



337093

Nº 337.093

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.

entidad italiana, domiciliada en Foro Do-
naparte 31, Milán, Italia, relativa a:

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

=====

Inventores: Carlo Nicora, Giancarlo Borsini,
Giovanni Confalonieri y Guidobaldo
Cevidalli.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº
Verb. 14332 de fecha 10 Febrero 1966.



337093

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización a baja temperatura de cloruro de vinilo utilizando como catalizador una mezcla que contenga, por lo me

5. nos, una sustancia que posea características reductoras junto con, por lo menos, una sustancia oxidante. - - - - -

Es sabido que, en la preparación de polímeros de cloruro de vinilo que tengan un alto grado de cristalinidad, es necesario llevar a cabo la polimerización a temperaturas muy

10. bajas, por lo general por debajo de los 0°C. - - - - -

También es sabido que los sistemas catalíticos Redox, que están constituidos por, por lo menos, una sustancia que tiene características reductoras y por, por lo menos, una sustancia oxidante, debido a la más baja energía de activación requerida para la producción de radicales iniciadores de cadena, permite el llevar a cabo polimerizaciones de monómeros de vinilo, entre los cuales se halla el cloruro de vinilo, a temperaturas relativamente bajas. De hecho se han

15. sugerido sistemas catalíticos Redox adecuados para llevar a cabo la polimerización del cloruro de vinilo a temperaturas inferiores a los +20°C. No obstante, si se opera de acuerdo con estos procedimientos, la velocidad de polimerización a las temperaturas necesarias para obtener productos altamen

20.

337093



te cristalinos es tan lenta que dichos procedimientos no pueden emplearse desde un punto de vista industrial. - - - - -

5. Por lo tanto, el propósito de esta invención es un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo dotados de un alto grado de cristalinidad mediante la polimerización de cloruro de vinilo empleando un sistema catalítico particularmente activo a bajas temperaturas. - - - - -

10. Este y aún otros propósitos se logran por medio del procedimiento descrito en la presente invención, según la cual se obtienen polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo que tienen un alto grado de cristalinidad, por polimerización a bajas temperaturas de cloruro de vinilo, solo o con pequeñas cantidades de otros monómeros copolimerizables con él, empleando un nuevo sistema catalítico constituido por una mezcla de dos o más compuestos que comprende, por lo menos, una sustancia oxidante y, por lo menos, una sustancia reductora.

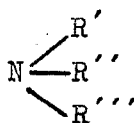
20. En efecto, se ha descubierto, de modo sorprendente, que pueden obtenerse polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo que tienen un alto grado de cristalinidad, según la presente invención, polimerizando el cloruro de vinilo, solo o con cantidades menores de otros monómeros, operando a una temperatura inferior a los 0°C, y preferiblemente inferior a los -20°C, usando un sistema catalítico constituido por, por lo menos: - - - - -

a) un compuesto coordinador de un derivado organometálico del boro, tal como BR₃, en donde R representa un radi-



337093

- cal alquilo con una cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 6, y preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono, un radical cicloalifático que contiene hasta 8 átomos de carbono, o un radical arilo o arilalquilo, tal como bencilo o semejantes, con compuestos que contienen, por lo menos, un átomo de nitrógeno, que tengan la fórmula general: - - - -



10. en la que R' y R'', iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene una cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R''' representa un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con una cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical arilo (preferiblemente un radical fenilo), un radical aralquilo y semejantes; o con compuestos que contienen un átomo de nitrógeno perteneciente a un grupo heterocíclico; - - -

b) un compuesto de cerio tetravalente.

