

382308

P.- 45.271

Case "G 1135"

382308

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE

SUBCLASE



Memoria descriptiva

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de CHATILLON SOCIETA ANONIMA ITALIANA PER LE
FIBRE TESSILI ARTIFICIALI, S.p.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ italiana,

con domicilio en 7/13, Vía Conservatorio, Milán, Italia.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-
CIPAL Nº 361.586, Exp. el 9.9.69, por "Un procedi-
miento para la polimerización en masa a baja tempe-
ratura de cloruro de vinilo".
(Clase Internacional C08g)

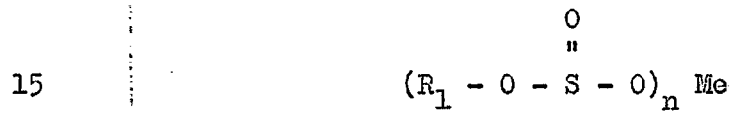
29.7.70

30



El presente invento concierne a un procedimiento para la polimerización en masa a baja temperatura de cloruro de vinilo, y constituye una mejora de un invento precedente reivindicado por la misma firma solicitante en la patente española 361.586 expedida el 9 de Septiembre de 1969.

En dicha patente principal, la firma solicitante ha descrito un procedimiento para la polimerización en masa a baja temperatura de cloruro de vinilo utilizando un sistema catalítico que consiste en un hidroperóxido orgánico y en una sal de un monoéster de ácido sulfuroso de la siguiente fórmula general:



en la que "R₁" representa un radical alcoholo, cicloalcoholo o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; "Me" representa un metal de los grupos 1º ó 2º del Sistema Periódico o aluminio y "n" es 1, 2 ó 3, dependiendo de la valencia de "Me".

Tal como se describe en dicha patente, bajo el término "hidroperóxido orgánico" se entiende un compuesto orgánico de la fórmula general: R-O-O-H, en que "R" puede ser un radical alcoholo lineal o ramificado, un radical cicloalcoholo, arilo o aril-alcoholo.

Ejemplos de compuestos orgánicos que tienen esta fórmula general son: hidroperóxidos de metilo, de etilo, de n-propilo, de ter-butilo, de n-butilo, de amilo, de hexilo, etc; hidroperóxido de etilbencilo, hidroperóxido de

30 JUN 1970

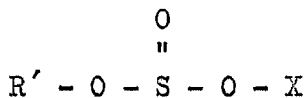
fenilisobutilo, hidroperóxido de fenil-isopropilo, etc. Entre estos, los preferidos son hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de ter-butilo.

5 La concentración del hidroperóxido orgánico no es crítica y puede variar en general entre 0,01% y 3% en peso con respecto a los monómeros, Se prefieren concentraciones de hidroperóxido comprendidas entre 0,02% y -- 0,2%.

10 Tal como se especifica en la patente principal, la concentración de la sal del monoéster del ácido sulfuroso varía en general de 0,01% a 2% en peso con respecto al monómero. Concentraciones comprendidas entre 0,035% y 0,5% son prácticamente las preferidas; sin embargo, se - pueden utilizar también concentraciones mayores de 2% pero 15 en la práctica no son aconsejables dado que no implican ningún aumento apreciable en la velocidad de polimerización, sinó sólo un mayor consumo de este componente del catali- zador:

20 Las sales de los monoésteres de ácido sulfuroso pueden ser añadidas a la mezcla de reacción tal como están o, todavía mejor, disueltas en un disolvente orgánico iner te. Disolventes apropiados son los alcoholes alifáticos sat urados que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, y entre éstos se prefieren los alcoholes metílico y etílico.

25 Se ha encontrado ahora que la polimerización en masa a baja temperatura de cloruro de vinilo es iniciada de modo eficaz también cuando, en calidad de catalizador, se utiliza un sistema catalítico que consiste en un hidroper- óxido orgánico y en una sal amónica de un monoéster de áci- 30 do sulfuroso que tiene la siguiente fórmula general:



5 en que "R'" es un radical alcoholo, cicloalcoholo, arilo
o arilalcoholo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y
"X" es un radical que contiene nitrógeno cuaternario.

Se debe especificar expresamente que, a diferen-
cia de los hidroperóxidos orgánicos, los peróxidos orgáni-
cos de la fórmula general R-O-O-R, en cooperación con una
10 sal amónica de un monoéster de ácido sulfuroso de la fórmu-
la general arriba citada, son ineficaces para iniciar la
polimerización en masa a baja temperatura del cloruro de
vinilo.

