

P. 4863

OL. Nº 40275 - B. 148

173575

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

173575

14 MAY 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 230, Park Avenue, Nueva York, N.Y., ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR POLIMEROS DE  
ETER VINIL ISOPROPILICO ANALOGOS AL CAUCHO  
"Y DE FORMA ESTABLE".

=====

El presente invento se refiere a la preparación de polimeros de éter vinil isopropílico de elevado peso molecular, análogos al caucho y estables en su forma.

Se ha realizado una considerable labor en relación con la polimerización de éteres vinílicos y gran parte de

5



173575

esta labor ha quedado reseñada en las patentes y bibliografía anteriores. A este respecto, puede hacerse referencia a Chalmers, Canadian Journal of Research, Volumen 7<sup>o</sup>, páginas 472-480 (1932), a las patentes norteamericanas 2.104.000 (francesa correspondiente número 734,129), 2.104.001, 2.104.002, 2.061.834, 2.098.108 y 2.188.778.

Una de las tendencias más importantes en la labor de los investigadores en el terreno de la polimerización es siempre la de obtener productos de elevado peso molecular y con estabilidad en su forma. Por "estabilidad en la forma" se entiende la de los productos que, en las condiciones ordinarias, retienen su forma en el reposo y no fluyen para tomar la del recipiente en que puedan estar contenidos. La razón del deseo de obtener polímeros de forma estable se debe al hecho de que tales polímeros puedan destinarse a aplicaciones para las cuales no son adecuados los productos inestables en su forma. Por ejemplo, pueden emplearse en la técnica del moldeo, de la colada a presión y del churreado (expulsión a través de orificios). Pueden ser laminados en forma de hojas delgadas para usarlos en la fabricación de productos laminares o para emplearlos como películas de envoltura, revestimientos de recipientes y fines similares. Pueden usarse también como aisladores eléctricos y térmicos, con arreglo a sus características eléctricas y su punto de ablandamiento. En muchos casos, pueden asimismo emplearse como sucedáneos del caucho. Los investigadores en el dominio de la polimerización no consideran, por consiguiente, que la polimerización de cierta clase de monómeros se haya desarrollado suficientemente a menos que se



173575

desonbran procedimientos mediante los cuales los monómeros puedan polimerizarse para formar los productos normalmente sólidos o de forma estable.

Frácticamente, la totalidad de la labor que se ha realizado en relación con la polimerización de éteres vinílicos, con excepción de los éteres vinil isobutílicos, ha conducido a la formación de masas viscosas, pegajosas y melosas. La impresión de los anteriores investigadores en este campo parece haber sido que los éteres vinílicos solamente podían ser polimerizados con eficacia haciendo que la reacción tuviera lugar en proporción tan violenta que quedaba completada inmediatamente después del contacto del monómero con el catalizador de reacción ácida habitualmente empleado. Como consecuencia de ello, la técnica anterior, al polimerizar monómeros que son los éteres vinil isobutílicos, utiliza temperaturas que oscilan hacia arriba desde unos  $-10^{\circ}\text{C}$  y, con preferencia, entre  $40$  y  $60^{\circ}\text{C}$ , obteniendo con ello solamente productos viscosos, desde líquidos hasta blandos. Por ejemplo, la patente norteamericana número 2.104.000 dice que las temperaturas a emplear para la polimerización de éteres vinílicos deben ser, por lo general, de  $10$  a  $120^{\circ}\text{C}$  y, con preferencia, oscilar entre  $20$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . Señala que cuando la polimerización se efectúa mediante la utilización de un producto de adición de un halogenuro de boro, ha de recomendarse una temperatura de entre  $40$  y  $60^{\circ}\text{C}$ . Sólo es preciso referirse a los ejemplos de esta patente-verbigracia, al primero- para observar que, operando en la forma propuesta, los productos que se obtienen no son estables en su forma sino, por el contrario, son productos líquidos viscosos.



1848

173575

La incapacidad de la técnica para conseguir los polímeros de forma estable se ve especialmente agravada en el caso del monómero del éter vinil isopropílico. Desde el punto de vista de la polimerización, este monómero es uno de los más reactivos de todos los de éter vinílico. En las condiciones usuales de la polimerización, se polimeriza con violencia explosiva, dando solamente el producto viscoso y pegajoso de la técnica anterior. Esto es cierto incluso cuando se trabaja con temperaturas reducidas, es decir, por debajo de  $10^{\circ}\text{C}$ , ya que la sola reducción de la temperatura no basta para anular la naturaleza explosiva de la reacción.

