



281 501

28150.

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UN PRIMER CERTIFICADO DE ADICION, EN ESPAÑA, A FAVOR
DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD,
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE, (FRANCIA),
Boulevard Victor Hugo nº 62,

s o b r e :

MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº
268.361, por: "UN PERFECCIONAMIENTO EN EL PROCEDI-
MIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS
A BASE DE CLORURO DE VINILO".

281501



La patente principal tiene por objeto la utilización de nuevos catalizadores, las borotrialeohilmonoaminas, para la preparación de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo. Estos catalizadores permiten particularmente la polimerización y la copolimerización del cloruro de vinilo en instalaciones metálicas, sin temor a la inhibición del catalizador.

La presente adición, en la que ha colaborado la Srta. Georgette STEINBACH-VAN-GAVER y el Sr. Roland MAGNI, tiene por objeto la aplicación particular de las borotrialeohilmonoaminas a la copolimerización del cloruro de vinilo y del vinilcarbazol.

Es conocido preparar copolímeros del cloruro de vinilo y del vinilcarbazol con ayuda de catalizadores habituales tales como el ácido clorhídrico, los peróxidos, el azoisobutironitrilo, etc... Sin embargo, los rendimientos de copolimerización son muy pequeños y los productos obtenidos están fuertemente coloreados y son heterogéneos, porque el vinilcarbazol tiene tendencia a polimerizar solo.

Los copolímeros obtenidos con ayuda de los catalizadores según la invención son copolímeros verdaderos de color claro, y los porcentajes de transformación horarios son mejorados considerablemente.

Según una característica de la invención, se efectúa la copolimerización a temperatura relativamente baja, evitando así las resinas coloreadas que se forman a las altas temperaturas, exigidas por los catalizadores habituales.

Según otra característica de la invención, se efectúa la copolimerización en varias fases, haciendo comenzar la copolimerización a cierta temperatura y luego elevar-



281501

do la temperatura progresivamente para activar la continuación de la copolimerización.

Según una tercera característica, se pueden emplear varios catalizadores de la serie de las borotrialecohilmonoaminas, que tienen principios de descomposición diferentes, siendo estos catalizadores añadidos conjunta o sucesivamente en el curso de la copolimerización. Esta copolimerización es llevada ventajosamente en una instalación metálica, por ejemplo en un autoclave de acero inoxidable.

Las borotrialecohilmonoaminas son utilizadas ventajosamente en proporciones que varían del 0,01 al 0,4% en peso con relación a los monómeros a copolimerizar.

Limitando la proporción de vinilcarbazol en los copolímeros, el procedimiento de la invención permite obtener productos homogéneos, muy poco coloreados, cuyas características generales permanecen próximas a las del cloruro de polivinilo, mientras que otras características de los mismos, tales como el punto de reblandecimiento, las propiedades mecánicas y eléctricas, son sensiblemente mejoradas con relación a las del cloruro de polivinilo.

A continuación se citan, a título indicativo y no limitativo, unos ejemplos de preparaciones de copolímeros cloruro de vinilovinilcarbazol por medio de las borotrialecohilmonoaminas. En el ejemplo 1 se comparan los resultados obtenidos según la invención con los que se obtienen con ayuda de los catalizadores habituales.

Ejemplo 1.-

En un autoclave de acero inoxidable de 250 cc, provisto de un agitador vertical de ancla y un dispositivo

281501



de calentamiento con circulación de agua, se introducen
2 g. de vinilcarbazol cristalizado y 138 g. de cloruro
de vinilo, de los que 40 g. son destinados al desprendi-
miento de gases al final de carga para poder purgar el aire
5 del aparato, y 0,058 g. de borotrietilmonoamina. Se des-
prenden los 40 g. de cloruro de vinilo y se copolimeriza
durante 6 h. a 55°. Después del enfriamiento y desprendi-
miento de gases, se obtiene un polvo crema que contiene
partículas más coloreadas, que se lava con metanol y se
10 seca a 50°. La composición de la resina es cloruro de vi-
nilo vinilcarbazol = 75/25 y el rendimiento horario medio
es de 1,2 %.

Si se hace el mismo ensayo, pero remplazando
la borotrietilmonoamina por el peróxido de monocloraceti-
15 lo a razón de 0,0132g. de oxígeno activo %g. de monómeros
y calentando 90 h. a 55°, se obtiene una resina oscura
de composición cloruro de vinilo/vinilcarbazol = 77/23 con
un rendimiento horario de 0,1%.

El mismo ensayo citado con 0,15 g. de azoisobu-
20 tironitrilo en lugar de peróxido de monocloracetilo, da
una resina castaña heterogénea, con un rendimiento de 0,2%.

Ejemplo 2.-

En la misma instalación que en el ejemplo 1, se
introducen 2 g. de vinilcarbazol, 98 g. + 40 g. de cloru-
25 ro de vinilo y 0,23 g. de borotrietilmonoamina. Después
del desprendimiento de gases del exceso de cloruro de vi-
nilo, se copolimeriza 6 h. a 25°. Se obtiene una resina
blanco-amarilla de composición cloruro de vinilo-vinil-
carbazol = 91,5/8,5 con un rendimiento horario de 1,9%.



281501

Ejemplo 3.-

Se opera como en el ejemplo 2, pero calentando
6 h. a 25° y luego 3 h.30 a 35°. Se obtiene entonces una
resina blanco-amarilla de composición cloruro de vinilo/
5 vinilcarbazol = 93,5/6,5 con un rendimiento horario medio
de 2,5%.

Ejemplo 4.-

En el mismo aparato que en el ejemplo 1, se in-
troducen 2 g. de vinilcarbazol, 98 + 40 g. de cloruro de
10 vinilo, 0,073 g. de borotrimetilmonoamina sólida y 0,115 g.
de borotrietilmonoamina líquida. Después del desprendimien-
to de gases del exceso de cloruro de vinilo, se copolime-
riza 3h.35 a 25°, y luego 3 h. a 35°. Se obtiene una resi-
na blanco-amarilla de composición cloruro de vinilo/vinil-
15 carbazol = 90/10 con un rendimiento horario de 3,3%.

Ejemplo 5.-

En un autoclave de acero inoxidable de 3 litros,
provisto de un agitador vertical de ancla, de una válvula
de introducción y de un dispositivo de calentamiento con
20 circulación de agua, se introducen: 30 g. de vinilcarbazol
y 1,095 g. de borotrimetilmonoamina. Después de cerrado el
aparato, se añade por medio de la válvula de introducción
1370 g. de cloruro de vinilo que contenga 1,225 g. de boro-
trietilmonoamina. Se agita y desprenden los gases de 100 g.
25 de cloruro de vinilo que expulsa el aire del aparato. Se
mantiene 4 h. a 25°, siendo la presión en el aparato de 2
kgs/cm², luego 20 h. a 35°, siendo la presión en el aparato
de 3,5 kgs/cm². Después de la 6ª y la 12ª hora de marcha, se
añaden 0,862 g. de borotrietilmonoamina diluida en 200 g. de
30 cloruro de vinilo del que se desprende en gases seguidamente

281501



la mitad. Después del enfriamiento, se obtienen 720 g. de un polvo fino blanco que se lava con metanol. El filtrado muestra que no hay vinilcarbazol monómero extraíble. El polvo de composición cloruro de vinilo/vinilcarbazol = 5 94,5/5,5 obtenido con un rendimiento horario del 2%, tiene una viscosidad relativa medida en la ciclohexanona al 1% de 2,23.

NOTA

En resumen, este primer certificado de adición 10 recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, N° 268.361, por «UN PERFECCIONAMIENTO EN EL PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO», caracterizadas porque consisten en 15 aplicar a la copolimerización del cloruro de vinilo y del vinilcarbazol, como catalizadores, las borotrialeohilmonoaminas.

2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque consisten en realizar la copolimerización 20 a temperatura relativamente baja, sin coloración de los productos obtenidos.

3ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizadas porque consisten en realizar dicha copolimerización en varias fases a temperaturas crecientes.

25 4ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizadas porque consisten asimismo en el empleo de varios catalizadores de la serie de las borotrialeohilmonoaminas con comienzos de descomposición diferentes, siendo estos catalizadores añadidos conjunta, eventualmente 30 de modo sucesivo, en el curso de la polimerización.



281501

5ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque las proporciones de borotrialeohilmo-
noaminas utilizadas varían entre 0,01 y 0,4 por ciento en
peso de los monómeros a polimerizar.

6ª.- «MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 268.361, por «UN PERFECCIONAMIENTO EN EL PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO»», según quedan descritas y reivindicadas en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 7 páginas mecanografiadas.

Madrid,

31 OCT. 1962

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.