Entre los radicales que contienen nitrógeno cua-
15 ternario se pueden enumerar: los radicales obtenidos por
cuaternización de amoníaco, de aminas alifáticas, alicíclic-
as o aromáticas primarias, secundarias o terciarias, ta-
les como por ejemplo: amonio, mono-etil-amonio, di-metil-
amónio, tri-metil-amonio, di-etil-amonio, ciclohexil-am-
20 nio, etc; además: tetra-metil-amonio, tetra-etil-amonio,
etc.; así como los radicales obtenidos de la cuaterniza-
ción de los compuestos heterocíclicos básicos de nitrógeno.

Ejemplos de sales amónicas de un monoéster de
ácido sulfuroso que tiene la fórmula general arriba cita-
25 da son: metil-sulfito de amonio, metil-sulfito de tetra-
metil-amonio, metil-sulfito de tri-metil-amonio, metil-sul-
fito de di-metil-amónio, metil-sulfito de mono-metil-am-
onio, etil-sulfito de tetra-metil-amonio, etil-sulfito de
tetra-etil-amonio y similares, n-propil-sulfito de tetra-
30 etil-amonio, ter-butil-sulfito de tri-propil-amonio, n-amil-

29.7.70



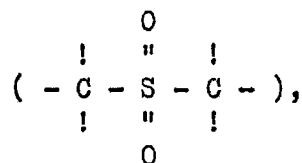
sulfito de di-propil-amonio, ciclo-hexil-sulfito de amonio, bencil-sulfito de ciclohexil-amonio, fenil-etil-sulfito de mono-bencil-amonio, etc.

5 Entre estos compuestos de azufre, han probado -
ser particularmente eficaces aquellos en que "R' " es un
radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y -
en que "X" es NH_4 o NR''_4 , siendo R'' un radical alcohilo
que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Estas sales amónicas de un monoéster de ácido -
sulfuroso pueden ser preparadas, por ejemplo, añadiendo un
compuesto básico de nitrógeno a una solución alcohólica de
dióxido de azufre.

15 La formación de la sal amónica del monoéster de
ácido sulfuroso, tal como se puede vigilar mediante la va-
loración potenciométrica, se obtiene cuando es de 1 la pro-
porción molar de compuesto de nitrógeno básico SO_2 . Aña-
diendo un exceso de compuesto de nitrógeno básico hasta u-
na proporción molar de 5, con respecto al SO_2 , no se pue-
de observar formación de otros productos.

20 La sal amónica del monoéster de ácido sulfuroso
puede ser separada por cristalización desde la solución
alcohólica o, todavía mejor, puede ser añadida dosificada-
mente de modo directo al medio de polimerización utilizan-
do el medio de reacción propiamente dicho en el que ha si-
do preparada. En este último caso se pueden utilizar so-
25 luciones alcohólicas que contienen también un exceso de -
compuesto de nitrógeno básico ya que se ha encontrado que
la base libre eventual no influye sobre el grado de polime-
rización, al tiempo que obstaculiza la formación en el po-
30 límico de grupos sulfona



5 debida a la copolimerización del SO₂ no salificado (que corresponde a una proporción de compuesto de nitrógeno básico/SO₂ menor de 1) con el cloruro de vinilo, lo cual perjudicaría la estabilidad térmica del polímero.

10 Por el término "baja temperatura" se entiende cualquier temperatura por debajo de 0°C y en particular comprendida entre -10°C y -70°C. Esta temperatura de la mezcla de reacción es controlada por medios convencionales por ejemplo, sumergiendo el reactor en un baño criostático, o haciendo circular un líquido enfriado alrededor de las
15 paredes del reactor o en serpentines de enfriamiento dentro del mismo.

Por "polimerización en masa" se entiende no solamente la polimerización llevada a cabo por el sistema catalítico en el monómero no diluido, sino también la polimerización efectuada en la presencia de cantidades secundarias de compuestos orgánicos no reactivos, líquidos
20 a la temperatura de polimerización, y que ejercen una acción fluidificante sobre la mezcla de polimerización con el fin de hacer a ésta última más fácilmente agitable y para facilitar el intercambio térmico a través del recipiente de polimerización. Como agentes fluidificantes se pueden
25 utilizar las siguientes sustancias: hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos cicloalcohólicos, hidrocarburos halogenados saturados, etc.