20. Es sabido que los compuestos coordinadores de boro trialquilo con los compuestos que contienen nitrógeno, como se han descrito antes, están en general dotados de una estabilidad particularmente alta; constituyen una clase de compuestos químicamente bien definidos, en especial cuando el derivado de boro y el compuesto que contiene nitrógeno están presentes en la relación molar 1:1. - - - - -

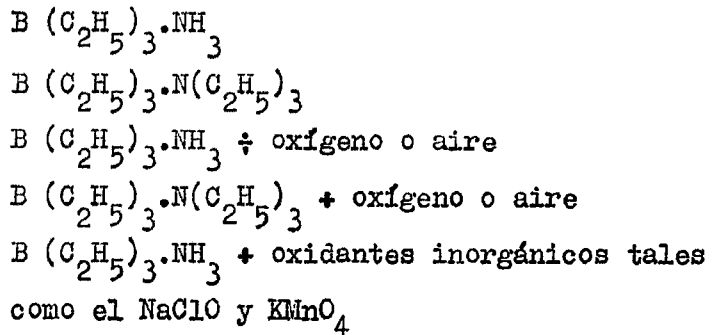
Además, no son autoinflamables como el boro trialquílo



337093

del que se derivan. En consecuencia, los sistemas catalíti-
 cos, según la presente invención, además de la ventaja de
 ser manipulados sin ningún peligro de autoignición, están ca-
 racterizados por una alta actividad incluso a temperaturas
 5. muy bajas. - - - - -

En realidad, se ha encontrado de modo sorprendente, que
 esta clase de sistemas catalíticos es todavía particularmen-
 te activa a temperaturas a las que muchos sistemas catalíti-
 cos basados en compuestos de boro coordinadores con sustan-
 10. cias que contienen nitrógeno, tales como, por ejemplo



son completamente inactivos o dan origen a una velocidad de
 polimerización industrialmente inaceptable o, en último ex-
 tremo, conducen a materiales poliméricos dotados de caracte-
 rísticas por las cuales estos polímeros no pueden emplearse
 industrialmente. - - - - -

Los compuestos organometálicos de boro que pueden usar-
 se como componentes del sistema catalítico, según la presen-
 te invención, pueden elegirse de entre una amplia gama de
 compuestos. - - - - -

Particularmente adecuados para la presente invención

337093



han demostrado ser, entre otros, el boro trimetílico, trietílico, trinormalpropílico, triisopropílico, trinormalbutílico, trisobutílico, trinormalhexílico, triciclohexílico, dimetilciclohexílico, trifenílico, tribencílico y semejantes. - - - - -

5.

Los compuestos que contienen, por lo menos, un átomo de hidrógeno que, según la presente invención, pueden usarse como agentes complexantes para los compuestos de boro, pueden elegirse de entre una amplia gama de sustancias que con tengán nitrógeno. - - - - -

10.

Particularmente adecuados para la presente invención han demostrado ser el amoníaco, las aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias, y los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno. Estos compuestos coordinadores pueden usarse solos o en mezclas mutuas. - - - - -

15.

Una clase preferida de estas últimas sustancias incluye, entre otras, amoníaco, dimetil y dietilamina, monometil y mo noetilamina, trimetil y trietilamina, piridina y derivados alquílo de las mismas. - - - - -

20.

Los derivados de cerio tetravalente que pueden usarse, según la presente invención, se eligen de entre una amplia gama de compuestos. Las sales de cerio tetravalente y las sales dobles de cerio tetravalente y de amonio de ácidos in orgánicos fuertes han resultado ser los preferidos. - - - - -

25.

Se alcanzan resultados particularmente apreciables empleando nitrato cérico, sulfato cérico, nitrato amónico de



337093

cerio, sulfato amónico de cerio, pirofosfato amónico de cerio, perclorato cérico y semejantes. - - - - -

Estos compuestos pueden emplearse solos o en mezclas mutuas. - - - - -

5. A fin de lograr los mejores resultados con estos sistemas catalíticos se prefiere a veces, pero no necesariamente, operar en presencia de sustancias capaces de modificar el pH de los medios de reacción, que tienen un carácter básico o ácido, según el tipo del sistema catalítico usado. - - -

10. Por ejemplo, cuando se usa un sistema catalítico $B(C_2H_5)_3 \cdot NH_3 - Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ se prefiere trabajar en presencia de sustancias básicas tales como amoníaco, hidróxido amónico, aminas alifáticas, hidróxido sódico, hidróxido potásico y otros compuestos similares. Por el contrario, cuando se utiliza un sistema catalítico $B(C_2H_5)_3 \cdot NH_3 - Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ se prefiere operar en presencia de sustancias ácidas tales como ácido sulfúrico y semejantes. La relación molar entre dichas sustancias capaz de modificar el pH y la sal de cerio puede variar entre 0 y 100, pero preferiblemente entre 0 y 10. - - - - -

20. El procedimiento de polimerización, según esta invención, es usado provechosamente para la preparación de homopolímeros de cloruro de vinilo, así como para la preparación de copolímeros de cloruro de vinilo que contienen, por lo menos, 75% en peso de cloruro de vinilo químicamente combinado. - - - - -

25.



