



Case - U.350

273 040

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

por «UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO», a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia) Largo Guido Donegani 1-2.

= . =



273 040

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros lineales de cloruro de vinilo que son cristalinos en el examen con los rayos X y tienen un peso molecular superior a 10,000 y un punto de reblandecimiento Vicat superior a 90°C (determinado con una carga de 5 kg, según la especificación UNI Nº 4465) y de preferencia un peso molecular superior a 40.000 y un punto de reblandecimiento Vicat a 95°C.

5.

Se conocen varios procedimientos para la polimerización de cloruro de vinilo con catalizadores que actúan con un mecanismo de radical libre, los cuales proporcionan polímeros elevados de cloruro de vinilo que presentan solamente muy baja cristalinidad en el examen con los rayos X y tienen un punto de reblandecimiento Vicat que varía según el peso molecular, pero no excede de los 85°C.

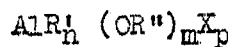
10.

Los polímeros de este invento tienen un porcentaje de cloro correspondiente al teórico para los cloruros de polivinilo y pueden obtenerse con gran rendimiento en relación a la cantidad de catalizador empleada.

15.

El invento incluye un procedimiento para preparar polímeros de cloruro de vinilo que comprende el polimerizar en presencia de un compuesto de metal de transición, de preferencia un compuesto de titanio, vanadio o cobalto, y de un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula general

20.



25.

en que



273 040

5. R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático que contiene a lo sumo 10 átomos de carbono, tal como un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo, R'' es igual a R' o distinto de él y representa un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo, que si se quiere contiene un átomo de oxígeno etéreo,
- X es un halógeno (flúor, cloro, bromo o yodo),
- n es uno o dos,
- m es uno o dos,
10. p es cero o uno, y
- n+m+p es tres

en condiciones fundamentalmente anhidras y exentas de oxígeno.

15. Los resultados de la polimerización no están influidos demasiado por la proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de metal de transición, que forman el sistema catalítico. Se obtienen buenos resultados empleando proporciones molares de compuesto de aluminio a compuesto de metal de transición entre 1:1 y 20:1, y de preferencia entre 1:1 y 10:1.
20. En el catalizador pueden emplearse los compuestos orgánicos de aluminio que tienen las fórmulas siguientes:

25. $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5;$
 $Al(C_4H_9)_2OC_4H_9;$
 $Al(C_6H_5)_2OC_2H_5;$
 $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl;$
 $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)F;$
30. $Al(C_6H_5)_2(OC_2H_4OC_2H_5);$

273040



- Al(C₂H₅)₂(OC₂H₄-C-C₂H₅);
- Al(C₂H₅)₂(C-C₂H₄-C-CH₃);
- Al(C₂H₅)(OC₂H₅)₂;
- Al(C₂H₅)(OC₂H₄OC₂H₅)Cl
- 5. Al(C₂H₅)(OC₂H₄-C-C₂H₅)Br;
- Al(C₂H₅)(OC₂H₅)I.

- El compuesto de metal de transición empleado en el catalizador puede ser soluble o insoluble en el medio de polimerización utilizado y puede ser un haluro, un oxihaluro, un alcóxido, un alcóxido halogenado, acetonato de acetilo, acetonato de acetilo halogenado o una sal de un ácido carboxílico. Estos compuestos pueden usarse también en forma de complejos con bases orgánicas Lewis que tengan oxígeno o nitrógeno. Pueden emplearse los metales de transición de las fórmulas siguientes:
- 10.
 - 15.

- | | | | |
|-----|--|---|--|
| | TiCl ₄ ; | VCl ₄ ; | CoCl ₂ ; |
| | TiCl ₃ ; | VOCl ₃ ; | CoCl ₂ .(Py) _n ; |
| | Ti(OC ₄ H ₉) ₄ ; | VO(Acac) ₂ ; | Co(Acac) ₃ ; |
| | Ti(OC ₃ H ₇) ₃ Cl; | V(Acac) ₃ ; | Co(Acac) ₂ . |
| 20. | Ti(OC ₄ H ₉)Cl ₃ ; | VCl ₃ .3THF; | |
| | Ti(OC ₃ H ₇) ₂ Cl ₂ ; | VO(OC ₂ H ₅) ₃ ; | |
| | | VOCl ₂ (-OC ₂ H ₅); | |
| | | VOCl(-OC ₂ H ₅) ₂ ; | |
| 25. | | ortovanadato de etilo; | |

(donde Acac significa un radical acetilacético, THF significa una molécula de tetrahidrofurano y Py. significa una molécula de piridina).



