



374566

CAS G.58

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 345.794 POR PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN EN MASA; A BAJA TEMPERATURA, DE CLORURO DE VINILO"; a favor de la firma italiana CHATILLON Societá Anonima Italiana per le Fibre Tessili Artificiale S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización en masa a temperatura baja de cloruro de vinilo y representa una mejora del invento anterior reivindicado por la peticionaria en la patente española nº 345.794, depositada el 23 de Septiembre de 1967.

10. En dicha patente principal española, la peticionaria ha descrito un procedimiento para polimerizar en masa y a temperatura bajo cloruro de vinilo con el uso de un sistema catalítico constituido por un hidroperóxido orgánico, un anhídrido sulfuroso y un alcoholato de un metal del



= 2 =

grupo primero o segundo del Sistema Periódico o de aluminio, en el cual la proporción molar $(R-O)^{-}/SO_2$ (donde R = radical alquílico de cadena lineal o ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono) no excede de 2.

5. La peticionaria ha encontrado ahora que se logra una variante particularmente ventajosa para obtener polímeros más blancos y más estables al calor, cuando la polimerización en masa y a baja temperatura del cloruro de vinilo es conducida en presencia de un sistema catalítico constituido por un hidroperóxido orgánico, anhídrido sulfúrico y de a lo menos un alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico, en el que la relación molar alcoholato/ SO_2 es de a lo menos 2.

10. Debe considerarse verdaderamente sorprendente que, mientras que para los alcoholatos de un metal del grupo segundo del Sistema Periódico las cantidades (expresadas como gramo-equivalentes por gramos-mol de SO_2) de 2 o más inducen la inhibición de la polimerización en masa a temperatura baja del cloruro de polivinilo, en el caso de un alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico las cantidades de 2 o superiores a 2, por el contrario, no solamente no afectan a la rapidez de polimerización, que en todo caso se mantiene bastante alta, sino que mejoran considerablemente las propiedades fisicoquímicas y especialmente el color y la sensibilidad al calor del cloruro de
- 15.
- 20.
- 25.



polivinilo.

- La peticionaria ha comprobado además experimentalmente que al aumentar la concentración del alcoholato de un metal del primer grupo del Sistema Periódico, partiendo de cantidades de dos moles de alcoholato por mol de SO_2 ,
5. las propiedades fisicoquímicas del polímero mejoran constantemente, sobre todo en el aspecto de la blancura y la estabilidad al calor, mientras que la rapidez de polimerización no experimenta ninguna variación apreciable.
10. En la Tabla I que sigue se exponen la conversión, la viscosidad intrínseca, el color y la estabilidad al calor del cloruro de polivinilo obtenido por la polimerización continua en masa, a -30°C , de cloruro de vinilo, según el procedimiento de este invento y empleando diversas relaciones molares de metilato sódico/ SO_2 .
15. El color original se expresa como índice de pureza (IP) y como brillo (B), mientras que la estabilidad al calor se expresa como la velocidad de deshidrocloración a 180°C (ΔHCl), en milimoles de HCl/g.h. , y como variación del índice de pureza (ΔIP) y del brillo (ΔB) cuando
20. se calienta el polímero a 110°C por una hora en una estufa de tiro de aire forzado.
- Las condiciones de polimerización son las siguientes:



Concentración del hidroperóxido de cumeno : 0,1% en peso respecto al cloruro de vinilo;

relación molar de SO₂/hidroperóxido de cumeno : 2; y

5. tiempo de contacto de los reactivos entre si : 90 minutos.

El metilato sódico se alimenta por medio de dos soluciones metanólicas, una de ellas constituida por SO₂ y una cantidad de metilato sódico equimolar respecto al SO₂, mientras la otra contiene el resto del metilato.

TABLA I

Relación molar del metilato sódico a SO ₂	Conversión	Propiedades del polímero					
		Viscosidad intrínseca en dl/g	Color original		Estabilidad al color		
			IP	B	Δ IP	Δ B	Δ HCl
1	9,0	1,32	99,2	94,5	2,0	10,1	0,08
1,5	9,8	1,35	99,3	94,7	1,9	9,8	0,065
2	10,1	1,36	99,5	95,0	1,5	8,2	0,040
3	11	1,31	99,4	95,2	1,5	7,9	0,038
5	11	1,32	99,5	95,3	1,6	7,6	0,039
7	11,1	1,35	99,6	95,2	1,7	7,4	0,038



= 5 =

Como puede observarse, el color y la estabilidad térmica del cloruro de polivinilo aumentan a medida que aumenta la relación molar del alcoholato/SO₂ y se vuelven particularmente ventajosos para obtener fibras cuando esta relación molar es de 2 a lo menos. Como puede verse además por la Tabla I, para valores de la relación molar alcoholato/SO₂ superiores a 5 no se observa ninguna otra mejora apreciable de las propiedades fisicoquímicas del polímero, mientras que por otra parte surgen problemas en la purificación del polímero. Por este motivo, en la práctica se prefiere usar cantidades tales de alcoholatos que resulte una relación molar de alcoholato/SO₂ no superior a 5.

Entre los alcoholatos de metales del primer grupo del Sistema Periódico, los que tienen un número de átomos de carbono comprendidos entre 1 y 3 son los preferidos por motivos de solubilidad. Los alcoholatos obtenidos por la reacción directa de alcohol y metal son particularmente preferidos por motivos de economía y facilidad de preparación, y entre ellos deben preferirse el metilato y el etilato sódicos o potásicos.

Los alcoholatos pueden añadirse al medio de reacción tales como son o, mejor aún, disueltos en un disolvente orgánico no reactivo. Los mejores disolventes para los alcoholatos son los alcoholes alifáticos con 1 a 5 átomos de carbono, y entre éstos deben preferirse el alcohol



metílico y el etílico.

En la práctica, se prefiere alimentar la cantidad de alcoholato prevista para la formulación por medio de dos soluciones alcohólicas separadas, de las cuales una contiene la cantidad de SO_2 prevista para la formulación y una cantidad equimolar de alcoholato mientras la otra contiene el resto del alcoholato.

5.

Los disolventes orgánicos deben ser de preferencia anhidros, para evitar la hidrólisis de los alcoholatos.

10.

Como ya se ha indicado en la patente principal, por hidroperóxido orgánico se significa todos los componentes orgánicos de la fórmula general R-O-O-H (donde R puede ser un radical alquílico lineal o ramificado, un radical cicloalquílico, un radical arílico o un radical aril-alquílico).

15.

Entre todos los compuestos de la fórmula general R-O-O-H citada antes, deben preferirse en la práctica el hidroperóxido de cumeno y el hidroperóxido de butilo terciario.

20.

La concentración del hidroperóxido orgánico no es crítica y en general puede variar entre 0,01 y 3% en peso respecto a los monómeros, pero se prefieren concentraciones del hidroperóxido que no excedan de 0,4%.

25.

El hidroperóxido orgánico puede alimentarse al medio de reacción tal como es o en solución en un disolvente



apropiado, como alcohol metílico, etílico, propílico, etc.

La concentración del anhídrido sulfuroso no es crítica, pero en la práctica se prefiere mantenerla por debajo de 3% en peso respecto a los monómeros.

5. Pueden usarse también concentraciones de anhídrido sulfuroso superiores al 3%, aunque no son aconsejables en la práctica, por cuanto no aportan ningún aumento apreciable de la rapidez de polimerización, sino tan solo mayor consumo.

10. En la práctica, la concentración de anhídrido sulfuroso está de preferencia comprendida entre 0,01% y 2% en peso y la relación molar de anhídrido sulfuroso/hidroperóxido orgánico está comprendida entre 1:15 y 15:1, pero preferentemente entre 0,5 y 10:1.

15. Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización en masa y a temperatura baja de cloruro de polivinilo. Por "temperatura baja" se significa una temperatura inferior a 0°C y, más particularmente, una temperatura comprendida entre -10°C y -70°C. Esta temperatura de la mezcla reaccional se regula por medios convencionales, como, por ejemplo, sumergiendo el reactor en un baño criostático o haciendo circular en torno a las paredes del reactor o por serpentines refrigeradores situados dentro de él un fluido refrigerante.

20. Por "polimerización en masa", tal como aquí se usa, se significa no solamente la polimerización efectuada

- 25.



- por el sistema catalítico en el monómero sin diluir, sino también la polimerización efectuada en presencia de cantidades menores de compuestos orgánicos no reaccionantes, líquidos a la temperatura de polimerización y que ejercen acción fluidificante sobre la masa de polimerización, para volverla más agitable y para facilitar el cambio térmico en todo el recipiente de polimerización.
- 5.

- En calidad de reactivos fluidificantes pueden usarse las substancias siguientes: hidrocarburos alifáticos, aril-hidrocarburos, cicloalquil-hidrocarburos, hidrocarburos halogenados saturados, etc.
- 10.

- A la masa de polimerización pueden añadirse en pequeñas cantidades (por ejemplo, de 50 a 1000 ppm respecto al monómero) alquilmercaptanos, para regular o controlar el peso molecular del polímero.
- 15.

- Se ha observado que los alquil-mercaptanos, además de actuar como reguladores de la cadena, actúan también como fluidificantes de la masa de polimerización. Entre los alquil-mercaptanos se prefieren los de 1 a 15 átomos de carbono, pero los mejores resultados se logran con los de 4 a 8 átomos de carbono.
- 20.

Es aconsejable efectuar la polimerización en ausencia de oxígeno, el cual ejerce efecto inhibitor sobre la polimerización.

25. En general, para este fin se usan gases inertes



apropiados (como el nitrógeno) que expulsan del reactor de polimerización el aire.

La polimerización en masa puede realizarse en la práctica de manera continua, semicontinua o por partidas:

5. La polimerización en masa puede rebajarse al nivel deseado, es decir, al grado que se desee de conversión de monómero y al peso molecular deseado, tratando la masa de reacción con una solución acuosa o alcohólica de una sal de hidroxilamina preferentemente sulfato o clorhidrato de hidroxilamina. En el caso de un sistema de polimerización
10. continua, la solución de la sal de hidroxilamina puede añadirse, o bien en el tubo de rebosamiento de la salida del reactor, o bien en un depósito consecutivo que contenga agua calentada a 50°C, en el que al mismo tiempo que se realiza la
15. inhibición se separa del polímero, por evaporación, el monómero que no ha reaccionado.

- Se entiende que los sistemas catalíticos utilizados en el procedimiento objeto de este invento pueden aplicarse también con ventaja a la preparación de copolímeros
20. de cloruro de vinilo que contengan hasta el 50% en peso de otro monómero, a lo menos, saturado etilénicamente y copolimerizable con el cloruro de vinilo. La única diferencia respecto al procedimiento que se ha descrito antes consiste en que los monómeros de partida son una mezcla
25. de cloruro de vinilo y uno o más monómeros insaturados etilénicamente y copolimerizables.



Con la expresión "monómeros insaturados etilénicamente" se significan compuestos orgánicos que contienen el grupo C=C. Ejemplos de estos compuestos son: los compuestos vinílicos o vinilidénicos (como el fluoruro o cloruro de

5. vinilideno o el fluoruro de vinilo), los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contengan de 2 a 18 átomos de carbono (como, por ejemplo, los ésteres vinílicos del ácido acético, del ácido propiónico, etc.), monómeros del tipo acrílico (como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus derivados, como el acrilonitrilo), acrilatos y metacrilatos de alcoholes alifáticos que contengan de 1 a 12 átomos de carbono, etc.

15. Para ilustrar mejor la idea de este invento y demostrar su realización, se exponen a continuación algunos ejemplos.

EJEMPLO Nº 1

En un reactor de polimerización de vidrio y de 2 litros de capacidad, provisto de agitador, sistema de refrigeración y termómetro, se alimentaron continuamente:

20. - cloruro de vinilo,
- un hidroperóxido orgánico,
- una solución metanólica que contenía la cantidad precisa para la formulación de anhídrido sulfuroso y una cantidad



equimolar de un alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico y

- una solución metanólica que contenía la cantidad restante de alcoholato.

5. El reactor de polimerización se mantuvo a -30°C por medio de un baño regulado termostáticamente. La suspensión del polímero así obtenido se descargó por un tubo de rebosamiento a una solución alcohólica, a 50°C , de clorhidrato de hidroxilamina, mantenida a pH de 6 aproximadamente por adición de bicarbonato sódico. Luego se separó el polímero por centrifugación, se le lavó con metanol y con éter etílico y por último se le secó.

10.

En la Tabla II que sigue se exponen:

- 1) La velocidad de alimentación del cloruro de vinilo, en g/hora.
- 2) La velocidad de alimentación del hidroperóxido orgánico, en g/hora.
- 3) La velocidad de alimentación del anhídrido sulfuroso, en g/hora.
- 4) El tipo y la velocidad de alimentación del alcoholato, en g/hora.
- 5) La viscosidad intrínseca (η) del polímero obtenido, determinada en ciclohexanona a 30°C y expresada en dl/g.
- 6) La conversión expresada en porcentaje respecto a los monómeros.

15.

20.

25.



- 7) El color original del polímero, determinado por medio de un espectrofotómetro integrador de la General Electric, según el sistema C.I.E. de representación y medición del color.
5. Según este sistema, el color se expresa en términos del índice de pureza (IP) y brillo (B), referidos a una iluminación patrón.
- 8) La estabilidad térmica o sensibilidad al calor expresada por la variación del índice de pureza (Δ IP) y por la variación del brillo (Δ B) del polímero después de calentamiento en estufa con tiro de aire forzado, por una hora, a 110°C.
10. 9) El índice de sindiotacticidad (IS) determinado a base de la relación entre las absorciones de las bandas infrarrojas D 635 cm^{-1} y D 693 cm^{-1} , según describen Fordham, Burleigh y Sturn, en Journal of Polymer Science, vol. XLI, páginas 73-82, 1959.
15. 10) La deshidrocloración (Δ HCl) a 180°C, determinada según W.C. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 267 (1967), y expresada en milimoles de HCl/g/hora.
- 20.



= 14 =

= 13 =

TABLA II

Cloruro de vinilo en g/hora	Hidroperóxido Orgánico		SO ₂ en g/hora	Alcoholato		Relación molar de alcoholato/SO ₂	Viscosidad intrínseca (η)	Conser- vación en %	Color ori- ginal		Sensibilidad térmica ΔIP Δ B	IS	ΔHCl	
	Tipo	g/hora		Tipo	alimen- tado en solución metanó- lica con SO ₂ en g/hora				alimen- tado en solución metanó- lica en g/hora	IP				B
1000	Hidroperóxi- do de cumeno	0,5	0,42	CH ₃ -O-Na	0,35	2	1,64	8,9	99,5	95,4	1,8	7,8	2,15	0,04
1330	"	1,33	1,12	CH ₃ -O-Na	0,95	2,5	1,31	11	99,4	95,3	1,5	7,6	2,10	0,038
1000	Hidroperóxi- do de butilo terciario	0,3	0,84	CH ₃ -CH ₂ -O-Na	0,9	3	1,45	10,8	99,3	95,6	1,5	7,5	2,15	0,035
1000	"	0,3	0,84	CH ₃ -O-K	0,93	3	1,35	11,5	99,6	95,2	1,7	7,9	2,15	0,039

5.

10.

15.

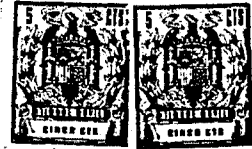
TABLA II

Cloruro de vinilo en g/hora	Hidroperóxido Orgánico		SO ₂ en g/hora	Alcoholato		
	Tipo	g/hora		Tipo	alimen- tado en solu- ción metanó lica con SO ₂ , en g/ hora	alimen- tado en solu- ción metanó lica, en g/ hora
1000	Hidroperóxi- do de cumeno	0,5	0,42	CH ₃ -O-Na	0,35	0,35
1330	"	1,33	1,12	CH ₃ -O-Na	0,95	1,42
1000	Hidroperóxi- do de butilo terciario	0,3	0,84	CH ₃ -CH ₂ -O- -Na	0,9	1,8
1000	"	0,3	0,84	CH ₃ -O-K	0,93	1,87

5.

10.

15.



	men- o en u- n anó a SO ₂ , g/ a	alimen- tado en solu- ción metanó- lica, en g/ hora	Rela- ción molar de al- coho- lato/ SO ₂	Visco- sidad intrín- seca (η)	Conser- vación, en %	Color ori- ginal		Sensibilidad térnica		IS	Δ HCl
						IP	B	Δ IP	Δ B		
35	0,35	2	1,64	8,9	99,5	95,4	1,8	7,8	2,15	0,04	
95	1,42	2,5	1,31	11	99,4	95,3	1,5	7,6	2,10	0,038	
9	1,8	3	1,45	10,8	99,3	95,6	1,5	7,5	2,15	0,035	
93	1,87	3	1,35	11,5	99,6	95,2	1,7	7,9	2,15	0,039	



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana num. 25.161 A/68 del 16 de Diciembre de 1.968.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 345.794 por procedimiento para la polimerización en masa, a baja temperatura, de cloruro de vinilo, en donde se usa como catalizador un sistema catalítico constituido por un hidroperóxido orgánico, anhídrido sulfuroso y un alcoholato de un metal del grupo primero o segundo del Sistema Periódico o de aluminio, caracterizadas porque consisten en usar un alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico y una relación molar de alcoholato de metal del grupo primero del Sistema Periódico a anhídrido sulfuroso de 2 a lo menos.
10. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas en que la relación molar de alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico al anhídrido sulfuroso no excede de 5.
15. 3. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por usarse, como alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico, un alcoholato con 1 a 3 átomos de carbono.



4. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas por usarse, como alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico, el metilato sódico o el etilato sódico.
5. 5. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas por usarse, como alcoholato de un metal del grupo primero del Sistema Periódico, el metilato potásico o el etilato potásico.
10. 6. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas en que el alcoholato se alimenta en solución en un alcohol alifático que contiene de 1 a 5 átomos de carbono (de preferencia, el alcohol metílico o el alcohol etílico).
15. 7. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas en que el alcoholato se alimenta con dos soluciones alcohólicas separadas, de las cuales una contiene la cantidad de anhídrido sulfuroso prevista para la formulación más una cantidad equimolar de alcoholato y la otra contiene el resto del alcoholato.
20. 8. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas en que la concentración del hidroperóxido orgánico varía de 0,01 a 3%, pero preferentemente no excede del 0,4% en peso respecto a los monómeros.



9. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas en que la concentración del anhídrido sulfuroso no excede del 3% en peso respecto a los monómeros, pero está comprendida preferentemente entre 0,01 y 2%.

10. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas en que el cloruro de vinilo se copolimeriza con 50% a lo sumo de otro monómero, a lo menos, insaturado etilénicamente y copolimerizable.

11. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 345.794 por Procedimiento para la polimerización en masa, a baja temperatura, de cloruro de vinilo:

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Diciembre de 1969

J. ALVAREZ ROMERO
p. p.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