337093

5. El procedimiento según esta invención, debido a la actividad particularmente alta de los sistemas catalíticos empleados, puede llevarse a cabo de modo ventajoso, ya con rendimientos industriales, en la gama de temperaturas de entre -100 y 0°C, aún cuando pueden ser usadas temperaturas más altas o más bajas. - - - - -

10. El procedimiento de polimerización según esta invención, se lleva a cabo en presencia de un solvente capaz de mante-ner en solución las especies activas del sistema catalítico, es decir el compuesto coordinador del derivado de boro y el compuesto de cerio tetravalente. - - - - -

15. Particularmente adecuados para estos efectos, han resul-tado ser los alcoholes alifáticos, cetonas, éteres cíclicos, aminas simples o substituídas, nitrilos y mezclas de los ci-tados compuestos con agua en las relaciones compatibles con la temperatura y con su miscibilidad con el monómero o con mezclas de monómeros. - - - - -

20. El procedimiento de polimerización, según la presente invención, se lleva a cabo, en general, utilizando un siste-ma catalítico constituído por el compuesto coordinador del derivado de boro y del compuesto de cerio tetravalente en cantidades que varían relativamente entre 0,0001 y 0,5 y, preferiblemente, entre 0,001 y 0,05 partes en peso (expresa-do como boro metálico) y entre 0,001 y 1 y, preferiblemente, 25. entre 0,01 y 0,4 partes en peso (expresado como cerio metá-lico) con respecto a 100 partes en peso de cloruro de vini-lo o de mezclas de monómeros que contienen cloruro de vini-



337093

10. -----

Según una forma preferida de realización de la presente invención, el cloruro de vinilo perfectamente anhidro se añade al sistema catalítico teniendo cuidado de añadir por separado los dos componentes, es decir el compuesto coordinador del derivado organometálico de boro y el derivado de cerio tetravalente, disuelto este último en un solvente adecuado, que es con preferencia metanol. -----

La mezcla homogénea así obtenida, se mantiene bajo agitación constante a la temperatura de polimerización, en general inferior a los 0°C y, preferiblemente, por debajo de los -15°C durante un determinado período de tiempo. En este punto, a fin de evitar una postpolimerización indeseable que daría lugar a un polímero que presentaría características indeseables, la polimerización se detiene utilizando un agente de detención hidroperoxídico como por ejemplo H₂O₂, hidropéroxido de cuméno e hidropéroxido de butilo terciario. El polímero así obtenido se filtra, se lava con ácido nítrico diluído y luego con alcohol metílico hasta neutralizarlo, y se seca al vacío a temperaturas de unos 50°C. Los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo así preparados presentan un alto grado de cristalinidad, con índices sindiotácticos que varían entre 2 y 2,8 (naturalmente en relación con la temperatura de polimerización). -----

Además dichos productos están caracterizados por pesos moleculares que varían, según las condiciones de polimerización, de 20.000 a 200.000. -----

337093



Estas propiedades hacen que estos polímeros sean perfectamente adecuados para ser usados en el campo de las fibras y películas así como en el de recipientes, para tubos y otros manufacturados resistentes al agua hirviente y a los solventes clorurados y, en general, a todas aquellas sustancias que por lo común hincharían el cloruro de polivinilo obtenido por los métodos corrientes, es decir mediante los procedimientos de polimerización a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. - - - - -

5. Se dan los siguientes ejemplos a fin de mejor ilustrar el concepto inventivo de la presente invención. - - - - -

EJEMPLO 1

10. En un frasco de 1 litro, dotado de un agitador y de un termómetro, el aire fué cuidadosamente sustituido por nitrógeno por medio de varios lavados. - - - - -