273040

La polimerización puede llevarse a cabo a temperatura -100°C y $+100^{\circ}\text{C}$, y de preferencia entre -80° y $+70^{\circ}\text{C}$.

5. Cuando en la preparación del catalizador se emplea un haluro de titanio, vanadio o cobalto que es insoluble en la fase líquida en que se realiza la polimerización, resulta conveniente operar a temperatura entre 0° y $+60^{\circ}\text{C}$.

10. Por otra parte, si el catalizador se prepara a base de un haluro u oxihaluro soluble en la fase líquida de la mezcla de polimerización, o a base de un compuesto de metal de transición en que una, por lo menos, de las valencias esté ocupada por un grupo orgánico, la polimerización se desarrolla con gran rapidez y se obtiene gran rendimiento de polímero incluso a temperaturas inferiores a 0°C .

15. La polimerización puede efectuarse tanto en ausencia de disolvente, empleando así el monómero en estado puro, como en presencia de un disolvente para el monómero, tal como un hidrocarburo alifático, cicloalifático, o aromático, o los hidrocarburos halogenados correspondientes. Así, por ejemplo, puede emplearse bicloruro de n-heptano, de tolueno, de ciclohexano, de clorobenceno o de metileno.
- 20.

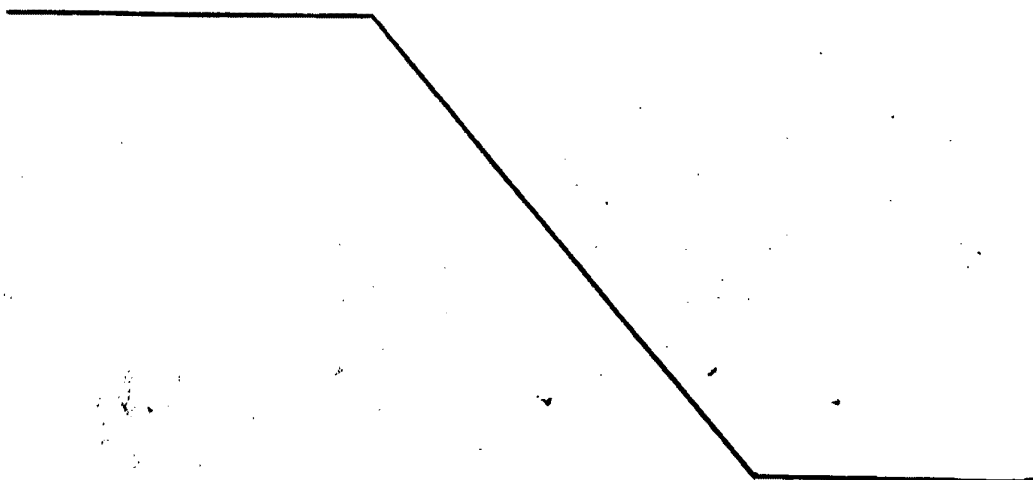
Se ha observado que, en igualdad de las demás condiciones, el peso molecular del cloruro de polivinilo obtenido aumenta a medida que asciende la concentración del monómero en la fase líquida.

25. Si la polimerización se lleva a cabo a temperatura inferior a 10°C (y de preferencia entre -20°C y -80°C), en presencia de un sistema catalítico que contenga, como compuesto de metal de transición, diacetilacetato de vanadilo, oxiclорuro de vanadio, triacetilacetato de cobalto y/o un alcóxido o haloalcóxido de vanadilo, se obtienen polímeros con pesos moleculares superiores a
- 30.