Se ha descubierto ahora que es posible controlar la reacción y permitir la formación de éteres polivinil/isopropílicos análogos al caucho y con estabilidad en la forma, mediante una correlación cuidadosa entre la temperatura de la reacción con el catalizador y la concentración a la cual éste se emplea. Mediante esta correlación de la temperatura y la concentración del catalizador es posible moderar la reacción en tal medida que se produzcan los deseados productos de forma estable.

Consiguientemente, es un objeto de este invento producir polímeros de éter vinil isopropílico análogos al caucho y de forma estable.

Otro objeto del invento es un procedimiento de producir polímeros y copolímeros de éter vinil isopropílico, análogos al caucho y de forma estable, mediante un método controlado, que hace que la polimerización se produzca a velocidad moderada.



173575

1046

Un objeto ulterior del invento implica la polimerización de éter vinil isopropílico moderando la reacción mediante la regulación de la temperatura y dilución del catalizador.

5 Otro objeto del invento son los polímeros de éter vinil isopropílico que son sólidos de elevado peso molecular, análogos al caucho, esponjosos, tenaces, elásticos y de forma estable.

10 Un objeto ulterior del invento son los éteres polivinil isopropílicos de elevado peso molecular y análogos al caucho, los cuales pueden ser utilizados como sucedáneos del mismo en operaciones de chuzreado y moldeo, como, aisladores eléctricos y térmicos y finalidades análogas.

15 Todavía otro objeto del invento es la fabricación de productos que son superiores desde el punto de vista de la homogeneidad mezclando uniformemente con anterioridad el monómero, el diluyente y el catalizador a una temperatura inferior a aquélla a la cual tiene lugar la polimerización y efectuando ésta mediante la subsiguiente elevación de la temperatura de la mezcla uniforme.

20

Otro objeto es el de asegurar un mejor control del calor y mejor velocidad de la reacción polimerizando una composición del monómero, del diluyente y del catalizador, previamente mezclada con uniformidad.

25

Otros y ulteriores objetos importantes del invento resaltarán a medida que avance la descripción.

La polimerización del monómero de éter vinil iso-

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



173575

1946

propílico se efectúa mediante la utilización de un catali-  
zador de reacción ácida, tal como tetracloruro de estaño,  
cloruro estannoso, cloruro de aluminio, cloruro de hierro  
cloruro de zinc, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, anhí-  
drido sulfuroso y similares. Sin embargo, el procedimien-  
to se controla mejor y se obtienen productos superiores al  
utilizar los catalizadores en forma de sus productos de adi-  
ción con éteres (véase Handbuch der anorganischen Chemie,  
de Gmelin 8<sup>a</sup> edición, Volumen Boro, páginas 114 y siguien-  
tes). Ejemplos de éteres que han resultado adecuados para  
su empleo con esta finalidad son el éter dietílico, el di-  
propílico, el etil metílico, el dibutílico, el diamílico y  
similares. Los catalizadores se emplean en cantidades re-  
lativamente pequeñas, por ejemplo, en las proporciones a que  
se hace referencia en la citada patente norteamericana núme-  
ro 2.104.000.

El detalle sobre el cual se fundamenta el presente  
invento reside en el descubrimiento de que la reacción su-  
ave, tan esencial para la formación de los polímeros anélo-  
gos al caucho y de forma estable, solamente puede obtener-  
se mediante una correlación cuidadosa de la temperatura de  
reacción con el catalizador y su concentración en el momen-  
to del contacto con el monómero. La temperatura que ha de  
emplearse durante todo el tiempo de contacto entre el cata-  
lizador y el monómero oscila desde  $-10$  a  $-100^{\circ}$  C y, con pre-  
ferencia, desde  $-40$  a  $-80^{\circ}$  C. Aunque la temperatura puede va-  
riar dentro de la zona mencionada, dependiendo del cataliza-  
dor particular seleccionado y de la medida en que el mismo



946

se diluye, no obstante, cualesquiera que sean estos últimos factores, los productos deseados no se pueden obtener si se deja que la temperatura ascienda sobre el límite superior indicado. Así, se ha comprobado que, incluso empleando el mejor catalizador para la reacción, a saber, un complejo "catalizador-éter" especialmente el complejo fluoruro de boro-éter dietílico, y añadiéndolo lentamente al monómero mientras aquel complejo está diluido en la proporción de una parte de catalizador por una parte del éter empleado al formar el complejo, a una temperatura de 0° C, la reacción se produce en proporción extremadamente rápida con formación de los polímeros viscosos y pegajosos antes citados.