15. A continuación se introdujeron 420 g de cloruro de vinilo y 1,79 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ disueltos en 64 g de metanol. - - - - -

20. La temperatura del frasco se mantuvo estrictamente constante a -40°C . - - - - -

También se introdujeron 0,36 g del compuesto coordinador $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$ que contenía disuelto en él 0,02 g de NH_3 libre; la mezcla de reacción así obtenida se mantuvo durante dos horas a -40°C bajo agitación suficiente. - - - - -

337093



En este punto se detuvo la polimerización mediante la adición de 5 cc de HNO₃ diluido en 15 cc de CH₃OH, e inmediatamente después con la de 2 cc de H₂O₂ al 35% disuelto en 10 cc de CH₃OH. - - - - -

5. Luego la mezcla de reacción se filtró, el filtrado se lavó con metanol acidulado y luego con agua. - - - - -

El polímero fué secado y pesó 21,4 g, siendo la conversión de 5,1%. - - - - -

10. Además, el polímero así obtenido estaba caracterizado por una viscosidad intrínseca en ciclohexanona a 25°C de 1,37, por un peso molecular de 75.000 y por un índice sindio-táctico igual a 2,4. - - - - -

EJEMPLO 2

15. Se hicieron varios lavados con nitrógeno en un frasco de cristal, sustituyendo cuidadosamente el aire por nitrógeno, luego se condensaron 10 g de cloruro de vinilo a -78°C.-

20. A continuación se introdujeron 1,3 g de una solución en metanol de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ que contenía 0,038 g de sal, y a continuación 0,016 g de B(C₂H₅)₃.NH₃ que contenía el 6% en peso de NH₃ libre. - - - - -

El frasco fué luego cerrado a la llama, llevado a -40°C, y mantenido en agitación durante 4 horas. - - - - -

La polimerización fué detenida sumergiendo el frasco en aire líquido. - - - - -

337093

1 + AB



La mezcla de reacción fué filtrada y el filtrado se lavó con metanol acidulado y que contenía 2% de H_2O_2 ; el polímero así obtenido, secado, pesó, 0,9 g, es decir una conversión del 9%. - - - - -

5. Además, el polímero así obtenido estaba caracterizado por un peso molecular de 105.000 y por un índice sindiotáctico igual a 2,4. - - - - -

10. Una prueba similar realizada sin la introducción de sal de cerio pero operando en presencia de oxígeno que actuaba como oxidante en lugar del trietilboro, no se obtuvieron trazas de polímero después de 7 horas de polimerización a $-40^{\circ}C$.

EJEMPLO 3

15. En un frasco de 250 cc dotado de agitador y termómetro se cargaron 100 g de cloruro de vinilo a $-70^{\circ}C$. A continuación se introdujo una solución de 0,37 g de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y de 3,18 g de ácido sulfúrico en 25 g de metanol, previamente enfriado a $-40^{\circ}C$ y luego se cargaron 97 mg de $E(C_2H_5)_3NH_3$. -

20. La masa se agitó durante 2 horas a $-40^{\circ}C$, después de lo cual se paró la polimerización por adición de un exceso de solución de H_2O_2 en metanol. - - - - -

La mezcla de polimerización fué luego filtrada, y el precipitado se lavó con metanol acidulado con ácido sulfúrico, y luego se secó. - - - - -

25. El polímero así obtenido pesó 5,54 g con una conversión de 5,54%. - - - - -

En un ensayo llevado a cabo según el mismo procedimiento pero sustituyendo la sal de cerio por una cantidad equimo-

337093



lecular de hidroperóxido de cumeno se obtuvo una conversión de 0,1% dentro del mismo tiempo de reacción. - - - - -

EJEMPLO 4

5. En un frasco de cristal Pyrex, después de haber sustituido el aire por nitrógeno, se cargaron, a -78°C y bajo nitrógeno, 1,5 g de CH_3OH , 0,04 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ y 10 g de cloruro de vinilo en el que se habían disuelto previamente 0,015 cc del compuesto de adición $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. - - -

