

EX-I
8134/ca

286431



286431

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España
y todos sus territorios y plazas de so-
beranía, a favor de:

SICEDISON S.p.A.

sociedad anónima italiana, domiciliada
en Via Principe Eugenio, 5, MILAN, Italia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION
DE MONOMEROS DE VINILO".

=====

Inventores: Mario Ragazzini, Enzo Ga-
llinella, Giancarlo Borsini.

Prioridad: Solicitud de patente italiana
nº 5458, de fecha 20.3.1962

286431



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de monómeros de vinilo empleando sistemas catalíticos particulares. - - - - -

5. De acuerdo con la invención, el catalizador consiste en compuestos que corresponden a la fórmula general $Me^n(OR^x)_y$, en donde Me significa un metal de los grupos 1º, 2º, ó 3º del sistema periódico, R y R' radicales alquílicos, iguales o distintos entre sí y de cadena lineal o ramificada, x un número entero variable de 1 a 3, y un número entero variable de 0 a 2, y n la valencia del metal, siendo elegidos x e y de modo tal que satisfazcan la ecuación: $x + y = n$. - - - - -
- 10.

- Dichos compuestos están descritos de manera general en la literatura (1) V. Grosso, M. Mavity - J. Org. Chem. 5, 106-21 (1940); L.I. Zekharin, L.A. Savina - Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1959 444-9; S. Coffey, V. Boyd - J. Chem. Soc. 1954, 2468-70 Z.M. Dekenova, Ys. A. Handelbaum, N. H. Mol'nikov, S. I. Svetsitskii - Zhur, Obschei Khim. 26 494-95 (1956); W.R. Vaughan, M.V. Andersen, Jr., H.S. Blanchard, D.I. Mc Cane, V.L. Meyer - J. Org. Chem. 20, 819-22 (1955); E. Bonits - Ber. 88 742 (1955); M. Farina - M. Donati, M. Ragazzini - Ann. Chim. 48, 501 (1958). - - - - -
- 15.
- 20.

- Es conocido que el cloruro de polivinilo, en lo sucesivo denominado PVC, obtenido según los procedimientos usuales de polimerización, posee un carácter substancialmente amorfo, debido a: - - - - -
- 25.

a) la asimetría derivada de la repetición desordenada de unidades dextro- y levo-estructurales a lo largo de la cadena de polímero; - - - - -



286431

- b) la asimetría dependiente de la probable presencia de un cierto porcentaje de enlaces cabeza-cabeza, cola-cola en una cadena de estructura cabeza-cola; - - - - -
 - c) la asimetría debida a átomos de carbono de funcionalidad más elevada, que conducen a la formación de cadenas ramificadas. - - - - -
- 5.

Las causas más corrientes de polimerización no lineal del vinilo son las reacciones no proporcionales entre una cadena radical y el monómero y los procesos de "cambio de cadena" ya sea del monómero ya sea del polímero anteriormente formado, debido a lo cual el punto de ataque se desplaza bien sea sobre el sustituyente, que de esta manera pasa a formar parte de la cadena de polímero, bien sea sobre el átomo de carbono terciario con desplazamiento del hidrógeno.-

10.

El uso de sistemas de catalizadores de acuerdo con la presente invención ofrece aspectos interesantes en relación con los procedimientos normales de polimerización de los monómeros de vinilo, por ejemplo, cloruro de vinilo.- - - - -

15.

Las propiedades del PVC obtenido por el procedimiento según la presente invención, en particular, polimerizando a bajas temperaturas, o con alcoholatos de elementos del grupo 3º del sistema periódico, son el elevado peso molecular ($[\eta] = 1,5 - 2$), la gran rectilinealidad de la cadena de polímero, y la tendencia a una disposición preferente de unidades dextro- y levo-asimétricas a lo largo de la cadena de polímero. Esta disposición preferente puede observarse cuando se efectúa un análisis infrarrojo del polímero: su espectro I.R. revela las dos franjas atribuibles a una disposición sindiotáctica de las unidades de monómero, mucho más evidente

20.

25.

286431



en el PVC objeto de la presente invención que en el PVC normal, y que precisamente corresponden a $\text{cm}^{-1} = 603$ y 635. Considerando la relación D_{635}/D_{693} , S. Krimm et al.-
 5. Chim. & Ind. 84 (1959), 433; Sumi.N. e Imoto, M. - Makromolekulare Chem. 50 (1961), 161; en la cual D_{635} es la intensidad de absorción del enlace C-Cl en la fracción sindiotáctica y D_{693} es la intensidad de absorción del mismo enlace en la fracción no sindiotáctica, es posible obtener valores relativos al porcentaje de sindiotáctico en el polímero. Tales valores son mucho mayores en el PVC obtenido con el catalizador en cuestión, que en el PVC normal, y son precisamente alrededor de un valor de 1,9 - 2,2 aproximadamente, mientras que, en el caso del PVC normal, son alrededor de un valor de 1,5.

15. Esto corresponde a una estructura más cristalina del polímero, a una temperatura de reblandecimiento más elevada y a una mejora de las propiedades mecánicas de dicho PVC en comparación con el que se obtiene por polimerización normal con peróxidos. - - - - -

20. La actividad de esta clase particular de catalizadores se manifiesta en un amplio intervalo de temperaturas comprendido entre -100°C y $+100^{\circ}\text{C}$, y, en particular, entre -80°C y $+50^{\circ}\text{C}$. - - - - -

25. Por otra parte, es interesante observar el aumento de peso molecular del polímero que se obtiene cuando se pasa de alcoholatos de elementos de los grupos 1º y 2º del sistema periódico a alcoholatos de elementos del grupo 3º. - - - - -

30. El procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención puede efectuarse en masa o en solventes inertes, tales como por ejemplo hidrocarburos saturados, y en solventes polares, tales como éteres, cloroformo, etc. - - - - -



286431

Los siguientes ejemplos exponen con mayor detalle el procedimiento objeto de esta invención pero, sin embargo, no deben ser considerados como limitativos de tal invención.-

EJEMPLO Nº 1

5. Se colocaron 2 g de $Al(C_2H_5)_3$ en un matraz de vidrio, equipado con agitador, termómetro y escape a la atmósfera, se llevaron a $-40^{\circ}C$ y se mantuvieron en una corriente de nitrógeno. Luego se añadieron 1,5 ml de alcohol n-butílico, a fin de obtener $Al(C_2H_5)_2(OC_4H_9)$. Seguidamente se dejó subir lentamente la temperatura, controlando cuidadosamente el momento en que empezaron a aparecer las burbujas de gas y entonces se dejó que la temperatura alcanzase $+40^{\circ}C$. - - - - -

10. Luego se enfrió la mezcla a $-65^{\circ}C$ y se dejaron condensar en el matraz 150 ml de cloruro de vinilo. Seguidamente se agitó la mezcla, manteniendo el baño a $-65^{\circ}C$ durante 5 horas, y finalmente se destruyó el catalizador con HCl gaseoso. Se descargó el CVM residual, dejando abierto el escape a la atmósfera, y se trató el precipitado con HCl concentrado y caliente; luego se diluyó con agua, se filtró, se lavó y se secó. Se obtuvieron 50 g de polímero seco que fueron otra vez purificados disolviendo en ciclohexanona caliente, y diluyendo la solución en exceso de alcohol metílico. La solución se filtró y secó a $50^{\circ}C$ bajo vacío. El análisis de los elementos del polímero correspondió al de un PVC normal, mientras que el análisis I.R. mostró un índice sindiotáctico equivalente a 2,1; la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a $25^{\circ}C$ en ciclohexanona es 1,60. - - - - -

EJEMPLO Nº 2

0,35 g de $Al(C_2H_5)_2(OC_4H_9)$, preparados como en el



286431

ejemplo 1, y 10 g de cloruro de vinilo se colocaron en una ampolla de vidrio a -50°C , en una corriente de nitrógeno. La ampolla fué cerrada a la llama y agitada a temperatura ambiente. Después de cinco horas la ampolla fué enfriada con hielo seco y el resto de catalizador fué destruido con agua. El polímero así obtenido fué tratado con HCl concentrado, lavado y filtrado. El producto fué disuelto en ciclohexanona y precipitado con alcohol metílico en exceso. Se obtuvieron 4 g de polímero seco. Índice sindiotáctico = 2; $[\eta] = 1,55$.

10. EJEMPLO N° 3

En una ampolla de vidrio se colocaron 10 g de n-heptano, 0,35 g de $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y 10 g de cloruro de vinilo y se mantuvieron a la temperatura ambiente durante 5 horas. Procediendo como anteriormente, se obtuvieron 3,7 g de polímero. Índice sindiotáctico = 1,9; $[\eta] = 1,5$.