273040



- 30,000, que se presentan cristalinos en el examen con los rayos X y tienen puntos de reblandecimiento Vicat (determinados bajo una carga de 5 kg, según la especificación UNI Nº 4465) superiores a 90°C. Así, por ejemplo, empleando
5. un catalizador preparado a base de
- $\text{VO}(\text{Acac})_2$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$
- (proporción molar compuesto de aluminio/compuesto de vanadio= 3) y realizando la polimerización a la temperatura de -30°C en presencia de n-heptano, se obtienen al cabo de varias
10. horas grandes rendimientos de cloruro de polivinilo, con un peso molecular de 70,000 aproximadamente y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 95°C. El polímero así obtenido muestra un aspecto de difracción a los rayos X que es característico de los materiales cristalinos. El polímero así obtenido puede esponjarse en dimetilformamida caliente y puede
15. extruirse formando fibras por coagulación con metanol. Las fibras así obtenidas pueden estirarse a temperaturas de unos 80 a 100°C; aparecen bien orientadas en el examen con los rayos X, y en la Tabla 1 se exponen los picos de difracción
20. más significativos.





273 040

TABLA 1

h K l	intensidad relativa	d (Å)
h K O	md	5,27
h K O	m	4,74
5. h K O	d	3,72
h K O	d	2,88
h K O	dd	2,31
h K 1	dd	2,13
h K 1	m	3,65
10. h K 1	m	3,47
h K 1	d	2,15
h K 2	d	2,56
h K 2	md	2,24

15. m = media d = debil dd = muy débil

Examinando las fibras comerciales obtenidas a base de polímeros de cloruro de vinilo preparados con catalizadores radicálicos, pueden observarse difracciones ecuatoriales de intensidad comparable en la capa hKO, mientras en las capas I y II no se observan practicamente difracciones.

20.

Los Ejemplos que siguen sirven para ilustrar este invento.

EJEMPLO I

25. En una autoclave agitadora de 650 cc, enfriada a 15°C, se introducen bajo nitrógeno 0,65 g de diacetilacetato de vanadilo, una solución de 1,17 g de $Al(C_2H_5)_2(OCH_2OCH_2)$

273 040



5. en 60 cc de n-heptano y 370 g de cloruro de vinilo. Después de agitar durante 8 horas mientras se mantiene la temperatura a 15°C, se descompone el catalizador con metanol. El polímero obtenido es un polvo blanco que, después de lavado con metanol y ácido clorhídrico y secado en vacío, pesa 110 g. Solamente 17% de este polímero es extraíble con metil-etil-cetona hirviente, y su viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, es de 1,58, correspondiente a un peso molecular de 91,000, calculado a base de ecuación $[\eta] = 2,4 \times 10^{-4} M^{0,77}$
10. (F. Danusso, G. Moraglio y S. Gaggera, "Chimica e Industria" 1954, 36, 883).
- E J E M P L O 2
15. En un matraz de 1 litro provisto de agitador, se introduce bajo nitrógeno una suspensión de 1,85 g de diacetilacetato de vanadilo en 100 cc de n-heptano. Después de enfriar hasta -78°C, se añaden 3,5 g de $Al(C_2H_5)_2(O C_2H_4OC_2H_5)$ y luego se introducen 350 g de cloruro de vinilo. Al cabo de 48 horas, durante las cuales se mantiene la masa a -78°C, se obtienen 31 g de polímero parcialmente soluble en tetrahidrofurano hirviente y soluble en ciclohexanona solamente a su punto de ebullición. El punto de reblandecimiento Vicat, determinado en una carga de 5 kg, es de 83°C.
20. El polímero producido presenta en el examen con los rayos X bandas de difracción más claras que el cloruro de polivinilo obtenido con los iniciadores radicálicos normales (véase la Tabla 1).



273040

EJEMPLO 3

5. Una suspensión de catalizador, obtenida por adición de 2,8 g de $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_4OC_2H_5)$ a una solución de 0,915 g de $VOCl_3$ en 75 cc de n-heptano, se introduce por sifonación en una autoclave agitadora de 650 cc, a 15°C. Luego se añaden 500 g de cloruro de vinilo y se agita la autoclave durante 20 horas a 15°C. Se obtienen 305 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 1,62, correspondiente a un peso molecular de 94,000.
- 10.