10. El frasco fué llevado a -40°C y se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Al final del ensayo, el polímero obtenido fué separado de la masa de polimerización mediante filtración, y se lavó con metanol acidulado con ácido sulfúrico. - - - - -

15. Una vez secado, se obtuvieron 0,61 g de polímero correspondientes a una conversión de 6,1%. - - - - -

20. En un ensayo perfectamente similar en que la sal de cerio había sido sustituida por una cantidad equimolecular de hidroperóxido de cumeno, después de 2 horas de polimerización a -40°C , se obtuvieron 0,026 g de polímero con una conversión de 0,26%. - - - - -

EJEMPLO 5

En un frasco de 2 litros, después de haber sustituido completamente el aire por nitrógeno exento de oxígeno, se condensaron 1000 g de cloruro de vinilo a -40°C . - - - - -



337093

Se cargó luego una solución de 4,2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ y de 0,15 g de NaOH en 150 g de CH_3OH previamente enfriada a -40°C . - - - - -

5. La polimerización comenzó al añadir 0,9 g de $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$. - - - - -

La mezcla se mantuvo bajo agitación durante una hora a -40°C , después de lo cual se detuvo la reacción añadiendo ácido nítrico y luego peróxido de hidrógeno, ambos disueltos en metanol. - - - - -

10. La masa de reacción fué filtrada, el precipitado lavado y secado, después de lo cual se obtuvieron 23 g de polímero con una conversión de 2,3%. - - - - -

EJEMPLO 6

15. En un frasco de 250 cc, después de un cuidadoso lavado con nitrógeno, se cargaron 106 g de monómero de cloruro de vinilo a -40°C . - - - - -

Luego se introdujo una solución de 15 g de metanol que contenía 0,44 de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ y 0,03 g de NaOH. - - - - -

20. La polimerización a -40°C empezó al añadir 0,13 g del compuesto coordinador $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -piridina. - - - - -

Después de 2 horas de polimerización, la reacción fué detenida añadiendo metanol acidulado con HNO_3 y tratando a continuación la mezcla de reacción con una solución en metanol de peróxido de hidrógeno. - - - - -

337093



La mezcla de reacción fué filtrada y lavada con metanol. El producto secado pesó 3,4 g con una conversión de 3,2%. - - - - -

EJEMPLO 7

5. Después de cuidadosos lavados con nitrógeno, se cargaron, en un frasco de 500 cc, 200 g de cloruro de vinilo a -40°C y 30 g de CH₃OH que contenía disuelto en el mismo 0,84 g de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. - - - - -

10. La polimerización comenzó al añadir 0,18 g del compuesto coordinador B(C₂H₅)₃.NH₃. - - - - -

15. Después de una hora a -40°C la polimerización fué detenida añadiendo un exceso de solución en metanol de HNO₃ y luego una solución de 0,5 cc de H₂O₂ a 35% en 10 cc de metanol. La mezcla de reacción fué filtrada, y el filtrado lavado con metanol acidulado y luego secado. - - - - -

El producto así obtenido pesó 4,4 g con una conversión del 2,2%. - - - - -

EJEMPLO 8

20. En un autoclave de acero inoxidable dotado de un agitador y termómetro, el aire fué cuidadosamente sustituido por nitrógeno por medio de varios lavados con nitrógeno. - - - - -

A -78°C fueron introducidos, por orden, 1500 g de cloruro de vinilo y 225 g de CH₃OH que contenía disuelto en el mismo 6 g de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. - - - - -

337093



La mezcla fué luego llevada a -40°C . La polimerización comenzó al ser añadidos 2,25 cc del compuesto coordinador $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. - - - - -

5. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante un período de 5 horas, siempre a -40°C . - - - - -

Al final del ensayo se separó el polímero de la masa de polimerización por filtración con metanol acidulado con ácido sulfúrico. - - - - -

10. Después de secado, se obtuvieron 210 g de polímero correspondientes a una conversión del 14%. - - - - -

15. En un ensayo perfectamente similar en que la sal de cerio había sido substituída por una cantidad equimolecular de hidroperóxido de cumeno, después de 5 horas de polimerización a -40°C , se obtuvieron 4,5 g de polímero con una conversión de 0,3%. - - - - -

