20 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 2.

15

Procedimiento como en el ejemplo 1, se introducen en un matraz de 2 litros:

20

- 1.400 gramos de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de -40°C .
- 2,60 gramos de hidroperóxido de ciclohexanona.
- 2,28 gramos de trietil-aluminio.
- 50 gramos de acetato de etilo.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40°C , se recogen 16 g. de polioruro de vinilo.

Ejemplo 3.

25

Procedimiento como en el ejemplo 1, se introducen en un matraz de 2 litros.

30

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40°C .
- 3,04 g. de hidroperóxido de cumeno.

271858



30 nov

- 2,28 g. de trietil-aluminio.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40°C , no se obtienen más que trazas de policloruro de vinilo.

Ejemplo 4.

5

Procedimiento como en el Ejemplo 3, se introducen en una serie de matraces de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40°C .
- 10 - 3,04 g. de hidroperóxido de cumeno,
- 2,28 g. de trietil-aluminio.
- 50 g. de uno de los compuestos orgánicos que contienen enlaces polares, recogidos en la tabla 1.

15

La cantidad de policloruro de vinilo formada, está dada en gramos al cabo de 1 hora de polimerización a -40°C .

TABLA 1

<u>Ensayo</u>	<u>Compuesto polar</u>	<u>Policloruro de vinilo obtenido en gramos.</u>
20 1	eter etílico	33
2	acetato de etilo	27
3	acetona	18

Ejemplo 5

25

Procedimiento como en el Ejemplo 1, se introducen en un matraz de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40°C .
- 1,80 g. de hidroperóxido de butilo terciario.
- 30 - 2,28 g. de trietil-aluminio.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40°C , se

271 856



recogen 4 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 6.

- Procedimiento como en el Ejemplo 5, se introducen
- 5 en una serie de matraces de 2 litros:
- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C.
 - 1,80 g. de hidroperóxido de butilo terciario.
 - 2,28 g. de trietil-aluminio.
 - 10 - 50 g. de uno de los compuestos orgánicos que contienen enlaces polares, recogidos en la tabla 2.

La cantidad de policloruro de vinilo formada, está dada en gramos al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C.

15

TABLA 2.

<u>Ensayo</u>	<u>Compuesto polar</u>	<u>Policloruro de vinilo obtenido en gramos</u>
1	eter etílico	30
2	acetato de etilo	35
20 3	acetona	23
4	butanol terciario	22

Ejemplo 7

- Procedimiento como en el ejemplo 1, se introducen
- 25 en un matraz de 2 litros:
- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C.
 - 3,88 g. de perbenzoato de butilo terciario.
 - 2,28 g. de dietil-aluminio.

30

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C, no

271 85630



se obtienen más que trazas de policloruro de vinilo.

Ejemplo 8.

Procedimiento como en el Ejemplo 7, se introducen
5 en un matraz de 2 litros:

- 1400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C.
- 3,88 g. de perbenzoato de butilo terciario
- 2,28 g. de trietil-aluminio.
- 10 - 50 g. de acetona.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C, se recogen 15 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 9.

15 Procedimiento como en el Ejemplo 1, se introducen en un matraz de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C.
- 3,04 g. de hidroperóxido de cumeno,
- 20 - 3,96 g. de triisobutil-aluminio.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C, se recogen 2 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 10.

25 Procedimiento como en el Ejemplo 9, se introducen en dos matraces de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C.
- 3,04 g. de hidroperóxido de cumeno,
- 30 - 3,96 g. de triisobutil-aluminio,

27135030



- 50 g. de uno de los compuestos orgánicos que contienen enlaces polares recogidos en la tabla 3.

La cantidad de policloruro de vinilo formado, está dado en gramos al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C.

TABLA 3

<u>Ensayo</u>	<u>Compuesto polar</u>	<u>Policloruro de vinilo obtenido en gramos.</u>
1	éter etílico	26
2	butanol terciario	10

Ejemplo 11

Procedimiento como en el Ejemplo 1, se introducen en un matraz de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de -40° C.
- 3,04 g. de hidroperóxido de cumeno.
- 2,84 g. de hidruro de diisobutil-aluminio.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C, se recoge 1 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 12.

Procedimiento como en el Ejemplo 11, se introducen en un matraz de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto y a la temperatura de -40° C.
- 3,04 g. de hidroperóxido de cumeno.
- 2,84 g. de hidruro de diisobutil-aluminio
- 50 g. de éter etílico.

Al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C, se



recogen 10 g. de policloruro de vinilo.

27 1050

Ejemplo 13.

5 Procedimiento como en el Ejemplo 1, se introducen en un matraz de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C,
- 1,80 g. de hidroperóxido de butilo-terciario,
- 2,40 g. de cloruro de dietil-aluminio.

10 Al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C, se recogen 2 g. de policloruro de vinilo.

Ejemplo 14.

15 Procedimiento como en el Ejemplo 13, se introducen en una serie de matraces de 2 litros:

- 1.400 g. de cloruro de vinilo líquido y seco, exento de oxígeno disuelto, y a la temperatura de -40° C.
- 1,80 g. de hidroperóxido de butilo terciario,
- 2,40 g. de cloruro de dietil-aluminio,
- 20 - 50 g. de uno de los compuestos orgánicos que contienen enlaces polares, representados en la tabla 4.

La cantidad de policloruro de vinilo formado, está dada en gramos al cabo de 1 hora de polimerización a -40° C.

25

TABLA 4

<u>Ensayo</u>	<u>Compuesto polar</u>	<u>Policloruro de vinilo formado, en gramos.</u>
1	éter etílico	10
2	anisol	7,5
3	acetona	10

30

271350



30

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica con fecha 14 de Marzo de 1.961, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

10

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de 1er. Certificado de Adición en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 263.683, o sea, en un procedimiento de polimerización a baja temperatura del cloruro de vinilo en presencia de un sistema catalítico que comprende un derivado orgánico de un metal de los grupos IIa o IIIa, con excepción de los derivados trialcoholados del boro, un catalizador radicalar elegido entre los grupos de los hidroperóxidos y de los perésteres, caracterizadas porque el derivado organo-metálico es un compuesto organo-alumínico y porque dicho sistema catalítico es activado por un compuesto orgánico que tiene uniones polares.

20

25

2º. - Mejoras según el punto 1º, caracterizadas porque el compuesto orgánico que tiene uniones polares se elige entre los grupos de los éteres, ésteres, alcoholes o cetonas.

30

3º. - Mejoras según el punto 1º, caracterizadas porque el compuesto orgánico que tiene uniones polares es empleado a razón de 0,01 a 50% en peso del monómero a poli-



27 1856 30

merizar.

42. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal núm. 263.683.

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

5

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

Madrid, 30 NOV. 1961

P. A.
Alberto de Elizabena
Por Poderes