EJEMPLO 4

15. En una autoclave de 1 litro, calentada a 55°C, se introducen bajo nitrógeno 1,92 g (12,45 milimoles) de tricloruro de titanio, obtenido por reducción de tritacloruro de titanio con hidrógeno a 900°C, una solución de 5,05 g (37 milimoles) de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 240 cc de n-heptano y 200 g de cloruro de vinilo. Se agita la autoclave durante 20 horas a 55 - 60°C y luego se detiene la polimerización descomponiendo el catalizador con metanol. El polímero obtenido (62 g) en forma de polvo blanco presenta una viscosidad intrínseca, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,78, correspondiente a un peso molecular de 36,000.
- 20.

EJEMPLO 5

25. En una autoclave sacudidora de 650 cc, calentada a 30°C, se introducen 1,85 g (7 milimoles) de diacetilacetato de vanadilo, una solución de 2,83 g (20,7 milimoles) de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 130 cc de n-heptano y 280 g de cloruro de vinilo. Se observa un aumento súbito de temperatura hasta 50°C, acompañado de un descenso de presión. Des-
- 30.

273040



pués de agitar durante 5 horas a 45 - 50°C se detiene la polimerización, y se obtienen 134 g de un polímero pulverulento, con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,62, correspondiente a un peso molecular de 27,000.

5.

EJEMPLO 6

En un matraz de 1 litro, provisto de agitador y embudo de llave, se introducen bajo nitrógeno 1,85 g de diacetilacetato de vanadilo en 100 cc de n-heptano, y luego se enfría hasta -20°C. Se añade gota a gota una solución de 2,87 g de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 50 cc de n-heptano y se introducen 500 g de cloruro de vinilo. Se agita la masa de polimerización durante 8 horas, a temperatura constante (-20°C), y eventualmente se aíslan 120 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 1,7, correspondiente a un peso molecular de 100,000.

10.

15.

El polímero obtenido aparece en el examen con los rayos X más cristalino que el cloruro de polivinilo obtenido con los iniciadores radicálicos normales.

20.

EJEMPLO 7

En un matraz de 1 litro, provisto de agitador y embudo de llave, se introduce bajo nitrógeno una suspensión de 1,85 g (7 milimoles) de diacetilacetato de vanadilo en 60 cc de n-heptano. Después de enfriar el matraz hasta -30°C, se introducen 400 g de cloruro de vinilo. A continuación se añade gota a gota una solución de 2,85 g (21 milimoles) de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 20 cc de n-heptano. Se prosigue la agitación y mientras tanto se mantiene la temperatura a -30°C. Al cabo de 8 horas, se obtienen 88 g de un polímero

25.

30.

273 040



con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 1,92, correspondiente a un peso molecular de 117,000. El polímero así obtenido es insoluble en metil-

5. -etil-cetona y solo parcialmente soluble en tetrahidrofurano. El punto de reblandecimiento Vicat (determinado con una carga de 5 kg según la especificación UNI N° 4465) es de 95°C. Disolviendo el producto en metilformamida caliente y coagulándolo luego con metanol, es posible obtener fibras que pueden estirarse a 100°C. Estas fibras muestran en el examen con
10. los rayos X bandas de difracción agudas.

E J E M P L O 8

- En una autoclave de 600 cc, calentada a 40°C, se introducen bajo nitrógeno 1,78 g (5 milimoles) de triacetil-acetonato de cobalto, una solución de 2,05 g (15 milimoles)
15. de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 120 cc de n-heptano y 180 g de cloruro de vinilo. Se agita la masa reaccional durante 21 horas, a temperatura constante de 40°C, y se aislan 90 g de polímero. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de este polímero, determinada en ciclohexanona a 30°C, es de 0,53, correspondiente a un peso molecular de 22,000.
- 20.