Por otra parte, el mero mantenimiento de la temperatura de reacción dentro de los límites señalados no bastará para dar los productos finales deseados. Incluso si la temperatura se mantiene tan baja como, por ejemplo, -78° C, y el catalizador preferido se añade lentamente en estado no diluido al monómero, no puede evitarse la violenta reacción observada por la técnica anterior. Por consiguiente, es precisamente tan esencial diluir el catalizador como lo es mantener la temperatura de reacción dentro de los límites expuestos.

Si el catalizador empleado es normalmente sólido, la deseada dilución puede efectuarse disolviéndolo en un disolvente para el mismo. Análogamente, si el catalizador es normalmente líquido, la dilución puede llevarse a cabo por la utilización de un diluyente miscible con el catalizador. Por otra parte, si el catalizador se emplea en estado gaseoso, una condición que se dará al utilizar, por ejemplo, trifluoruro de boro, la dilu-



1946

ción del catalizador se consigue mezclándolo con nitrógeno o añadiendo al éter vinílico un disolvente o diluyente adicionales. El disolvente o diluyente puede ser un hidrocarburo alifático del tipo a que luego se hará referencia o ventajosamente, al utilizar los catalizadores complejos, el éter con el cual se forma el complejo. Una dilución adecuada del catalizador puede conseguirse mediante el empleo de una parte del catalizador por 1/4 a cuatro partes del diluyente.

Es posible hacer uso de varios métodos para conseguir y mantener la necesaria temperatura de reacción. Puede emplearse con eficacia, por ejemplo, el anhídrido carbónico sólido. Análogamente, las bajas temperaturas deseadas pueden conseguirse mediante el empleo de hidrocarburos licuados, tales como el propano licuado, el etileno licuado y similares, o usando cloruros alcohólicos líquidos, tales como el cloruro metílico y análogos. Estos diluyentes pueden emplearse para la refrigeración, bien por circulación de los mismos o por vaporización del diluyente desde la mezcla de reacción.

La reacción puede llevarse a cabo añadiendo el catalizador, enfriado a la temperatura de reacción deseada, al monómero o a su solución, ambos enfriados análogamente, o añadiendo el monómero enfriado a la temperatura de reacción a la mezcla de catalizador también enfriada. Aunque el enfriamiento del catalizador facilita la reacción, su temperatura no debe rebajarse a la de reacción si el catalizador se solidificara por esta causa. Si el catalizador se so-



1846

173575

lidifica a la temperatura de reacción deseada, entonces su enfriamiento debe llevarse hasta el punto más bajo en el cual permanece todavía en estado no solidificado. Mediante tablas críticas o por simples experimentos, es posible determinar fácilmente la medida en que el catalizador puede ser enfriado sin que se produzca su solidificación.

Aunque se han obtenido buenos resultados operando en la forma indicada, se ha descubierto que la reacción queda facilitada desde el punto de vista del control térmico y de su velocidad y que se obtienen productos de homogeneidad superior, si el catalizador y el monómero se mezclan uniformemente a una temperatura a la cual no tiene lugar la polimerización y si ésta se efectúa después de la mezcla sometiendo a temperatura más elevada dentro de los límites antes citados. Se sabe que las reacciones catalíticas se efectúan mejor cuando se toman medidas para asegurar la máxima magnitud posible de contacto entre el catalizador y las sustancias que se someten a reacción. Mezclando previamente con uniformidad el catalizador y el monómero, dicho contacto se produce. Además, la mezcla uniforme del catalizador y el monómero a una temperatura inferior a aquélla en que se evita la polimerización soluciona cualesquiera problemas de calentamiento local que podrían originarse añadiendo el catalizador al monómero o éste a aquél a la temperatura de la reacción.

En esta técnica se ha tenido siempre la opinión de que los compuestos vinílicos que se polimerizan a bajas temperaturas, es decir, por debajo de  $0^{\circ} \text{C}$ , sufren polime-



1946

173575

rización en presencia de un catalizador ácido cualquiera que sea la temperatura aplicada. Por ejemplo, se ha informado que al polimerizar isobutileno, la velocidad de la reacción no disminuye reduciendo la temperatura. Contrariamente a lo que se esperaba y a la creencia de la técnica a este respecto, se ha comprobado que, para cada éter vinílico, la velocidad de la reacción varía con la temperatura y que para cada uno de ellos hay una temperatura a la cual la velocidad de la polimerización es virtualmente nula cuando la misma se efectúa en presencia de un catalizador diluido de reacción ácida. Para el monómero del éter vinil isopropílico, tal temperatura está por debajo de  $-110^{\circ}\text{C}$ , la cual puede obtenerse empleando como agente refrigerante nitrógeno líquido, metano líquido o similares.