EJEMPLO 9

En un frasco de 250 cc se eliminó cuidadosamente el aire sustituyéndolo por nitrógeno, y luego, después de enfriar a -78°C , se cargaron 100 g de cloruro de vinilo. -

20. A continuación se introdujeron 10 g de solución en metanol que contenía 0,32 g de $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$. - - - - -

La mezcla fué llevada a -40°C y luego se añadieron 0,13 g del compuesto de adición $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{NH}_3$ y la mezcla fué mantenida en agitación durante 3 horas. - - - - -

337093



La polimerización se detuvo por tratamiento con una solución acidulada de H₂O₂ en CH₃OH. - - - - -

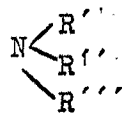
La mezcla de reacción fué filtrada; el filtrado, lavado como se ha indicado antes, y el polímero así obtenido pesó 8 g. con una conversión igual al 8%. - - - - -

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

- 10. 1.- Procedimiento para preparar polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo, que tengan un alto grado de cristalinidad, caracterizado porque el cloruro de vinilo, solo o mezclado con cantidades menores de otros monómeros copolimerizables con él, es polimerizado a baja temperatura, y,
- 15. preferiblemente, a una temperatura que varía de -100°C a 0°C, usando un sistema catalítico constituido por, por lo menos: a) un compuesto coordinador de un derivado organometálico de boro tipo BR₃ en el que R representa un radical alquilo con una cadena lineal o ramificada que contiene de
- 20. 1 a 6, y, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono; un radical cicloalifático que contiene hasta 8 átomos de carbono, o un radical arilo o arilalquilo, como por ejemplo el bencilo o semejantes, con compuestos que contienen, por lo menos, un átomo de nitrógeno que tengan la fórmula general:



337093



en la que R' y R'', que pueden ser iguales o distintos entre sí, representan, respectivamente, un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo con una cadena lineal o ramificada, que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y R''' representa

- 5. un átomo de hidrógeno, un radical de un hidrocarburo alifático con una cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical arilo, preferiblemente un radical fenilo, un radical aralquilo y semejantes; o con compuestos que contienen un átomo de nitrógeno perteneciente a
- 10. un grupo heterocíclico; b) un compuesto de cerio tetravalente. - - - - -

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas mezclas de monómeros basadas en cloruro de vinilo contienen por lo menos 75% en peso de dicho cloruro de vinilo. - - - - -
- 15.

- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho componente a) del sistema catalítico está constituido por un compuesto coordinador de un boro alquílico tal como BR₃, en el que R representa un radical alquilo con una cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con un compuesto que contiene nitrógeno, seleccionado de entre el grupo formado por amoníaco, aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias, y compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, tales como la piridina y derivados alquílicos de la misma. -
- 20.
- 25.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho componente b) del sistema catalítico está constituido por una sal de cerio tetravalente

337093



o por una sal doble de cerio tetravalente y de amonio de un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido pirofosfórico, ácido perclórico y semejantes, como por ejemplo nitrato de cerio, sulfato de cerio, sulfato amónico de cerio, nitrato amónico de cerio, pirofosfato amónico de cerio, perclorato de cerio y semejantes. - - - -

5.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos componentes a) y b) del sistema catalítico se usan en cantidades que varían, respectivamente, entre 0,0001 y 0,5 partes en peso, y , preferiblemente, entre 0,001 y 0,05 partes en peso (expresado como boro metálico) y entre 0,001 y 1 y, preferiblemente, entre 0,01 y 0,4 partes en peso (expresado como cerio metálico), con respecto a 100 partes en peso de cloruro de vinilo y de mezclas de monómeros que contienen cloruro de vinilo. - - - - -

10.

15.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización es detenida a baja temperatura por medio de la adición de compuestos peróxidos tales como H₂O₂ y compuestos hidroperóxidicos orgánicos, usándose dichos compuestos en solución acidulada.-

20.

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

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas foliadas

25.

337093



y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 9 FEB. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL