



335369

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,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A. y A.C.S.A.-

APPLICAZIONI CHIMICHE S.p.A.

entidades italianas, con domicilio en Foro
Bonaparte 31 y Foro Bonaparte 16, respecti
vamente, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS Y/O
COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"

=====

Inventores: Giancarlo Borsini, Paolo Melacini,
Luigi Ciligot Magagnin, Francesco
Visani y Sergio Lo Monaco.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº
Verb. 12379 de fecha 17 diciembre
1965.



35369

17 DIC

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a la preparación de polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo mediante un procedimiento continuo mejorado de polimerización a baja temperatura de cloruro de vinilo solo o en mezcla con cantidades menores de otros monómeros polimerizables con él. - - - - -

10. De modo más particular, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo para preparar polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo en el cual la polimerización a baja temperatura y las operaciones subsiguientes se realizan de modo tal que se obtienen mezclas de reacción las cuales, aún llevadas hasta temperaturas que excedan de modo considerable la temperatura de polimerización, ya no serán capaces de dar origen, después, a fenómenos de postpolimerización. - - - - -

20. El fenómeno de postpolimerización es particularmente apreciable en el caso de la preparación de cloruro de polivinilo con un alto grado de estereorregularidad, procedimiento en el cual la temperatura de polimerización es considerablemente inferior a la temperatura ambiente y generalmente se halla alrededor de -40°C . - - - - -

25. De hecho, es importante observar que, en dicho caso, a fin de asegurar hasta el máximo grado posible el logro de las mejoras en la calidad del polímero relaciona

335369



5. das con la baja temperatura de polimerización, es de fundamental importancia mantener la temperatura de la masa de polimerización a un nivel inferior a, o como máximo igual a, la de polimerización no sólo durante la fase de polimerización propiamente dicha, sino también durante las subsiguientes fases de separación, purificación y recuperación del polímero formado en el interior de la masa de reacción. - - - - -

10. En realidad, si en estas fases del procedimiento para la preparación del polímero la temperatura de la mezcla de reacción, que contiene, además del polímero, también parte del monómero en presencia del catalizador todavía activo, aumenta a valores que sobrepasan los valores preestablecidos, incluso durante periodos de tiempo relativamente cortos y entonces las características finales del producto (polímero) pueden resultar considerablemente modificadas. Como se sabe, en realidad, el régimen de polimerización aumenta considerablemente con el aumento de la temperatura, con lo que la fracción de polímero formada a una temperatura más alta que la preestablecida, y por lo tanto que posee características indeseables, puede ser muy considerable. - - - - -

15.

20.

25. Con objeto de solventar este serio inconveniente, se han sugerido algunos procedimientos para la separación de los componentes de la mezcla de reacción, según los cuales procedimientos, siguiendo la técnica conocida, dicha separación se lleva a cabo a temperaturas muy bajas, considerablemente inferiores, de hecho, a las temperatu-

335369

17 D



ras de polimerización. - - - - -

5. Por ejemplo, según uno de los procedimientos conocidos, la masa de reacción se enfría primero hasta una temperatura de unos 20°C menos que la temperatura de polimerización, y luego se somete a centrifugación a baja temperatura; el monómero que se separa así de la masa de reacción, se enfría adicionalmente a fin de impedir, o reducir a un mínimo, la nueva formación de polímero, y se vuelve a reciclar al reactor de polimerización. - - - - -

10. El polímero con una parte residual del monómero absorbido se somete a nuevos tratamientos de purificación: por ejemplo, la mezcla polímero-monómero más el catalizador residual puede ser lavada con un solvente para el monómero y el catalizador, enfriada a baja temperatura, o bien
15. el monómero puede hacerse evaporar mediante el calentamiento con agua caliente (por ejemplo a 60°C) en presencia de oxígeno con el fin de inhibir la actividad del catalizador todavía presente en la mezcla. - - - - -

20. Cuando se opera como en el primer caso, la separación del solvente, por una parte, del polímero y, por otra parte, del monómero y catalizador residual implica el empleo de una serie de aparatos y tecnologías complicadas y costosas. - - - - -

25. En el segundo caso, el cloruro de vinilo recuperado después de condensación resulta que contiene oxígeno disuelto en él, lo cual perjudica su ulterior empleo por cuanto dicho oxígeno se interfiere con la acción del cataliza-

335369

17



dor de polimerización. - - - - -

Como puede verse, dichos procedimientos son, en general, más bien complicados, son de difícil ejecución e implican una tecnología costosa. - - - - -