E J E M P L O 9

- En una autoclave agitadora de 500 cc, se introducen bajo nitrógeno 0,79 g de diacetilacetonato de vanadilo, una solución de 1,23 g de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 50 cc de benceno y 230 g de cloruro de vinilo. Después de agitar
25. durante 40 horas a 20°C, se aislan 53 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 1,07, correspondiente a un peso molecular de 55,000.

30. El polímero obtenido se manifiesta en el examen con

2- 273 040



los rayos X más cristalino que el cloruro de polivinilo obtenido con los iniciadores radicálicos normales (véase la Tabla 1).

E J E M P L O 10:

5. En una autoclave sacudidora de 1 litro, se introducen bajo nitrógeno 3,2 g (14 milimoles) de $TiCl_3(OC_4H_9)$, una solución de 5,66 g (41 milimoles) de $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ en 220 cc de n-heptano y 300 g de cloruro de vinilo. Se agita la autoclave durante 21 horas a temperatura constante de 35°C. Se obtienen 120 g de un polímero blanco pulverulento, con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,68, correspondiente a un peso molecular de 30,300.

E J E M P L O 11.

15. En una autoclave agitadora de 600 cc, calentada a 40°C, se introducen bajo nitrógeno 1,85 g (7 milimoles) de diacetilacetato de vanadilo, una solución de 2,73 g de $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ en 130 cc de n-heptano y 180 g de cloruro de vinilo. La polimerización se efectúa en 20 horas, y después de ella se obtienen 41 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,78, correspondiente a un peso molecular de 57.000.

E J E M P L O 12.

25. En una autoclave agitadora de 500 cc, se introducen bajo nitrógeno 1,78 g (5 milimoles) de triacetilacetato de cobalto, una solución de 1,95 g (15 milimoles) de $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ en 100 de benceno y 160 g de cloruro de vinilo. Se agita la autoclave durante 20 horas a 15°C; luego se descompone el catalizador con metanol y se aislan 50 g de polímero. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ del polímero obtenido

30.

273 040



determinada en ciclohexanona a 30°C, es de 0,44, correspondiente a un peso molecular de 17,200.

E J E M P L O 13.

5. En una autoclave agitadora de 500 cc, calentada a 55°C, se introducen bajo nitrógeno 1,8 g de tricloruro de titanio obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metálico, una solución de 4,67 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ en 240 cc de n-heptano y 190 g de cloruro de vinilo. Después de agitar durante 22 horas a la temperatura constante de
10. 55°C, se descompone el catalizador y se aislan 107 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,63, correspondiente a un peso molecular de 28,000.

E J E M P L O 14.

15. En una autoclave agitadora de 500 cc, se introducen bajo nitrógeno una solución de 2,42 g (12 milimoles) de $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 4,68 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ en 150 cc de n-heptano y 210 g de cloruro de vinilo. Después de agitar a 18°C durante 22 horas, se obtienen 140 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 0,39, correspondiente a un peso molecular de 14,800.
- 20.

E J E M P L O 15.

25. En una autoclave agitadora de 650 cc, se introducen bajo nitrógeno 3,12 g de diacetilacetato de vanadilo, una solución de 7,65 g de $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)$ en 150 cc de n-heptano y 230 g de cloruro de vinilo. Después de agitar a 15°C durante 22 horas, se obtienen 63 g de un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en ciclohexanona a 30°C, de 1,29, correspondiente a un peso molecular de 70,000.
- 30.



273 040

EJEMPLO 16

En una autoclave de 250 cc, se introducen 1 g de $TiCl_3$ (obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 13), 1,43 g de $Al(C_2H_5)_2OC_6H_5$ en 40 cc de benceno y 48 g de cloruro de vinilo. La mezcla se polimeriza a $65^{\circ}C$ durante 17 horas.

5.

Pasado este período, se obtienen 11 g de polímero blanco. Dicho polímero tiene una viscosidad intrínseca, medida en ciclohexanona a $30^{\circ}C$, de 0,5. Esta viscosidad intrínseca corresponde a un peso molecular de 20,500 aproximadamente.

10.

