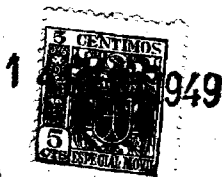


MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



187040

MEMORIA DESCRIPTIVA

187040

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

• n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE B. F. GOODRICH COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 230 Park Avenue, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR CLAURO POLIVINILIDENICO POLIMERO".-

Este invento se refiere a polímeros lineales de elevado peso molecular de clauuro de vinilideno y a métodos de prepararlos, así como a soluciones de tales polímeros en ciertos disolventes orgánicos y a artículos conformados, tales como filamentos y películas, preparados de los mismos.

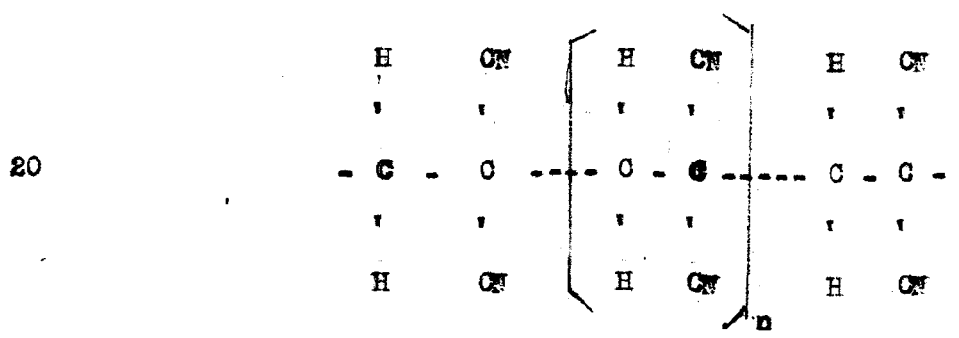
Se tropieza con dificultades en la obtención de



187040

5 cianuro de vinilideno en la forma monómera, a menos que esté
 presente un adecuado inhibidor de la polimerización, tal como
 pentóxido fosforoso, a causa del hecho de que la presencia
 de agua, o de otros orígenes del ión hidroxilo, determina
 5 polimerización o policondensación del material monómero para
 formar un material resinoso, de color ambarino, de bajo peso
 molecular y, aparentemente, de estructura no lineal enlazada
 transversalmente. Aunque este polímero es obtenido con ma-
 cha facilidad, es de poca o ninguna utilidad a causa de su
 10 color, su bajo peso molecular y su tendencia a degradarse en
 condiciones diversas.

Hemos descubierto ahora que cuando cianuro vinili-
 dénico monómero se polimeriza en un medio completamente orgá-
 nico exento de iones (es decir, en ausencia de materiales que
 15 suministran iones, tales como agua, y soluciones acuosas de
 ácidos, bases y sales inorgánicas, se forman polímeros de
 cianuro vinilidénico que son de naturaleza esencialmente lí-
 neal, y que aparentemente poseen la estructura:



y que tienen un peso molecular que excede de 25.000, y usual-
 mente en la escala de 100.000 a 500.000, calculado de las me-
 25 didiones de la viscosidad por la Ecuación de Standinger:

25

$$\text{peso molecular} = \frac{\eta_{sp}}{K\eta C}$$

14



187040

en la cual

$$\eta_{sp} = 1.5 \times 10^{-4}$$

$$\eta_{sp} = \text{viscosidad específica} = \frac{\text{Viscosidad de solución} - 1}{\text{Viscosidad de disolvente}}$$

y C = concentración de la solución expresada como el número de moles del monómero (calculado) por litro de solución.

Tales polímeros son materiales resinosos duros, tenaces, en esencia claros e incoloros, que son en extremo estables a las condiciones y agentes que degradan la mayoría de los polímeros lineales. Son estables al calor y en esencia no son en absoluto afectados por los ácidos y bases, productos químicos corrosivos, aceites minerales y vegetales y grasas, y son resistentes a la luz del sol, al oxígeno, al ozono, al agua y a otros estados y condiciones atmosféricas y de envejecimiento. Son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, y no son afectados por ellos, incluyendo muchos disolventes que disolverán el relativamente insoluble poli-acrilonitrilo, pero se disolverán fácilmente en ciertos disolventes particularmente dimetil formamida y tetrametilensulfona. A causa de estas y de otras propiedades, son en extremo valiosos en la producción de películas y filamentos y otros artículos conformados de propiedades notables para muchos fines diferentes.