5. Además, la calidad del polímero obtenido no es absolutamente satisfactoria, sobre todo en lo que atañe al color, y de modo más particular cuando está destinado a utilizarse para la producción de fibras sintéticas. - - - - -

10. Un propósito de esta invención es, por consiguiente, el de proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo mediante la polimerización a baja temperatura, operando según un procedimiento continuo, de modo tal que se eviten o que en todo caso se reduzcan al mínimo los fenómenos de polimerización que se presentan en el interior de la masa de reacción una vez esta última ha sido llevada a temperaturas superiores a las temperaturas de polimerización. - - -

15. Estos y otros propósitos se conseguirán con el procedimiento objeto de la presente invención, que prevé:

20. a) la polimerización de cloruro de vinilo solo o en mezcla con cantidades menores de otros monómeros polimerizables con él, según un método continuo a temperaturas inferiores a 0°C, y preferiblemente por debajo de los -15°C, empleando sistemas catalíticos basados en derivados organometálicos del boro, en combinación con uno o más compuestos orgánicos de la fórmula general R-O-O-R', en la que R y R', iguales

25.

335369

37



- o distintos uno de otro, representan hidrógeno, radicales alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo y el realizar la reacción en dos o más reactores en los que hay presentes cantidades diferentes y crecientes del compuesto orgánico del tipo R-O-O-R'; y
5. b) el tratamiento de la masa de reacción, que sale continuamente del último reactor, con una solución acuosa alcalina. - - - - -

- De hecho, se ha encontrado de modo muy sorprendente, y esta es la ventaja más relevante o aparente lograble por el procedimiento objeto de esta invención, que la masa de reacción así obtenida puede someterse a las operaciones para su separación en sus distintos componentes, es decir, en el polímero, monómero, sistema catalítico y eventualmente en otros aditivos, a temperatura ambiente o incluso a temperatura más alta, sin que por ello se caiga en cualesquiera inconvenientes imputables a fenómenos de postpolimerización. Al mismo tiempo, las características del polímero así obtenido, y de modo más particular el peso molecular, el índice sindiotáctico y el color serán tales que permitirán un empleo ventajoso del mismo en la preparación de fibras sintéticas que posean altas características, como por ejemplo inencogibilidad en agua hirviente y prácticamente inencogibilidad en tricloroetileno a 40°C. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El procedimiento continuo de polimerización según esta invención puede llevarse a cabo utilizando derivados organometálicos del boro como por ejemplo alquilos

335369 17 D



de boro, hidruros de boro, alquilhidruros de boro solos o en forma de complejos con sustancias que contengan elementos dadores de electrones, siendo dichos compuestos de boro activados luego de modo adecuado por compuestos del tipo R-O-O-R'. - - - - -

5.

Se han conseguido realmente resultados particularmente favorables empleando trietilboro, trinormalpropilboro, trinormalbutilboro, tal como se presentan o en forma de complejos con compuestos que contengan oxígeno como metileter, etileter, dioxano, tetrahidrofurano y semejantes.

10.

Estos compuestos se usan en cantidades variables desde 0,005 a 3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del de cloruro de vinilo monómero o de las mezclas de monómeros que contengan cloruro de vinilo. - - - - -

15.

El procedimiento de polimerización según la presente invención puede llevarse a cabo operando a temperaturas que varían de 0°C a -80°C y preferiblemente de -20°C a -60°C. - - - - -

20.

Los compuestos orgánicos de la fórmula general R-O-O-R', como se ha manifestado antes y que deben emplearse en el procedimiento según esta invención, pueden seleccionarse entre una amplia gama de compuestos. - - - - -

25.

Se han logrado resultados particularmente favorables usando hidroperóxidos alifáticos o aromáticos en general, y en particular hidroperóxidos alquilarílico y alquilo, como por ejemplo hidroperóxido butílico terciario, hidroperóxido cuménico y semejantes. - - - - -

335369

17



La cantidad de dichos compuestos orgánicos que deben emplearse en el procedimiento según esta invención depende, naturalmente, del tipo de compuestos usados y, por lo tanto, puede variar dentro de una amplia gama. - -

- 5. Por ejemplo, en el caso de hidroperóxido de cumeno (CHP) se han obtenido resultados particularmente ventajosos con relaciones molares CHP/compuestos de boro en el último reactor que varían desde 1,5 a 5 y preferiblemente entre 2 y 3, mientras que en los reactores precedentes dicha relación molar se halla por debajo de 1,5 y preferiblemente varía de 0,1 a 1. - - - - -