Si la reacción se lleva a cabo añadiendo el monómero al catalizador, o el catalizador al monómero, a la temperatura de reacción, es necesario que el calor de la misma se disipe y que eviten los recalentamientos locales con el fin de conseguir que la reacción se produzca dentro de los límites expuestos. La disipación del calor de la reacción puede lograrse empleando disolventes o diluyentes que sean líquidos a la temperatura de la reacción y para esta finalidad puede hacerse uso de los hidrocarburos licuados y de los hidrocarburos clorados a que antes se hizo mención. El recalentamiento local se evita mediante la adición gradual y en porciones de un reactivo al otro. Al no cuidar de que la adición de los reactivos sea gradual, ciertas partes de la masa de reacción resultan recalentadas y la polimerización



MAY. 24/46

173575

resultante en dichas partes origina inevitablemente los indeseables productos viscosos y de bajo peso molecular;

5 Cuando la reacción está completa, el catalizador es desactivo, operación a la cual se hará referencia en lo que sigue con la expresión "extinción", mediante un tratamiento que se lleva a cabo de preferencia a temperaturas muy reducidas que se encuentran específicamente dentro de los límites a los cuales se ha efectuado la reacción. Para llevar a cabo esta "extinción", se puede emplear un álcali, tal como el hidróxido amónico, el sódico, el potásico; una amina orgánica, tal como metilamina, dimetilamina, etanolamina, dietanolamina, piridina y análogos; un alcohol tal como el metanol, el etanol, el butanol, el benílico y similares; un compuesto carbonílico como la acetona, la etilmetilquetona, el 10 formaldehído, el acetaldehído y análogos. Si sucediera que cualquiera de estos medios "extintores" se congelara a la temperatura de "extinción", se evitaría su solidificación empleando con el agente "extintor" una pequeña cantidad de un diluyente inerte tal como el peteno.

20 El catalizador desactivo y el agente "extintor" pueden separarse lavando la solución del polímero en su disolvente de reacción o en otro, tal como el bencol, a la temperatura ambiente (de unos 20° C) con agua o con agua alcalinizada por la adición de una pequeña cantidad de un álcali como el amoníaco, el hidróxido sódico, el potásico y similares. 25 Por otra parte, tales agentes pueden eliminarse disolviendo el polímero seco en un disolvente del mismo y precipitando el polímero de su solución con ayuda de una sustancia en la cual el polímero sea insoluble, tal como el metanol, el

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

173575

5 etanol y análogos. Haciendo que la "extinción" tenga lugar a las bajas temperaturas mencionadas, queda asegurada la ausencia de conversión de cualquiera monómero residual a una temperatura a la cual se forman los productos no deseados de bajo peso molecular.

10 Aunque es posible producir los polímeros análogos al caucho y de forma estable llevando a cabo la reacción en un reactor abierto a la atmósfera, se consiguen mejores resultados al excluir esencialmente el aire. La polimerización además, puede tener lugar adecuadamente a la presión atmosférica, a presión reducida del orden de 200 milímetros o análogas, o a presiones ligeramente elevadas, tal como a 2 1/2 atmósferas.

15 El polímero de éter vinil isopropílico puede copolimerizarse con otros monómeros vinílicos como, por ejemplo, otros éteres vinílicos, en las condiciones citadas, para dar los productos similares al caucho y de forma estable. Así, el éter vinil n-butílico al ser copolimerizado con éter vinil isopropílico da un producto similar al obtenido al polimerizar 20 el éter vinil isopropílico sólo, pero más pegajoso que éste. Análogamente, se obtiene un producto similar al caucho copolimerizando éter vinil isopropílico con otros éteres polimerizables, como el éter vinil isobutílico o con otros monómeros polimerizables tales como el isobutileno.

25 Los éteres polivinil isopropílicos y sus copolímeros obtenidos mediante la observación de las condiciones señaladas, son esponjosos, elásticos, sólidos tenaces, con estabilidad en la forma al almacenarlos en contraste con los éteres polivinil isopropílicos preparados hasta ahora. Mues-



1946

173575

5 tran extensibilidad virtualmente reversible similar a la del caucho parcialmente vulcanizado. Son materiales termoplásticos solubles en los hidrocarburos aromáticos, tales como el bencol y el toluol, en éteres tales como el dietílico y análogos, en quetonas tales como metil-isobutilquetona y similares, y en hidrocarburos clorados como el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono y análogos. Son insolubles en agua y en los alcoholes de peso molecular inferior, como el metanol, pero son solubles en alcoholes normalmente líquidos de peso molecular superior, como el butanol, alcohol amílico, alcohol hexílico y similares.