EJEMPLO 17

En una autoclave de 550 cc se introducen 0,78 cc de $VOCl_3$, 4,5 g de $Al(C_2H_5)(OC_2H_4OC_2H_5)Cl$, y 140 cc de CH_2Cl_2 y se polimerizan en ella, a $15^{\circ}C$ durante 20 horas, 220 g de cloruro de vinilo. Transcurrido dicho período, se obtienen 162 g de polímero blanco, con una viscosidad intrínseca, medida en ciclohexanona a $30^{\circ}C$, de 0,84.

15.

Esta viscosidad intrínseca corresponde a un peso molecular de 40,200.

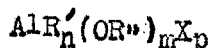


273 040

N O T A

Descrito el objeto del invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 21732/60 del 19 de Diciembre de 1960.

5. 1. Un procedimiento para preparar polímeros de cloruro de vinilo, que comprende el polimerizar en presencia de un sistema catalítico constituido por un metal de transición y un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula general:



10. en que R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático que contiene a lo sumo 10 átomos de carbono, R'' es igual a R' o diferente de él y representa un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo, que si se quiere puede contener un átomo de oxígeno etéreo,

15. X es un halógeno,

n es 1 o 2,

m es 1 o 2

p es cero o 1, y

$n-m-p = 3,$

20. en condiciones prácticamente anhidras y sin oxígeno.

2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de metal de transición en el sistema catalítico es de 1:1 a 20:1.

25. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido



273 040

en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la proporción molar mencionada es de 1:1 a 10:1.

4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura entre -100° y $+100^{\circ}\text{C}$.
5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura entre -80°C y $+70^{\circ}\text{C}$.
10. 6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de metal de transición para el sistema catalítico se emplea un compuesto de titanio trivalente o tetravalente.
15. 7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se emplea tricloruro de titanio.
20. 8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se emplea tricloruro de mono-butoxi-titanio.
25. 9. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de metal de transición para el sistema catalítico se emplea un compuesto de vanadio.
30. 10. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se emplea diacetilacetato de vanadilo.
30. 11. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se



273 040

emplea tricloruro de vanadilo.

12. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se emplea ortovanadato de etilo.

5. 13. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de metal de transición para el sistema catalítico se emplea un compuesto de cobalto.

10. 14. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que se emplea triacetilacetato de cobalto.

15. 15. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que el componente de metal de transición del sistema catalítico se halla en forma de un complejo con una base orgánica Lewis que contiene nitrógeno u oxígeno.

20. 16. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que en concepto de base orgánica Lewis se emplea piridina.

17. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de aluminio en el sistema catalítico se emplea $AlC_2H_5(OC_2H_5)Cl$.

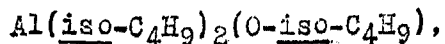
25. 18. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de aluminio para el sistema catalítico se emplea $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$.

30. 19. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado

280040



por el hecho de que en concepto de compuesto de aluminio para el sistema catalítico se emplea



5. 20. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de aluminio para el sistema catalítico se emplea $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_5$.
10. 21. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto metaloorgánico de aluminio para el sistema catalítico se emplea un compuesto de la fórmula general expresada antes en que R es un radical etéreo.
15. 22. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 21, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de aluminio se emplea $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)$.
23. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 21, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de aluminio se emplea $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$.
20. 24. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de un disolvente para el monómero.
25. 25. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por el hecho de que se efectúa en ausencia de un disolvente y empleando el monómero en estado líquido.
30. 26. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que se obtiene un polímero cristalino de cloruro de vinilo, con peso molecular superior a 10,000 y punto de reblandecimiento superior a 100°C.



273 040

decimiento Vicat superior a 90°C, determinado con una carga de 5 kg conforme a la especificación UNI N° 4465.

5. 27. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que se obtiene un polímero en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, con un peso molecular superior a 40,000 y un punto de reblandecimiento Vicat superior a 95°C.

28. Un procedimiento para preparar polímeros de cloruro de vinilo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta 19 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 18 de Diciembre de 1961

MONTecatINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.P.