- 10. El procedimiento de polimerización según esta invención se lleva a cabo en dos o más reactores de polimerización dispuestos en serie, en el último de los cuales reactores se halla presente el compuesto tipo R-O-O-R' en una cantidad que sobrepasa la cantidad necesaria para actuar como simple activador con respecto a los derivados organometálicos del boro. - - - - -

- 15. Según una teoría no limitativa de la presente invención, se considera que la cantidad de compuesto tipo R-O-O-R' presente en el último reactor, que sobrepasa la cantidad necesaria para la activación del catalizador, se comporta como estabilizador de la masa de reacción con respecto a la postpolimerización; en realidad, la masa de polimerización así obtenida, una vez vertida en un recipiente que contenga una solución acuosa alcalina, incluso si se lleva hasta temperaturas considerablemente más altas que la temperatura de polimerización, no da origen a fenóme



nos de postpolimerización. - - - - -

Gracias a la particular estabilización lograda por la adición al último reactor de una cantidad adecuada del compuesto tipo R-O-O-R', la mezcla del reactor vertida por el último reactor a un recipiente que contenga una solución acuosa alcalina puede someterse a tratamientos de separación en varios componentes, de purificación del polímero, de recuperación, purificación y reciclado del monómero, operando a temperatura ambiente o más alta. - -

5. El procedimiento de polimerización mejorado, objeto de esta invención, puede también ser llevado a cabo en presencia de sustancias capaces de actuar como fluidificantes, es decir de mantener a un alto nivel la fluidez de la masa de reacción incluso para altos valores de conversión, logrando con ello, al mismo tiempo, un mejor rendimiento y una velocidad de consumo de catalizador, más lenta. - - - - -

10. Ha demostrado ser particularmente favorable para los fines de esta invención el uso de derivados alifáticos de halógenos, como por ejemplo etilcloruro, dicloroetano, metilcloruro, cloruro de metileno y otros compuestos semejantes. - - - - -

15. En el procedimiento según esta invención, la solución acuosa que se emplea para tratar la mezcla de polimerización a medida que va saliendo del último reactor está constituida por agua en la que se ha disuelto previamente una sustancia capaz de convertir en alcalina la solución acuosa. - - - - -

20. Ha demostrado ser particularmente favorable para los fines de esta invención el uso de derivados alifáticos de halógenos, como por ejemplo etilcloruro, dicloroetano, metilcloruro, cloruro de metileno y otros compuestos semejantes. - - - - -

25. En el procedimiento según esta invención, la solución acuosa que se emplea para tratar la mezcla de polimerización a medida que va saliendo del último reactor está constituida por agua en la que se ha disuelto previamente una sustancia capaz de convertir en alcalina la solución acuosa. - - - - -

335369



Las sustancias que deben usarse para estos efectos pueden elegirse entre una amplia gama de compuestos. -

5. Se ha visto que son particularmente adecuados los hidróxidos de alcalinos y alcalinotérreos, las sales de alcalinos y alcalinotérreos solubles en agua o, de modo más general, todas aquellas sustancias que son capaces de aumentar el pH de la solución acuosa hasta valores iguales o superiores a 8. - - - - -

10. Igualmente ventajoso ha demostrado ser el uso de aquellas sustancias en las cuales el metal alcalino o alcalinotérreo se halla unido a un grupo de carácter tensioactivo. - - - - -

15. Una clase preferida de dichos compuestos incluye hidróxido sódico, carbonato sódico, fosfato sódico y laurato sódico, que se emplean en cantidades comprendidas entre 0,1 y 10 g por litro de solución acuosa. - - - - -

20. Según una forma preferida de realización del procedimiento según esta invención, se alimenta de modo continuo al primero de una hilera de reactores, dispuestos en serie, una mezcla de reacción que está constituida así:

- cloruro de vinilo 100 partes en peso
- catalizador 0,01 - 0,5 " " "
- sustancia fluidificante 20 -40 " " "

25. El compuesto tipo R-O-O-R' se añade además en cantidades tales que se obtenga en el primer reactor una relación molar R-O-O-R'/catalizador inferior a 1, y preferiblemente que se halle alrededor de 0,4. - - - - -

335369



17 D

La temperatura de polimerización se mantiene estrictamente a un valor constante preestablecido, generalmente comprendido entre -20°C y -60°C. - - - - -

5. Al mismo tiempo, una cantidad adicional de compuesto tipo R-O-O-R' se alimenta de modo continuo al último reactor de polimerización de forma que se lleve la relación molar R-O-O-R'/catalizador (cargado en el primer reactor) a valores superiores a 1,5. - - - - -