285151

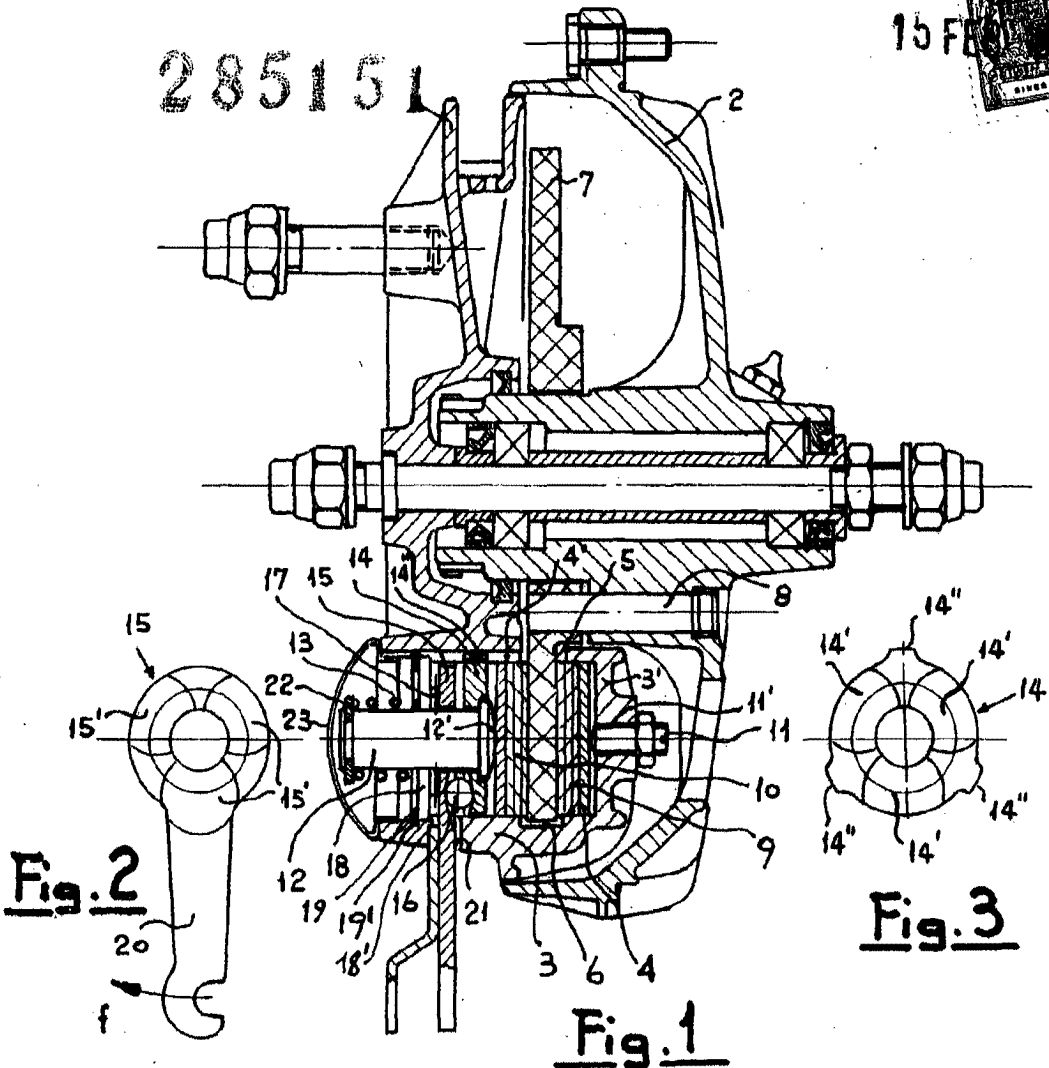


Fig. 2

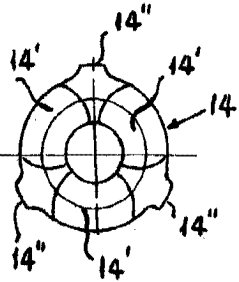
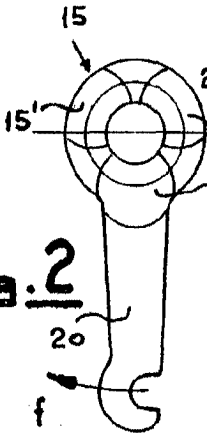
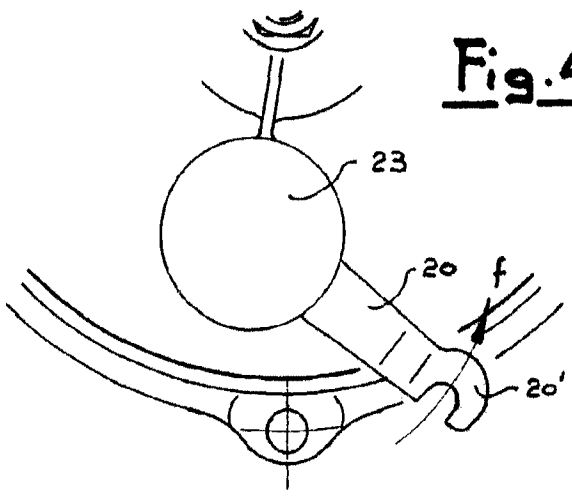
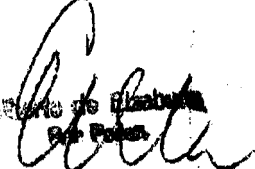


Fig. 3

Fig. 4




 Bureau de Brevets
 des Patents

15 F



285151

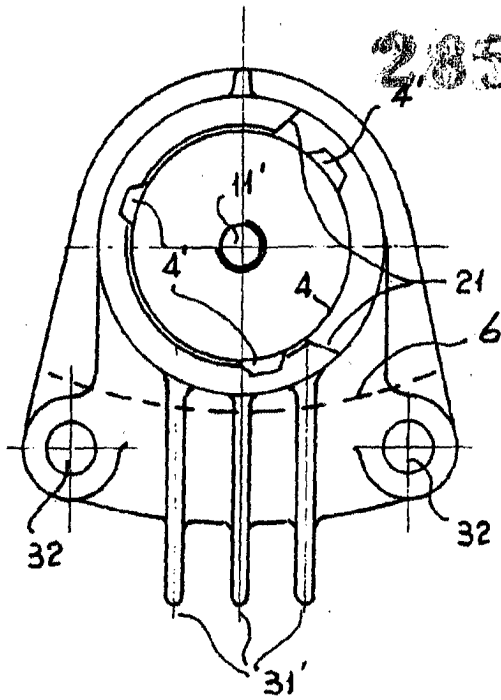


Fig. 6

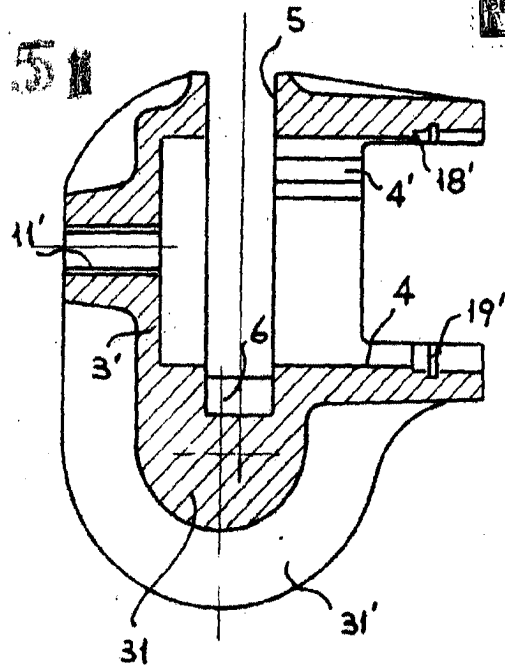


Fig. 5

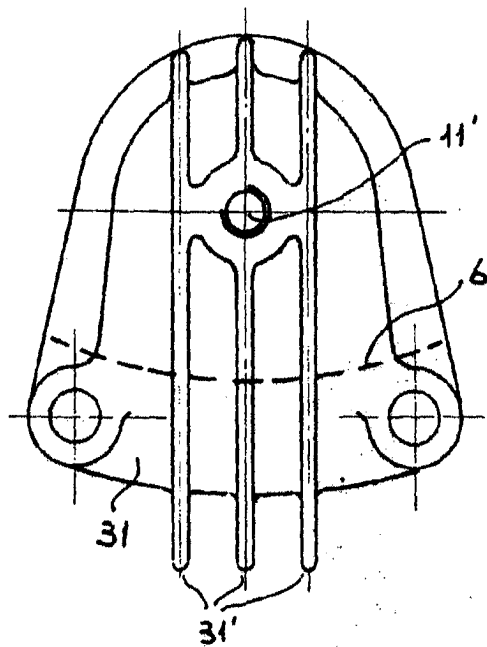


Fig. 7

Handwritten signature or name, possibly 'G. B. ...'