30 A la mezcla de polimerización se pueden alimentar



posiblemente pequeñas cantidades, por ejemplo de 50 a 1000 ppm, de un alcohol-mercaptano con el fin de regular el peso molecular del polímero. Se ha observado que los alcohol-mercaptanos, además de actuar como reguladores de cadena, actúan también como agentes fluidificantes de la mezcla de polimerización.

Entre los alcoholmercaptanos, se prefieren los que tienen desde 1 hasta 15 átomos de carbono, y los que tienen como máximo 4 átomos de carbono proporcionan los mejores resultados.

Es aconsejable llevar a cabo la polimerización en la ausencia de oxígeno, que tiene un efecto inhibitor sobre la polimerización.

En general, para este fin se utilizan gases inertes apropiados, tales como por ejemplo nitrógeno, para expulsar el aire desde el reactor de polimerización.

La polimerización puede ser inhibida en cualquier etapa deseada, es decir con la conversión de monómero deseada y con el peso molecular deseado, tratando la mezcla de reacción con una solución acuosa o alcohólica de una sal de hidroxilamina, preferiblemente clorhidrato o sulfato de hidroxilamina. En el caso de un sistema de polimerización continuo, la solución de sal de hidroxilamina puede ser añadida en la tubería de rebosadero a la salida del reactor o en un depósito subsiguiente que contiene agua calentada a 50°C, en el que se llevan a cabo simultáneamente la inhibición y la separación, por evaporación, del monómero no reaccionado desde el polímero.

Se sobreentiende que los sistemas catalíticos utilizados en el procedimiento de este invento pueden ser



5 aplicados también ventajosamente a la preparación de copolímeros de cloruro de vinilo que contienen hasta 50% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilo. La única diferencia con respecto al procedimiento arriba descrito es que los monómeros de partida son una mezcla de cloruro de vinilo con uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables.

10 Por el término "monómeros etilénicamente insaturados" se entienden los compuestos orgánicos que contienen el grupo $\text{C} = \text{C}$. Ejemplos de tales compuestos son los compuestos de vinilo y vinilideno tales como: fluoruro o cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, tales como por ejemplo: ésteres vinílicos de ácido acético, de ácido propiónico, etc.; los 15 monómeros del tipo acrílico, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados tales como acrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos de alcoholes alifáticos que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, etc.

20 Con el fin de ilustrar mejor la idea inventiva del presente invento así como para llevarlo a la práctica, se dan los siguientes ejemplos no limitativos:

25 Ejemplo número 1. En un reactor de polimerización de 2 litros que contiene 2000 g de cloruro de vinilo previamente enfriados a -30°C y mantenidos a esta temperatura mediante un baño termostático, se alimentaron en el transcurso de 2 horas las siguientes sustancias:

30 Hidroperóxido de cumeno	3 g
Mono-metil-sulfito de amonio	2,3 g



Después de completarse la alimentación, el reactor fue mantenido todavía a -30°C bajo agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno durante una hora. Después de esto, la mezcla de reacción fue descargada y el polímero fue recuperado por filtración. El polímero así obtenido fue lavado luego con metanol y después fue secado en una estufa a 50°C bajo vacío durante 12 horas.

Se obtuvieron 240 g de polímero (conversión = 12%) que mostraron las siguientes características:

10	- Viscosidad intrínseca	1,30 dl/g
	- Color original	98,7
	$\left. \begin{array}{l} \text{PI} \\ \text{B} \end{array} \right\}$	93,5

La viscosidad intrínseca fue determinada en ciclohexanona a 30°C .

El color original del polímero fue determinado por el espectrofotómetro integrador de General Electric, de acuerdo con el sistema C.I.E. de representación y medición de color. De acuerdo con este sistema, el color es expresado en términos de un "índice de pureza" (PI) y del brillo (B) referido a la iluminación Patrón.

Ejemplo número 2. Trabajando de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, en el transcurso de 2 horas, dentro del reactor de polimerización de 2 litros, previamente cargado con 2000 g de cloruro de vinilo líquido previamente enfriados a -30°C , se alimentaron:

25	- Hidroperóxido de ter-butilo	1,8 g
30	- Una solución etanólica al 10% de mono-etil-sulfito de tetra-metil-amonio	3,5 cm ³



Esta solución etanólica de mono-etil-sulfito de tetra-metil-amonio es preparada haciendo reaccionar 3,78 g de SO₂ con 5,4 g de hidróxido de tetra-metil-amonio en 100 cm³ de alcohol etílico.