10. La mezcla de polimerización se vierte de modo continuo desde el último reactor a un recipiente que contiene una solución acuosa alcalina mantenida a una temperatura que varía entre 10° y 30°C. La solución acuosa que contiene el polímero en suspensión se descarga de modo continuo desde el recipiente y se transporta a la centrifugadora, en la que por una parte se obtiene el polímero que luego es lavado, secado y recogido, y por otra parte se obtiene la solución acuosa alcalina que es reciclada al recipiente colocado después de la serie de reactores. - - - - -

20. El monómero que se desprende como un gas junto con la sustancia fluidificante puede, por el contrario, ser nuevamente condensado ya sea a presión ambiente, enfriándolo por debajo de su punto de ebullición, o a una temperatura más alta después de comprimido. Después de la fase de condensación, el monómero y la sustancia fluidificante son nuevamente enfriados y después reciclados al primer reactor de polimerización. - - - - -

25. Operando de este modo, se logran dos ventajas básicas: - - - - -

335369



5. 1) El polímero así obtenido presentará aquellas características (color, índice sindiotáctico, punto de reblandecimiento, etc.) que lo hacen de uso ventajoso en la preparación de fibras sintéticas de altas propiedades (inencogible en agua hirviente y prácticamente inencogible en tricloroetileno a 40°C), - - - - -

10. 2) El monómero que se evapora espontáneamente del recipiente que contiene la solución acuosa alcalina, incluso si se lleva a alta temperatura (50°C) no da origen a ulterior polimerización, con lo que puede ser reciclado a los reactores de polimerización. - - - - -

15. Otras ventajas relacionadas con el procedimiento según esta invención quedarán patentes por medio de los siguientes ejemplos que se dan con efectos meramente ilustrativos para aclarar mejor la idea inventiva de esta invención. - - - - -

EJEMPLO 1

20. En un reactor de polimerización, de vidrio, que tiene una capacidad de 2 litros, dotado de un agitador, sistema de refrigeración, termómetro y aparato de carga de reacciones, enfriado previamente a -40°C, se introdujeron: - - - - -

25. 1500 g de cloruro de vinilo monómero
 0,7 g de hidroperóxido de cumeno (CHP)
 0,225 g de trietilboro (BET₃)



335369

de modo que se tuviera, por tanto, una relación molar $CHP/BEt_3 = 2$. El contenido del reactor se somete luego a polimerización a una temperatura mantenida estrictamente constante a $-40^{\circ}C$. - - - - -

5. A intervalos de 15 minutos se toman muestras de la mezcla polimerizada del reactor, y cada vez se determina la conversión (expresada en porcentaje de cloruro de vinilo transformado en cloruro de polivinilo). - -

10. En la tabla I se dan los valores de conversión con referencia al tiempo de reacción

TABLA I

	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión en %</u>
	15 minutos	0.85
	30 "	0.95
15.	45 "	1.0
	60 "	1.1
	90 "	1.1
	120 "	1.1

20. De los valores anteriormente expuestos se desprende que después de 60 minutos la masa de reacción ya no es prácticamente más polimerizable a la temperatura de $-40^{\circ}C$. - - - - -

25. Además, una muestra de la mezcla polimerizada fue extraída después de 120 minutos, puesta en un recipiente que contenía agua al 2% de NaOH a $30^{\circ}C$. Luego se decantó el polímero, mientras se evaporaba el monómero.

335369

17 D



5. Después de ésto el polímero fue centrifugado, secado y luego disuelto en ciclohexanona (concentración 18%, temperatura a = 135°C) y luego, según las normas AST 1958, parte VIII página 360-361, se determinó el color Gardner de la solución así preparada; se vió que el color correspondía al grado 1 de la escala Gardner. - -

El monómero así separado por evaporación, aún si se llevaba a altas temperaturas (50°C), no daba lugar a ulterior polimerización. - - - - -

10. Este polímero resultó ser particularmente adecuado para la fabricación de fibras sintéticas blancas o en todo caso incoloras. - - - - -

15. Las pruebas de polimerización se repitieron luego, empleando, no obstante, una mezcla enfriada hasta -40°C y compuesta como sigue: - - - - -

- 1500 g de cloruro de vinilo monómero
- 0,233 g de hidroperóxido de cumeno
- 0,225 g de trietilboro,

20. de forma que se obtuviera una relación molar $\text{CHP}/\text{BEt}_3 = 0,66$. - - - - -

A intervalos de 15 minutos se tomaron muestras de la mezcla polimerizada del reactor y cada vez se determinó la conversión (expresada como porcentaje de cloruro de vinilo transformado en cloruro de polivinilo). -

25. En la siguiente Tabla II se dan todos los valores de conversión en porcentaje con respecto al tiempo de reacción: - - - - -