10

15 Como norma puede decirse que cuanto menor sea la temperatura de reacción, tanto mayor será el peso molecular del producto. Dependiendo de los pesos moleculares de los productos, éstos pueden oscilar desde polímeros pegajosos, de forma estable, a polímeros esencialmente no pegajosos y también de forma estable. A causa de las características peculiares de los productos, pueden destinarse a muchas aplicaciones distintas. Por ejemplo, pueden trabajarse en un molino para caucho para su mezcla, o colarse desde una solución de los mismos para laminarlos o producir revestimientos y para la obtención de hojas y láminas transparentes. Pueden churrarse, colarse a presión o moldearse; emplearse como adhesivos, aislantes eléctricos, aislantes térmicos, aglutinantes para pinturas, películas para envolver, revestimientos de recipientes y finalidades análogas. Como consecuencia de las muchas aplicaciones a que pueden destinarse, estos nuevos productos vienen a llenar un vacío importante en la técnica de

20

25



173575

los polímeros,

Se seguirá explicando el invento mediante los ejemplos siguientes, aunque debe entenderse que el mismo no se limita a ellos. Las partes son en peso a menos que se especifique otra cosa.

### Ejemplos

750 partes en peso de propano licuado y  
150 partes en peso de éter vinil isopropílico,  
se añaden a

1100 partes en peso de anhídrido carbónico sólido en polvo contenido en un aparato hermético.

Esta mezcla se agita durante, aproximadamente, media hora para substituir todo el aire por anhídrido carbónico. Se emplea un baño refrigerante de anhídrido carbónico sólido en etanol para rodear el reactor con el fin de mantener la deseada temperatura de reacción, que es de  $-78^{\circ}$  C. Se añade a gotas y en proporción tal que no se rebese la citada temperatura de  $-78^{\circ}$  C, éter dietílico-fluoruro de boro de punto de ebullición  $56^{\circ}$  C a presión de 25 mm. y diluido con éter dietílico en la proporción de 2 partes del catalizador por una parte de éter.

El catalizador se añade hasta que no queda monómero. Este momento puede determinarse sacando una muestra de líquido del aparato, calentándola para evaporar el disolvente volátil y añadiendo una pequeña cantidad del catalizador a la muestra. Si no se produce polimerización, en estas condiciones energéticas se hará evidente por el desarrollo de calor y la carbonización, ello quiere decir que el monómero ha sido polimerizado por completo.

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



MAY 1946

113575

Como agente "extintor" se añade luego amoníaco acuoso concentrado enfriado a la temperatura de reacción. Al calentarse a la temperatura ambiente y secar, se obtiene un producto tenaz, esponjoso, similar al caucho, que se compone de gránulos uniformes que no son pegajosos y tienen forma estable.

La viscosidad intrínseca del material es 20 (0,2% en benzol).

#### Ejemplo II

El proceso es el mismo que el del Ejemplo I, excepto que el polímero precipitado se extrae a medida que se va formando, por interrupción periódica de la adición de catalizador y recogida del polímero sólido. El polímero frío se lava con hidróxido amónico previamente enfriado, antes de calentar y secar.

#### Ejemplo III

El proceso es el mismo que el Ejemplo I, excepto que el catalizador se enfría previamente antes de añadirlo al monómero, haciendo pasar el catalizador a través de una cámara provista de una camisa de refrigeración y enfriada mediante una mezcla de alcohol y anhídrido carbónico sólido.

#### Ejemplo IV

25 partes de anhídrido carbónico sólido pulverizado  
50 partes de propano licuado y  
10 partes de éter vinil isopropílico se mezclan introduciéndolos en un frasco abierto. Dentro de la mezcla de reacción y mientras se agita, se hace pasar lentamente una corriente de gas que contiene 50% de trifluoruro de boro de nitrógeno. La temperatura, que en un principio es de  $-78^{\circ}\text{C}$ , sube a  $-70^{\circ}\text{C}$ . Precipita un material sólido, análogo al caucho. El catalizador se "extingue" con amoníaco acuoso y el producto se libera de materias vo-



1946

173575

útiles, se lava con metanol y se seca.

#### Ejemplo V

250 partes de butano licuado y

5 50 partes de éter vinil isopropílico se mezclan introduciéndoles en un frasco abierto. Esta mezcla se enfría a  $-78^{\circ}\text{C}$  añadiéndole anhídrido carbónico sólido y colocando el frasco en un baño exterior refrigerante compuesto también de anhídrido carbónico. A la mezcla de reacción se le añade en proporciones, en proporción tal que la temperatura se mantenga entre  $-78^{\circ}\text{C}$  y  $-72^{\circ}\text{C}$ , éter dietílico-fluoruro de boro previamente enfriado, el cual se diluye con éter dietílico en la proporción de tres partes del producto de adición fluoruro de boro por una parte del éter dietílico. Una vez termina da la reacción, se efectúa la "extinción" con amoníaco acuoso 10 concentrado y la mezcla se calienta luego a la temperatura ambiente. Al secar, se obtiene un sólido análogo al caucho, estable en su forma y ligeramente pegajoso.