5

La conversión de polimerización ascendió a 12,5% y el polímero obtenido mostró las siguientes características:

	Viscosidad intrínseca	1,38 dl/g
	(PI	98,9
10	Color original)	
	(B	94,2

15

Se obtendrán los mismos resultados si la solución etanólica ha sido obtenida haciendo reaccionar 3,78 g de SO₂ y 8,1 g de hidróxido tetra-metil-amonio en 100 cm³ de alcohol etílico.

Ejemplo número 3. Trabajando de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, en el transcurso de dos horas se alimentaron en el reactor:

	- Hidroperóxido de cumeno	5,0 g
20	- Ter-butil-sulfito de dimetilamonio	12,8 g

La conversión ascendió a 12,8% y el polímero obtenido mostró las siguientes características:

	- Viscosidad intrínseca	1 dl/g
	(PI	99,0
25	- Color original)	
	(B	93,2

Ejemplo número 4. Trabajando de acuerdo con el Ejemplo 1, en el transcurso de dos horas se alimentaron:

	- Hidroperóxido de cumeno	3,0 g
30	- Etil-sulfito de mono-metil-amonio	2,8 g

30 JUN



La conversión de polimerización ascendió a 9,2% y el polímero obtenido mostró las siguientes características:

5	- Viscosidad intrínseca	1,01 dl/g
	(PI	99,8
	- Color original)	
	(B	94,2

10 Ejemplo número 5. En un reactor de polimerización de 2 litros equipado con un agitador y provisto con un sistema de enfriamiento y un termómetro, se alimentaron de modo continuo:

	- Cloruro de vinilo líquido, previamente enfriado a -40°C	500 g/hora
	- Hidroperóxido de cumeno	0,5 g/hora
15	- Monometil-sulfito de amonio en una solución al 10% en alcohol metílico	3,8 g/hora
	- 2-mercapto-etanol	0,025 g/hora

El reactor de polimerización fue mantenido a una temperatura de -40°C por medio de un baño termostático.

20 A través de la tubería de rebosadero, la suspensión del polímero así obtenido fue descargada dentro de una solución acuosa de clorhidrato de hidroxilamina mantenida a pH 6 por la adición de bicarbonato de sodio. El polímero fue separado entonces por centrifugación y luego
25 fue lavado con metanol y con éter etílico. Finalmente fue secado.

La conversión de polimerización ascendió a 11% y el polímero obtenido mostró una viscosidad intrínseca de 1,29 dl/g.

30



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia, con fecha 31 de Julio de 1969, bajo el número 20357 A/69, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

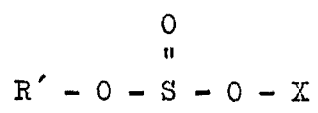
Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 361.586, expedida el 9 de septiembre de 1.969 por "Un procedimiento para la polimerización en masa a baja temperatura de cloruro de vinilo" utilizando, en calidad de catalizador, un sistema catalítico que consiste en un hidroperóxido orgánico y en una sal de un metal de los grupos 1º ó 2º del Sistema Periódico o de aluminio de un monoéster de ácido sulfuroso, caracterizadas porque en calidad de sal de un monoéster de ácido sulfuroso se utiliza una sal amónica de la fórmula general

20

25



en que "R'" es un radical alcoholo, cicloalcoholo, arilo o aril-alcoholo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y

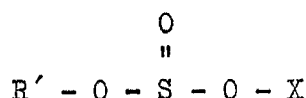
30
29.7.70



"X" es un radical que contiene nitrógeno cuaternario.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque en calidad de sales amónicas de un monoéster de ácido sulfuroso que tiene la fórmula general

5



10

se utilizan las sales en que "R'" es un radical que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y en que "X" es NH_4 o NR''_4 , siendo R'' un radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15

3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la sal amónica de un monoéster de ácido sulfuroso es añadida dosificadamente de modo directo a la mezcla de polimerización utilizando el mismo medio de reacción en el que había sido preparada, es decir una solución alcohólica de SO_2 y del compuesto de nitrógeno básico.

20

4.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3 caracterizadas porque la proporción molar de compuesto de nitrógeno básico/ SO_2 es mayor de 1 y llega hasta 5.

25

5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N° 361.586, expedida el 9 de Septiembre de 1.969, por "Un procedimiento para la polimerización en masa a baja temperatura de cloruro de vinilo".

29.7.70



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 JUL. 1970

P.A.

Alberto de Elabon
For Fodern

29.7.70
R.T.A.

- 14 -

382308