335369 17



TABLA II

	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión %</u>
	15 minutos	1.5
	30 "	2
5.	45 "	2.6
	60 "	3.2
	90 "	4.1
	120 "	5.25

10. Operando según el procedimiento antes descrito, se verá que el color Gardner del polímero así obtenido era igual al grado 12 de la escala Gardner, y que dicho polímero no podía usarse en la preparación de fibras sintéticas blancas o, en cualquier caso, incoloras. - - - - -

15. Al mismo tiempo el monómero separado dió lugar, incluso a temperaturas inferiores a los 30°C, a una aparente formación de polímero, y la calidad del polímero obtenido estaba así seriamente comprometida en los tratamientos subsiguientes a causa de los fenómenos de postpolimerización debidos a la presencia de monómero residual en la masa de polimerización, no estabilizada contra la postpolimerización. - - - - -

20. De ello puede desprenderse claramente cuán grande es la influencia de la relación CHP/BEt_3 tanto en el color del polímero obtenido como en la capacidad de polimerizar del monómero recuperado. - - - - -

25.

335369¹⁷



EJEMPLO 2

Se operó del modo descrito anteriormente, sometiendo a polimerización, a -30°C, una mezcla compuesta de:

- 1500 g de cloruro de vinilo monómero
- 5. 0,525 g de hidroperóxido de cumeno
- 0,1125 g de trietilboro

de forma que se obtuviera una relación molar hidroperóxido de cumeno/trietilboro igual a 3. - - - - -

- 10. A intervalos de tiempo de 15 minutos se tomaron muestras de la mezcla polimerizada a fin de determinar el grado de conversión. - - - - -

En la siguiente tabla III se dan todos los valores de conversión en relación con el tiempo de reacción

TABLA III

15.	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión %</u>
	15 minutos	2.3 %
	30 "	2.45 %
	45 "	2.5
	60 "	2.5
20.	90 "	2.5
	120 "	2.5

- 25. Se desprende de todos los datos arriba indicados que, después de 45 minutos, prácticamente, la masa ya no era ulteriormente polimerizable a la temperatura de -30°C. - - - - -

335369

12 DIG



Además, una muestra de la mezcla de polimerización fue vertida, después de 120 minutos, a un recipiente que contenía agua al 2% de NaOH a 30°C. - - - - -

5. Luego el polímero fue decantado, mientras que el monómero fue evaporado. - - - - -

10. Luego el polímero se centrifugó y secó, y luego se disolvió en ciclohexanona, y el color Gardner de la solución así preparada se determinó según las normas ASTM 1958, parte VIII, p.360-361. Se observó que el color correspondía al grado 1 de la escala Gardner. Dicho polímero se mostró pues particularmente adecuado para la fabricación de fibras sintéticas blancas o, en todo caso, incoloras. - - -

15. El monómero así separado por evaporación, incluso cuando fue llevado a altas temperaturas (50°C), no dió origen a ninguna polimerización adicional. - - - - -

Se repitieron las pruebas de polimerización, pero usando ahora una mezcla constituida así: - - - - -

- 20. 1500 g de cloruro de vinilo monómero
- 0,0875 g de hidroperóxido de cuméno
- 0,1125 g de trietilboro

de modo que se obtuviera una relación molar $CHP/BEt_3 = 0,5$.

En la siguiente tabla IV se dan todos los valores de conversión en relación con el tiempo de polimerización: - - - - -

335369



TABLA IV

	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión %</u>
	15 minutos	1.5 %
	30 "	2.5 %
5.	45 "	3.5 %
	60 "	4.5 %
	90 "	6.4 %
	120 "	8.5 %

10. De los valores de conversión acabados de exponer resulta evidente hasta qué punto la conversión crece de modo continuo con el aumento del tiempo de polimerización. - - - - -

15. Además, una muestra de la mezcla de polimerización, puesta en un recipiente que contenía agua con sosa al 2% y sometida a los tratamientos antes mencionados, dió origen a un polímero que presentaba un grado de color Gardner igual a 12 y a un monómero que, a temperaturas inferiores a los 30°C, dió origen a una evidente polimerización. - - - - -

20. EJEMPLO 3

La polimerización fue llevada a cabo según el método continuo en dos reactores colocados en serie, ambos con una capacidad útil de 2 litros, semejantes a los descritos en los ejemplos precedentes. - - - - -

25. En el primer reactor, previamente enfriado a -25°C, se cargaron de modo continuo las siguientes sustan

335369

17 0



cias: -----

- 16 g/minuto de cloruro de vinilo
- 0,0104 g/minuto de hidropéroxido de cuméno
- 0,0192 g/minuto de trietilboro

de modo que se obtuviera en el primer reactor una relación molar $\text{CHP}/\text{BEt}_3 = 0,35$. -----

5. La alimentación se realizaba de modo tal que se tenía una renovación completa del volumen del reactor después de 120 minutos. -----

10. Al mismo tiempo, en el segundo reactor se alimentaba continuamente una cantidad de hidropéroxido de cuméno a razón de 0,0493 g/minuto además del del primer reactor de forma que se obtuviera una relación molar CHP/BEt_3 igual a 2:1 (con respecto al BEt_3 alimentado al primer reactor). -----

15. A intervalos de 30 minutos se tomaron muestras de la mezcla polimerizada de ambos reactores, a fin de establecer el grado de conversión. -----

20. En la siguiente tabla V se dan todos los valores de conversión de los dos reactores con respecto al tiempo de polimerización. -----

TABLA V

	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión % en el 1^{er} reactor</u>	<u>Conversión % en el 2^a reactor</u>
	30 minutos	1.75 %	-
25.	60 "	2.40 "	-
	90 "	2.85 "	-

335369

12 U.S.



	120 minutos	3.40 %	-
	150 "	3.75 "	-
	180 "	4 "	-
	210 "	4.15 "	-
5.	240 "	4.25 "	9.3
	270 "	4.2 "	9.3
	300 "	4.2 "	9.3
	330 "	4.2 "	9.3
	360 "	4.2 "	9.3
10.	390 "	4.2 "	9.3
	420 "	4.2 "	9.3
	450 "	4.2 "	9.3
	480 "	4.2 "	9.3

15. De los valores anteriormente expuestos se desprende que en el segundo reactor el grado de polimerización era considerablemente más alto que el que estaba presente en el primer reactor, pero en todo caso era fijo de modo constante a 9,3%. - - - - -

20. De ambos reactores se extrajeron muestras de polímero y luego se trataron del modo previamente indicado. Se vió que, mientras que del primer reactor se obtenían polímeros con un grado Gardner igual a 12 y monómeros que eran todavía polimerizables a temperaturas superiores a los -25°C, las muestras extraídas del segundo reactor y tratadas como se ha descrito anteriormente, presentaban

25. un grado Gardner igual a 1. Además, el monómero separado por evaporación ya no era capaz de polimerizarse incluso llevado a temperaturas altas (50°C). - - - - -

335369

17



EJEMPLO 4

Se llevó a cabo la polimerización según el método continuo en dos reactores colocados en serie, que tenían ambos una capacidad útil de 2 litros y eran semejantes a los de los ejemplos precedentes. - - - - -

5.

En el primer reactor, previamente enfriado a -40°C , se cargaron de modo continuo las siguientes sustancias: - - - - -

	Cloruro de vinilo monómero	11,2 g/ minuto
10.	Cloruro de etilo	4,8 " "
	Hidroperóxido de cuméno	0,00397 " "
	Trietilboro	0,00728 " "

de modo que se obtuviera en el primer reactor una relación molar CHP/BEt_3 igual a 0,35. - - - - -

15. La alimentación se llevó a cabo de modo tal que se logró una renovación completa del volumen contenido en el reactor después de 120 minutos. - - - - -

Al mismo tiempo, en el segundo reactor se alimentaba de modo continuo, añadiéndolo a la mezcla de reacción procedente del primer reactor, una cantidad adicional de hidroperóxido de cuméno igual a 0,01903 g/ minuto de modo que se obtuviera una relación molar CHP/BEt_3 , con respecto al BEt_3 alimentado al primer reactor, igual a 2:1. A intervalos de 30 minutos se tomaron muestras de la mezcla polimerizada de ambos reactores, a fin de determinar en ellos el grado de conversión. - - - - -

20.

25.

335369

17



En la siguiente tabla VI se dan los valores de conversión calculados con respecto al tiempo de polimerización, para cada uno de los dos reactores. - - - - -

TABLA VI

	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión % en el 1^{er} reactor</u>	<u>Conversión % en el 2^o reactor</u>
5.	30 minutos	0.9	-
	60 "	1.45	-
	90 "	1.9	-
10.	120 "	2.15	-
	150 "	2.4	-
	180 "	2.55	-
	210 "	2.65	-
	240 "	2.80	-
15.	270 "	2.90	-
	300 "	3	6.3
	330 "	3.2	6.3
	360 "	3.2	6.3
	390 "	3.2	6.3
20.	420 "	3.2	6.3
	450 "	3.2	6.3
	480 "	3.2	6.3