#### Ejemplo VI

20 Una solución de éter dietílico-fluoruro de boro que contiene 20% de éter dietílico se añade a gotas a una mezcla de 50 partes de éter vinil isopropílico, 400 partes de propano licuado y 500 partes de anhídrido carbónico sólido en polvo. La temperatura de reacción se mantiene de  $-78^{\circ}\text{C}$  a  $-75^{\circ}\text{C}$  mediante un baño enfriador exterior de anhídrido carbónico sólido en etanol. Al "extinguir" la mezcla de reacción con amoníaco acuoso y secar, se obtiene un sólido ligeramente pegajoso, análogo al caucho. El polímero se disuelve en bencol. y se precipita con metanol para obtener un producto exen-



MAY 1946

173575

to de residuo de catalizador y de agente extintor. AL lavar con metanol fresco y secar, se recupera un polímero esponjoso y con forma estable.

#### Ejemplo VII

5           200 partes de éter vinil isopropílico se añaden a  
370 partes de anhídrido carbónico sólido. Una solución  
previamente enfriada al 25% (en volumen) de éter dietílico-fluoruro de boro en éter dietílico se añade a gotas a la  
mezcla de reacción mientras se agita. La temperatura de reacción es de  $-73^{\circ}$  C a  $-77^{\circ}$  C. Una vez terminada la reacción, el monómero inalterado se separa del polímero y se recupera.  
10 El polímero análogo al caucho se "extingue" con amoníaco acuoso y se seca. Se disuelve en bencol y esta solución se lava varias veces con agua para separar el residuo de catalizador y de agente "extintor". El polímero se recupera por evaporación del bencol, que puede volverse a emplear en el proceso.  
15

#### Ejemplo VIII

20           100 partes de éter vinil isopropílico previamente enfriado a  $-73^{\circ}$  C se añaden a gotas, con agitación, a una mezcla de 800 partes de propeno licuado y 3 mililitros de éter dietílico-fluoruro de boro mantenido a la misma temperatura. Una vez terminada la polimerización, la mezcla de reacción se "extingue" con 10umls. de hidróxido amónico al 28% previamente enfriado y la mezcla resultante se calienta a la  
25 temperatura ambiente. Se obtiene de este modo un producto análogo al caucho y de forma estable.

#### Ejemplo IX



1946

173575

800 mls. de trifluoruro de boro gaseoso se hacen pasar en

750 partes de propano licuado enfriado exteriormente mediante anhídrido carbónico sólido a  $-75^{\circ}$  C.

5 A la mezcla se le añaden lentamente, en proporciones, 100 partes de éter vinil isopropílico previamente enfriado a  $-75^{\circ}$  C. Una vez terminada la reacción, la mezcla se "extingue", después de lo cual se obtiene un polímero esponjoso, elástico, estable en su forma.

10 Ejemplo X

Una solución de 50 partes de éter vinil isopropílico y

15 250 partes de cloruro de metileno se enfría a  $-78^{\circ}$  C con anhídrido carbónico sólido. Para efectuar la polimerización se añade a gotas, con agitación, éter dietílico-fluoruro de boro, previamente enfriado, diluido con éter dietílico en la proporción de dos partes del complejo de fluoruro de boro por una parte del éter dietílico. El catalizador se desactiva con hidróxido amónico. Después de ca-  
20 lentar a la temperatura ambiente, se añade metanol para precipitar el polímero de su solución en cloruro de metileno y al secar se obtiene un producto tenaz, análogo al caucho y de forma estable.

Ejemplo XI

25 A una solución de 50 partes de éter vinil isopropílico y 50 partes de éter vinil n-butílico en 500 partes de propano licuado enfriada a  $-78^{\circ}$  C se le añade a gotas éter dietílico-fluoruro de boro diluido en la proporción de 3 a 1 con éter etílico. El copolímero formado se tra-



1946

173575

te con amoníaco acuoso concentrado a la temperatura de reacción. Al secar se obtiene un copolímero análogo al caucho y de forma estable.

Ejemplo XII

5                   50 partes de éter vinil isopropílico y  
200 partes de etileno licuado se ponen en una vasi-  
ja de reacción colocada en un baño refrigerante eficaz pa-  
ra mantener una temperatura de reacción de  $-100^{\circ}$  C. A la  
mezcla, para producir la polimerización, se le añade a go-  
10                   tas, agitando, éter etílico-fluoruro de boro diluido. Pa-  
ra "extinguir" la mezcla de reacción se emplea una solución  
de amoníaco acuoso en metanol previamente enfriada. Luego la  
mezcla se calienta a la temperatura ambiente y el políme-  
ro se seca. Se obtiene con ello un producto elástico, de  
15                   forma estable.

Ejemplo XIII

                  A una solución de 50 partes de éter vinil isopro-  
pílico y 250 partes de propano licuado mantenida a una tem-  
peratura de reacción de  $-45^{\circ}$  C con un baño refrigerador de  
20                   anhídrido carbónico sólido, se le añade a gotas éter dieti-  
lico-fluoruro de boro de punto de ebullición  $61.9^{\circ}$  C a 10  
mm. y diluido en la proporción de dos partes a una con éter  
dietílico.

                  Una vez terminada la polimerización se añade, co-  
25                   mo agente "extintor", una solución de hidróxido sódico en  
metanol, y la mezcla se calienta a la temperatura ambien-  
ta. Así se obtiene un polímero granular de forma estable  
con una viscosidad intrínseca de 5 (1% en benzol).



1946

1,3575

Ejemplo XIV

La polimerización se lleva a cabo como en el ejemplo I salvo que en lugar de anhídrido carbónico sólido, se inserta en el aparato de polimerización un serpentín a través del cual se hace circular etileno licuado con el fin de mantener la temperatura de reacción deseada y para derivar eficazmente el calor de la polimerización.

Ejemplo XV

El proceso es el mismo que en el Ejemplo I, excepto que en lugar de usar anhídrido carbónico sólido como refrigerante, se utiliza para esta finalidad el calor de vaporización del disolvente. A la mezcla de reacción que contiene propano líquido como disolvente se le aplica un vacío de 200 mm., para mantener una temperatura de  $-75^{\circ}$  C. El propano que se recupera se condensa y devuelve al ciclo para la reacción.

Ejemplo XVI

300 partes de propano licuado se enfrían mediante un baño de nitrógeno líquido hasta una temperatura de  $-110^{\circ}$  C. y al propano licuado se le añaden 100 partes de éter vinílico isopropílico. Entonces se adicionan 3 ml. de una solución de una parte de éter dietílico-fluoruro de boro en tres partes de éter dietílico. A la temperatura restante no se produce polimerización apreciable del éter vinílico.

Luego se hace que la mezcla de reacción se caliente hasta una temperatura de  $-78^{\circ}$  C, con agitación vigorosa para hacer que se realice la polimerización. Una vez terminada la reacción, se añaden como agente "extantor" 10



1946 173575

mls. de hidróxido amónico al 28% previamente enfriado, y la mezcla se calienta a la temperatura ambiente. Se obtiene de este modo un producto muy homogéneo, análogo al caucho y de forma estable.

5 Ejemplo XVII

El proceso es el mismo que en el Ejemplo I salvo que se usa el complejo éter dietílico-cloruro de aluminio en lugar del complejo éter dietílico-fluoruro de boro del Ejemplo I.

10 Anteriormente se ha hecho referencia a que el éter vinil isobutílico ha sido polimerizado a baja temperatura hasta conseguir un sólido análogo al caucho, describiéndose esta polimerización en la patente norteamericana número 2.061.934. El procedimiento de esta patente, sin embargo,  
15 no debe confundirse y no considerarse análogo al procedimiento que aquí se describe. Aparentemente, el éter vinil isobutílico tiene propiedades que lo distinguen de los otros monómeros en este terreno. Según la citada patente, por ejemplo, se dice que a las temperaturas que en ella se  
20 citan, se produce una polimerización inmediata cuando el monómero se pone en contacto con el catalizador. Así, en el Ejemplo I, la polimerización, se dice, "comienza inmediatamente y de modo turbulento y está prácticamente terminada al cabo de unos pocos segundos. El éter vinil isopropílico, por el contrario, al operar en la forma citada,  
25 se polimeriza uniforme y lentamente. Tal polimerización lenta y uniforme, además es absolutamente esencial para la obtención de los polímeros de éter vinil isopropílico uniformes, análogos al caucho, de forma estable. Como se

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1948

173575

ha recalcado con anterioridad, si la polimerización del éter vinil isopropílico se deja que tenga lugar violenta o turbulenta, es físicamente imposible obtener los productos análogos al caucho y de forma estable que se desean.

5 Esta distinción entre los dos monómeros queda subrayada por experimentos que se han realizado. Procediendo de acuerdo con el Ejemplo I de la citada patente y usando el éter vinil isopropílico, dejando que el catalizador y el monómero se pongan en contacto en la forma en ella descrita, sólo  
10 lo fué posible obtener los productos de bajo peso molecular que tenía una viscosidad intrínseca de 0.5 aproximadamente. El producto es muy similar en su aspecto al bálsamo del Canadá. Por el contrario, operando de acuerdo con el Ejemplo I aquí mencionado, el producto obtenido es uno granular, análogo al caucho y de forma estable, con una viscosidad intrínseca de 20. Las viscosidades intrínsecas se midieron mediante el empleo de una solución al 0.2% del polímero en bencol.  
15

20 La patente requiere también una purificación muy complicada del éter vinílico antes de su empleo. Se ha descubierto, sin embargo, que tal purificación complicada es innecesaria al trabajar en la forma descrita, siendo meramente suficiente destilar fraccionadamente una sola vez el éter sobre una mezcla de hidróxido potásico pulverizado y sodio metálico  
25 para conseguir la eliminación del alcohol presente,

A los profesionales se les ocurrirá diversas modificaciones de este invento y por tanto no se desea que el mismo quede limitado, en la patente que se concede, salvo en la



MAY 1948

173575

medida exigida por la técnica anterior y por las reivindicaciones anejas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 11 de Abril de 1945, bajo el número 587.839 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento de producir polímeros de éter vinil isopropílico, análogos al caucho y de forma estable, caracterizado por el hecho de que comprende polimerizar éter vinil isopropílico por medio de un agente condensador diluido de reacción ácida, manteniendo al mismo tiempo uniformemente a través de la mezcla de reacción una temperatura no superior a  $-10^{\circ}$  C y con referencia dentro de una zona de  $-40^{\circ}$  C a  $-80^{\circ}$  C.

2.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado por el hecho de que el éter se somete a polimerización mediante un agente condensador de reacción ácida en presencia de un diluyente que es líquido a la temperatura de reacción.

3.- Un procedimiento según se reivindica en el punto



MAY 1946

173575

5 to 1, para producir copolímeros de éter vinil isopropílico con otros compuestos polimerizable, caracterizado por el hecho de que comprende someter una mezcla de éter vinil isopropílico y un compuesto polimerizable que consiste en otros éteres vinílicos e isobutileno a copolimerización mediante un agente condensador de reacción ácida, diluido, mientras se mantiene una temperatura de reacción no superior a  $-10^{\circ}$  C y preferentemente una temperatura dentro de una escala de  $-40^{\circ}$  C a  $-80^{\circ}$  C. uniformemente a través de la mezcla de reacción.

10 4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que después de la conversión completa del monómero, el catalizador se somete a una desactivación con un álcali a la temperatura de reacción.

15 5.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el éter o el éter y el compuesto polimerizable y el agente condensador de reacción ácida se mezclan uniformemente a una temperatura a la cual no se produce la polimerización del éter, y la temperatura de la mezcla es elevada subsiguientemente hasta un punto no superior a  $-10^{\circ}$  C, y mantenida en dicho punto, para llevar a cabo la reacción.

20 6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el agente condensador de reacción ácida es fluoruro de boro, o el complejo de edición de trifluoruro de boro y un éter.

25 7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el agente condensador



1946

173575

de reacción ácida es el complejo de adición de una sal de reacción ácida y un éter y en el cual el catalizador es diluido por el éter del cual se forma el complejo.

5 8º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 7º, en el cual la dilución del agente condensador se efectúa por la utilización de una parte del complejo por 1/4 a 4 partes del éter del cual se deriva el complejo.

10 9º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 2º y 4º, en el cual el diluyente es un hidrocarburo alifático licuado.

10º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, en el cual un reactivo se añade lentamente y en porciones al otro.

15 11º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, en el cual el agente condensador, en estado diluido, se añade lentamente y en porciones al éter vinil isopropílico.

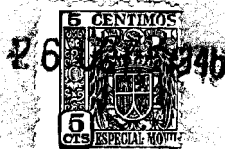
20 12º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 2º y 4º, en el cual el diluyente es propano licuado y el agente desactivador es hidróxido amónico.

13º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º, en el cual la mezcla a polimerizar contiene éter vinil-n-butílico.

25 14º.- Un procedimiento de producir polímeros de éter vinil isopropílico análogos al caucho y de forma estable.

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

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas



173575

a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 OCT. 1946

**MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

P. A.  
Alberto de Elzaburu

For P.A.  
*[Handwritten signature]*

Ch/