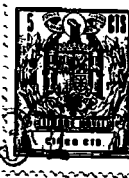
EJEMPLO N° 4

Mezclando 2 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ con 2,16^g de alcohol n-butílico a baja temperatura y luego haciendo subir gradualmente la temperatura a 40°C , dejando estar toda la noche, se obtuvieron 0,5 g de $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ que se mezclaron con 10 g de CVM en una ampolla de vidrio bajo nitrógeno y a -50°C . Después de 5 horas de reacción se evaporó el CVM, se trató el polímero con HCl, se lavó con alcohol metílico, se reprecipitó de una solución de ciclohexanona y se secó. Índice sindiotáctico = 1,9; $[\eta] = 1,7$.

EJEMPLO N° 5

Gracias a ser sólido se preparó $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ directamente en la ampolla mezclando a baja temperatura y en una corriente de nitrógeno 0,2 g de AlEt_3 y 0,4 g de alcohol

2334



n-butílico. Se dejó subir gradualmente la temperatura, y luego se llevó a 40°C; la ampolla se dejó estar durante dos días, y luego se añadió 10 ml de cloruro de vinilo. Se cerró la ampolla a la llama, y se agitó durante 5 horas a temperatura ambiente.

5. Se obtuvieron 4 g de polímero. Índice sindiotáctico = 1,9; $[\eta]$ = 2,05. - - - - -

EJEMPLO Nº 6

El catalizador LiOBu fué preparado directamente en la ampolla, dejando reaccionar 2 ml de una solución en heptano de LiBu 6N con 0,9 g de alcohol n-butílico. Luego se condensaron 10 g de CVM, se cerró la ampolla a la llama, y se agitó durante 5 horas a temperatura ambiente. Se obtuvieron 1,6 g de polímero. Índice sindiotáctico = 2; $[\eta]$ = 1,64. - - - - -

10.

EJEMPLO Nº 7

Se colocaron 0,35 ml de $Al(C_2H_5)_2(OC_4H_9)$ y 10 g de cloruro de vinilo en una ampolla de vidrio, en una corriente de nitrógeno, a -50°C. Se cerró la ampolla a la llama y se agitó en un baño a +50°C controlado termostáticamente. Después de 5 horas, se enfrió la ampolla en hielo seco, se destruyó el resto de catalizador con agua y el polímero obtenido se hirvió con HCl y se lavó con agua, se filtró, se secó y se disolvió en ciclohexanona y luego se precipitó con alcohol metílico. Se obtuvieron 4,5 g de polímero seco. Índice sindiotáctico = 2,1; $[\eta]$ = 1,45. - - - - -

15.

20.

EJEMPLO Nº 8

Se colocaron 10 g de n-heptano, 0,35 g de $Al(OC_4H_9)(C_2H_5)_2$ y 10 g de cloruro de vinilo en una ampolla de vidrio en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior;

25.



286431

la ampolla fué cerrada a la llama, y agitada durante 5 horas en un baño a +50°C controlado termostáticamente. Se obtuvieron 4,2 g de polímero $[\eta] = 1$. - - - - -

EJEMPLO Nº 9

- 5. Se colocaron 10 g de éter etílico, 0,35 g de $Al(OC_4H_9)(C_2H_5)_2$ y 10^g de cloruro de vinilo en una ampolla de vidrio en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior; la ampolla fué cerrada a la llama y agitada durante 5 horas en un baño a +50°C controlado termostáticamente. Se obtuvieron 4,5 g de polímero. Índice sindiotáctico = 2,1; $[\eta] = 1,05$. - - - - -

EJEMPLO Nº 10

- 15. En una ampolla se preparó directamente el catalizador $Al(C_4H_9O)_3$, por el mismo método referido en el ejemplo nº 5. Se añadieron 10 g de CVM, se cerró la ampolla y las sustancias se dejaron reaccionar a 50°C, agitando. Se obtuvieron 4,5 g de polímero. Índice sindiotáctico ; $[\eta] = 0,97$.

EJEMPLO Nº 11

- 20. El catalizador empleado, $Al(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$, se preparó según una técnica similar a la utilizada en los ejemplos anteriores, mezclando 0,4 g de $Al(C_2H_5)_3$ y 0,16 g de C_2H_5OH a -40°C, y en una corriente de nitrógeno, volviendo luego de nuevo a la temperatura ambiente. La polimerización tuvo lugar como en los ejemplos anteriores y se obtuvieron 3 g de polímero. Índice sindiotáctico = 0,90; $[\eta] = 1,95$. - - - - -

EJEMPLO Nº 12

El catalizador empleado, LiOBu, se preparó directamente en la ampolla como en el caso del ejemplo nº 6.



286431

Luego se añadieron 10 g de cloruro de vinilo en la ampolla, que fué cerrada a la llama, y se llevó a cabo la polimerización a 50°C, durante 5 horas; se obtuvieron 2 g de polímero.

EJEMPLO N° 13

5. El catalizador empleado, LiOBu, se preparó directamente en la ampolla, dejando reaccionar litio metálico con alcohol butílico en exceso, y calentando suavemente para iniciar la reacción. La ampolla se llevó a -40°C, se llenó luego con 10 g de fluoruro de vinilo, se cerró a la llama y después se mantuvo durante 5 horas en un baño a +50°C controlado termostáticamente. Se obtuvieron 1,5 g de polímero bajo, en parte aceitoso y en parte céreo, y se purificaron tratando con HCl caliente y lavando con alcohol metílico. El análisis de los elementos del producto correspondió al PVC normal.
- 10.

15. EJEMPLO N° 14

- El catalizador, $Mg(OC_3H_7)(C_4H_9)$, fué preparado directamente en la ampolla dejando reaccionar a -40°C 0,5 g de $Mg(C_4H_9)_2$ y 0,20 g de alcohol propílico en una corriente de nitrógeno. Se hizo subir gradualmente la temperatura hasta +40°C, y se dejó estar la ampolla durante 12 horas, después de lo cual se hizo descender la temperatura a -40°C y se añadieron 10 g de cloruro de vinilo. La ampolla fué cerrada a la llama y se polimerizó a temperatura ambiente, agitando. Se obtuvieron 2,3 g de polímero. - - - - -
- 20.

25. EJEMPLO N° 15

Se colocaron 0,35 g de $Al(OC_4H_9)(C_2H_5)_2$ y 10 g de acrilonitrilo en una ampolla, en una corriente de nitrógeno, a -45°C. La ampolla fué cerrada a la llama y se llevó a cabo la polimerización en un baño a 30°C, controlado termostá-



286431

ticamente, agitando durante 5 horas. Luego se añadió H₂O para destruir el catalizador, después de lo cual se filtró el polímero, se lavó y se secó. Se obtuvieron 3,5 g de poliacrilonitrilo. - - - - -

5. Habiéndose efectuado la descripción que precede debe hacerse constar que el objeto de esta patente de invención es el que se define en los términos de las reivindicaciones que siguen. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para la polimerización de monómeros de vinilo, a fin de obtener polímeros de elevado índice sindiotáctico, caracterizado por comprender la polimerización de monómeros de vinilo en solventes inertes o polares y en presencia de catalizadores consistentes en compuestos órgano-metálicos que corresponden a la fórmula general $Me^n (OR^1)_x R^2_y$, en donde Me significa un metal de valencia n de los grupos 1^o, 2^o ó 3^o del sistema periódico, R y R¹ son radicales alquílicos iguales o distintos entre sí y de cadena lineal o ramificada, x es un número entero variable de 1 a 3, y es un número entero variable de 0 a 2, siendo elegidos x e y de modo tal que satisfazcan la ecuación: $x + y = n$.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador empleado es elegido entre los mono- y di-alcoholatos de aluminio alquilo, los tri-alcoholatos de aluminio, los alquíl alcoholatos de magnesio y los



286431

di-alcoholatos de magnesio. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador empleado es dietil monobutilato de aluminio. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador empleado es monoetil dibutilato de aluminio. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador empleado es tributilato de aluminio. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador empleado es butilato de litio. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador empleado es dietil monoetilato de aluminio. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador empleado es butil propilato de magnesio. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero de vinilo a polimerizar es cloruro de vinilo. - - - - -

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero de vinilo a polimerizar es acrilonitrilo. - - - - -

11.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la polimerización se realiza en un solvente inerte consistente en un hidrocarburo alifático



286431

de cadena lineal o de cadena ramificada y de 4 a 12 átomos de carbono. - - - - -

5. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la polimerización se realiza en un solvente polar. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el solvente polar empleado es éter. -

14.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS DE VINILO". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 20 MAR 1963

P.A.

M. CURELL SUÑOL