25. De los valores anteriormente reseñados se desprende que en el segundo reactor el grado de polimerización era considerablemente mayor que la del primer reactor, pero en todo caso fijo de modo constante en 6,3%. -

La reducción en la conversión que se observa en comparación con la del precedente ejemplo era también de-

335369



bida a la presencia del fluidificante (cloruro de etilo) que permitía, no obstante, un mejor control de la reacción mediante una agitación continua de la masa de reacción. Luego, se sacaron muestras de polímero de cada uno de los

5. dos reactores y fueron luego tratados del modo previamente descrito. Se verá que, mientras que en el primer reactor se obtenían polímeros con un alto grado Gardner igual a 12 y monómeros aún capaces de polimerización a temperaturas superiores a los -40°C , las muestras tomadas del segundo reactor y tratadas como se ha descrito antes presentaban un grado Gardner igual a 1. Además, el monómero separado por evaporación ya no era capaz de polimerizarse, incluso cuando era llevado a altas temperaturas (50°C). - - - -

EJEMPLO 5

15. La polimerización fue llevada a cabo según el método continuo en dos reactores dispuestos en serie, ambos con una capacidad útil de 2 litros, y similares a los de los ejemplos anteriores. - - - - -

20. Se alimentaban las siguientes sustancias al primer reactor, previamente enfriado a -35°C : - - - - -

cloruro de vinilo monómero	16 g/minuto
hidroperóxido de cuméno	0,0104" "
trietilboro	0,0192" "
éter etílico	0,0139" "

25. de modo que se obtuviera en el primer reactor una relación molar $\text{CHP}/\text{BEt}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 0,35$. - - - - -

La alimentación se realizó de modo que se tenía



335369

17 D

una renovación completa del volumen contenido en el reactor después de los 120 minutos. - - - - -

5. Al mismo tiempo se alimentaba una cantidad adicional de hidroperóxido de cuméno igual a 0,0493 g/min al segundo reactor, añadiéndolo a la mezcla de reacción procedente del primer reactor, de modo que se obtuviera una relación molar $\text{CHP}/\text{BET}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (con respecto al $\text{BET}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ introducido en el primer reactor) igual a 2:1. - - - - -

10. A intervalos de 30 minutos se tomaron muestras de la mezcla polimerizada de los reactores, con el fin de establecer el grado de conversión. - - - - -

En la siguiente tabla VII se dan los valores de conversión para los dos reactores con respecto al tiempo de polimerización. - - - - -

15.

TABLA VII

<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión % en el 1er reactor</u>	<u>Conversión % en el 2º reactor</u>
30 minutos	1.5	-
60 "	2.3	-
20. 90 "	2.65	-
120 "	3.10	-
150 "	3.40	-
180 "	3.80	-
210 "	3.90	-
25. 240 "	4.15	8.5
270 "	4.20	8.5
300 "	4.20	8.5
330 "	4.20	8.5



335369

17

	360 minutos	4.20	8.5
	390 "	4.20	8.5
	420 "	4.20	8.5
	450 "	4.20	8.5
5.	480 "	4.20	8.5

De los valores que preceden se desprende que en el segundo reactor el grado de polimerización era considerablemente más alto que en el primer reactor, pero en todo caso quedó fijo constantemente a 8,5%. - - - - -

10. De ambos reactores se extrajeron muestras del polímero y se trataron del mismo modo que se han descrito antes, y se vió que, mientras que del primer reactor se obtenían polímeros con un grado Gardner igual a 12 y monómeros capaces de ser todavía polimerizados a temperaturas superiores a los -35°C , las muestras sacadas del segundo reactor y tratadas como antes se ha descrito presentaban un grado Gardner igual a 1. Además, el monómero separado por evaporación no era capaz, con todo, de polimerización incluso llevado a alta temperatura (50°C). - - - - -
- 15.

20. EJEMPLO 6

La polimerización se llevó a cabo según el método continuo en dos reactores dispuestos en serie, ambos con una capacidad útil de 2 litros, similares a los de los ejemplos precedentes. - - - - -

25. Se alimentaron continuamente las siguientes sustancias al primer reactor, previamente enfriado a -35°C .

335369



Cloruro de vinilo monómero	16 g/minuto
Hidroperóxido de butilo terciario (TBH)	0,00613 g/ "
Trietilboro	0,0192 " "
Eter etílico	0,0139 " "

5. de modo que se obtuviera en el primer reactor una relación molar $TBH/BET_3Et_2O = 0,35$. - - - - -

La alimentación se llevó a cabo de modo que se lograra una renovación completa del volumen contenido en el reactor después de 120 minutos. - - - - -

10. Al mismo tiempo se alimentaba de modo continuo una cantidad de hidroperóxido de butilo terciario igual a 0,02908 g/minuto, añadiéndolo a la mezcla de reacción procedente del primer reactor, de modo que se obtuviera una relación molar TBH/BET_3Et_2O (con respecto al BET_3 alimentado al primer reactor) igual a 2:1. - - - - -

15. Se tomaron muestras de la mezcla polimerizada a intervalos de 30 minutos de los dos reactores a fin de determinar el grado de conversión. - - - - -

20. En la siguiente tabla VIII se dan los valores de conversión de los dos reactores con referencia al tiempo de reacción. - - - - -

TABLA VIII

	<u>Tiempo de polimerización</u>	<u>Conversión % en el 1^{er} reactor</u>	<u>Conversión % en el 2^o reactor</u>
25.	30 minutos	1.4	-
	60 "	2.2	-
	90 "	2.55	-
	120 "	3.05	-

335369¹⁷



	150 minutos	3.30	-
	180 "	3.70	-
	210 "	3.85	-
	240 "	4.15	8.2
5.	270 "	4.15	8.2
	300 "	4.15	8.2
	330 "	4.15	8.2
	360 "	4.15	8.2
	390 "	4.15	8.2
10.	420 "	4.15	8.2
	450 "	4.15	8.2
	480 "	4.15	8.2

De los valores anteriormente registrados se desprende que en el segundo reactor el grado de polimerización resultó ser considerablemente más alto que el hallado en el primer reactor, pero a un régimen constantemente fijo de 8,2%. - - - - -

15.

De modo semejante a lo realizado en los ejemplos precedentes, se extrajeron muestras de polímero tanto del primero como del segundo reactor y se trataron del modo antes descrito. Se observó que, mientras que del primer reactor se obtenían polímeros con un grado Gardner igual a 12 y monómeros aún capaces de ser polimerizados a temperaturas superiores a los -35°C, las muestras sacadas del segundo reactor presentaban un grado Gardner igual a 1. Además, el monómero separado por evaporación ya no era capaz de ser polimerizado incluso llevado a temperaturas más altas (50°C). - - - - -

20.

25.

335369

17



5. Si bien la presente invención ha sido ilustrada con realizaciones específicas descritas con considerable riqueza de detalles, debe entenderse que han sido dadas con fines meramente ilustrativos y de ejemplo, y que la invención en sí no está necesariamente limitada en su alcance, por ellos, ya que pueden resultar evidentes formas alternativas de realización y técnicas de operación, para los expertos en la técnica según la descripción realizada. Por esta razón, puede preverse la introducción de modificaciones sin por ello salir del espíritu de la invención descrita en la presente memoria. - - - - -

10.

N O T A

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 preparar polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo, perfectamente blancos y particularmente adecuados para la producción de fibras de altas características, según un método que prevé: a) la polimerización por un método continuo de cloruro de vinilo solo o mezclado con cantidades inferiores de otros monómeros copolimerizables con él, empleando sistemas catalíticos basados en compuestos organometálicos de boro, operando eventualmente en presencia de sustancias fluidificantes, y b) el tratamiento por un método continuo de la masa de polimerización parcialmente convertida a una temperatura superior a la temperatura de polimerización, con una solu-

20.

25.

335369



5. ción acuosa alcalina, caracterizado porque dicha polimerización es llevada a cabo a baja temperatura, por debajo de los 0°C y preferiblemente a entre -20°C y -60°C en dos o más reactores, empleando dichos compuestos de boro del tipo R-O-O-R', en que R y R', iguales o diferentes entres sí, representan hidrógeno, un radical alquílico, arílico, cicloalquílico y aralquílico, siendo alimentados dichos compuestos tipo R-O-O-R' de modo continuo a los reactores, y estando presentes en distintas cantidades que aumentan del primer reactor al último. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto R-O-O-R' es un hidroperóxido orgánico escogido de entre la clase que comprende hidroperóxido de butilo terciario e hidroperóxido de cuméno, y que se usa en cantidades tales que se establece una relación molar R-O-O-R'/compuesto de boro que varía de 1,5 a 5 y que varía preferiblemente de 2 a 3 en el último reactor, y que oscila de 0,1 a 1 en todos los demás reactores, calculándose dicha relación molar en relación con la cantidad de compuesto de boro alimentada al primer reactor. - - - - -

20. 3.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS Y/O COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO". - - - - -

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

BARCELONA, 17 DIC. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carboner

Por Poder
Firmado: J. Carboner