Tales polímeros lineales de cianuro vinilidénico, de elevado peso molecular, pueden prepararse por varios métodos generales. Un método consiste en disolver cianuro vinilidénico monómero en un disolvente orgánico anhidro que lo



187040

disuelva, pero que no reaccione químicamente con él, y que no sea disolvente para el polímero, y mantener la solución en condiciones tales que retenga su carácter anhidro líquido, con lo cual ocurre la polimerización y partículas finamente divididas de polímero precipitan de la solución a medida que se forman. La temperatura a la cual se realiza la reacción debe estar, por supuesto, por encima del punto de solidificación y por debajo del punto de ebullición del disolvente. La temperatura preferida dependerá del disolvente particular pero, en general, está en las proximidades de unos 20 a unos 75°C. Disolventes preferidos son los hidrocarburos aromáticos líquidos, y especialmente el benceno y los homólogos del benceno, tales como el tolueno, el orto-, meta-, y para-xilol, los bencenos trimetílicos, el benceno etílico y similares.

Otros disolventes que pueden usarse incluyen los hidrocarburos líquidos alifáticos y alicíclicos, los hidrocarburos clorados líquidos y los éteres líquidos. En relación de disolvente a monómero no es crítica y puede variarse considerablemente. Sin embargo, lo más conveniente es preparar el polímero usando de 5 a 15 por ciento en peso de monómero en 85 a 95 por ciento en peso de disolvente.

La velocidad a la cual polimeriza el cianuro vinilídico en solución en un hidrocarburo aromático anhidro es muy baja cuando no se emplea un catalizador de la polimerización. (De hecho, las soluciones son muy estables a la temperatura ambiente incluso cuando no existe un inhibidor de la polimerización, y pueden guardarse durante algún tiempo sin polimerización apreciable, lo cual es muy ventajoso puesto que el cia-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

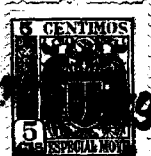


1949

187040

nuro vinilidénico monómero almacenado en ausencia de materia-
les añadidos muestra tendencia a polimerizarse muy rapidamen-
te). Como resultado de ello, es deseable que esté presente
un catalizador de polimerización. Los catalizadores prefe-
5 ridos son tioésteres diazoicos tales como el para-metoxi-diazo-
tiobenceno, el para-clorofenil-diazo-tiobenceno y particular-
mente las diazo-tio-naftalinas, tales como para-metoxi-diazo-
tio-naftalina, para-cloro-fenil-diazo-tio-naftalina, fenil-
diazo-tionaftalina, para-etoxi-fenil-diazo-tionaftalina, para-
10 metil-fenil-diazo-tionaftalina, para-etilfenil-diazo-tionafta-
lina y similares, aunque pueden usarse también otros cataliza-
dores orgánicos de polimerización, tales como peróxido de ben-
zofilo, peróxido de acetona, peróxido de caproilo, peróxido de
lauroilo, peróxido de crotonilo, hidropéroxido de butilo tero.,
15 y similares. La cantidad de catalizador usado puede variar
ampliamente. Por ejemplo, pueden utilizarse cantidades tan
pequeñas como 0.1 % en peso basado en el monómero, o incluso
menores, hasta 2 % o más. La polimerización por este méto-
do es virtualmente completa en un tiempo desde 15 minutos has-
20 ta 1 hora, cuando se utiliza un catalizador.

Un segundo método de preparar polímeros lineales de
elevado peso molecular de cianuro vinilidénico consiste en di-
solver el monómero en un líquido orgánico anhidro que sea un
disolvente para el monómero y también para el polímero, añadir
25 un catalizador de polimerización, con preferencia uno selec-
cionado de los detallados antes, y mantener luego la solución
en condiciones de temperatura tales que conserve su forma lí-
quida, por ejemplo, a 20° a 75°C., después de lo cual la polí-



187040

merización avanza formando una solución pulposa que, al ca-
lentar a 75-125°C. cambia a una verdadera solución polímera
que es especialmente apta para su hilatura o colada. La
tetrametilensulfona y la dimetil formamida han resultado ser
5 disolventes adecuados para su uso en este procedimiento.

La cantidad de tetrametilensulfona o dimetil formamida usada
en el proceso de polimerización puede variar ampliamente,
aunque es deseable usar desde 75 a 95 % en peso de disolven-
te, especialmente si la solución polímera resultante ha de
10 usarse para la preparación de filamentos y películas. La
polimerización por este método avanza también satisfactoria-
mente sin el uso de un catalizador de polimerización, aunque
la polimerización requiere un período de tiempo algo mayor.

Polímeros adecuados de cloruro vinilidénico pueden
15 prepararse también simplemente polimerizando el monómero so-
lo en ausencia de agua. Por ejemplo, cuando cloruro vini-
lidénico monómero puro, con o sin catalizador de polimeriza-
ción añadido, se mantiene en una atmósfera exenta de agua, se
polimeriza para formar un polímero que tiene las deseables
20 propiedades expuestas. La polimerización puede también rea-
lizarse por otros métodos conocidos mientras se conduzca en
un medio tal como el que se ha descrito arriba, es decir, un
medio completamente orgánico exento de iones. Además de
realizar la polimerización en un medio exento de iones, es
25 también deseable que el medio en el cual tiene lugar la po-
limerización esté libre de materiales que no sean el monómero,
disolventes orgánicos para el monómero o para el polímero o
para ambos, y catalizador de polimerización, ya que la presen-

14



49

187040

cia de impurezas tiende a veces a degradar el polímero y, por consiguiente, los polímeros son de menor valor en la preparación de soluciones de hilatura y de colada.

5 Los polímeros de cianuro vinilidénico preparados de acuerdo con los anteriores métodos se adaptan fácilmente a la preparación de artículos que tengan una dimensión de ma-
10 nos de aproximadamente una pulgada, es decir, filamentos y películas delgadas, cuyos artículos poseen una resistencia a la tracción sorprendentemente alta y excelentes propieda-
des de flexión además de ser incoloros y no afectados por la acción de los productos químicos. Los polímeros son útiles también en la preparación de objetos moldeados tales como va-
rillas, tubos y otros artículos perfilados.

15 Se preparan fácilmente filamentos continuos hilando una solución del polímero en dimetil formamida o tetrametilen-
sulfona u otro disolvente para el mismo. Como se ha mencio-
nado antes, la polimerización puede efectuarse en un disolven-
te para el polímero, de modo que tales soluciones se obtienen
20 directamente a partir del monómero. Si el polímero se obtie-
ne en forma sólida, pueden prepararse simplemente soluciones del mismo añadiendo el disolvente al polímero sólido en forma
finamente dividida, y agitando. Pueden prepararse solucio-
nes de cualquier concentración deseada pero, para soluciones
de hilatura, es deseable que la concentración del polímero
25 sea de 7 a 25 %. A la temperatura ambiente, la solución
polimérica es una masa con un aspecto pulposo, translucido.
La elevación de la temperatura hace que el ~~gel~~ cambie a una
verdadera forma de solución. Por consiguiente, es deseable



187040

en las operaciones de hilatura, que la temperatura esté por encima de los 75°C y, con preferencia, desde 75 a 125°C., aunque pueden usarse temperaturas superiores, según la viscosidad deseada en la operación de hilatura. El proceso de hilatura puede conducirse en cualquiera de las formas convencionales de hilar filamentos a partir de soluciones de polímeros. Por ejemplo, un método preferido consiste en hilar en húmedo el polímero a través de una tobera con uno solo o con más agujeros dentro de un baño que comprende un líquido que extraerá el disolvente, pero que no sea disolvente para el polímero de cianuro vinilidénico. El nitrobenzeno es un material preferido para el baño de hilatura, aunque otras sustancias tales como nitroetano, nitrometano, acetona, dioxano, dicloruro de etileno, glicerina, alcoholes, agua y similares o mezclas de las sustancias mencionadas son también adecuados para esta finalidad. Una combinación de dos o más baños puede usarse también ventajosamente, comprendiendo el primer baño una sustancia que tenga un ligero efecto precipitante sobre el cianuro polivinilidénico, dando una fibra que se soporte por sí misma, y usándose el baño o baños subsiguientes para extraer el líquido del primer baño que subsiste en el filamento. Por ejemplo, un baño de nitrobenzeno seguido por un baño compuesto de acetona y agua proporcionan una combinación de baños a partir de la cual pueden obtenerse fácilmente filamentos excelentes. El uso de una solución relativamente volátil tal como una mezcla de agua y acetona, disminuye asimismo el tiempo requerido para secar los filamentos. Los filamentos pasan desde las soluciones de los baños



187040

5 a través de una atmósfera secadora, tal como aire, vapor, nitrógeno o similares a encima de bobinas, conos u otros medios adecuados. El estiramiento del filamento se realiza preferentemente durante la hilatura haciendo pasar el filamento entre rodillos que giran a velocidades que aumentan de rodillo a rodillo. Los filamentos pueden estirarse tanto como en un 500 % o más de su longitud original por este método.

10 Los filamentos de cianuro polivinilidénico lineal pueden también hilarse en seco expulsando una solución del polímero a través de una tobera convencional en una celda de hilatura a través de la cual se hace pasar un medio evaporativo inerte tal como los arriba mencionados, para evaporar el disolvente del filamento expulsado.

15 Los filamentos preparados por los citados métodos se caracterizan porque muestran un dibujo cristalino cuando se examinan por métodos de difracción con rayos X. La orientación de las moléculas del polímero lineal da como resultado filamentos y películas que tienen una resistencia a la tracción y una flexibilidad que exceden con mucho a las de los obtenidos partiendo de los polímeros vinílicos y vinilidénicos comúnmente usados en la preparación de filamentos. Por ejemplo, es posible obtener filamentos con resistencias a la tracción en exceso de 3500 Kgs./cm².

25 Los filamentos preparados a partir de polímeros lineales de cianuro vinilidénico se caracterizan además porque son generalmente incoloros o ligeramente amarillos y con preferencia oscilan en tamaño desde 0.01 a 0.50 mm. en diámetro, aunque pueden prepararse filamentos mayores o menores.



187040

5 El cianuro vinilidénico polímero puede también es-
tirarse en frío, es decir, estirando polímero en la forma fun-
dida a través de un orificio dentro de una atmósfera de aire,
con lo cual se obtienen filamentos que poseen propiedades de
resistencia y de flexibilidad comparables a las de los prepa-
rados a partir de soluciones del polímero.

10 También pueden prepararse películas, que poseen
propiedades similares a las de los filamentos, a partir de
soluciones de cianuro vinilidénico polímero simplemente colan-
do la solución, con preferencia con una concentración de po-
límero desde 10 a 25 % en peso, sobre una superficie calen-
tada, depositándose la película a medida que se evapora el
disolvente. De este modo pueden prepararse películas finas
o películas de cualquier grueso deseado.

15 También pueden prepararse objetos moldeados de cual-
quier forma deseada a partir de cianuro vinilidénico monómero
simplemente colocando monómero en un molde y calentando hasta
que el monómero se polimeriza para formar una pieza clara y
dura. Los catalizadores de polimerización, seleccionados
20 con preferencia del grupo detallado antes, aumentan la rapi-
dez de polimerización y pueden usarse, si se desea.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de
polímeros de cianuro vinilidénico de acuerdo con el método de
este invento y el uso de soluciones de tales polímeros en la
preparación de filamentos y otros artículos conformados. Ha
de entenderse que el invento no queda limitado por los ejemplos
específicos porque hay, por supuesto, numerosas modificaciones
y variaciones. Todas las partes son en peso.



187040

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

EJEMPLO I.

15 partes de cianuro vinilidénico monómero se disuelven en 85 partes de benceno seco, exento de tiofeno. Como catalizador de polimerización se añaden 0.3 partes de beta-naftalinadiazobeta-mercapto naftalina. La solución se calienta luego a 45°C. durante 60 minutos, después de lo cual sedimentan pequeñas partículas de polímero limpio y duro. Se decanta el benceno y 15 partes del polímero así formado se disuelven en 85 partes de tetrametilensulfona. La mezcla se calienta a 100°C, con lo cual se obtiene una solución clara. La solución se expulsa luego a través de una tobera de un solo agujero dentro de un baño de nitrobenzono, seguido por un baño compuesto de 60 % de acetona y 40 % de agua, manteniéndose ambos baños a la temperatura ambiente. Luego el filamento se seca al vapor. El filamento es claro y flexible y tienen una resistencia a la tracción de 3585 Kgs/cm².

EJEMPLO II.

5 partes de cianuro vinilidénico monómero se disuelven en 95 partes de benceno seco, exento de tiofeno, y como catalizador se añaden 0.7 partes de para-metoxifenil-diazotioaftalina. Después de 65 minutos ha polimerizado el 95 % del monómero y sedimenta en forma de finas ápartículas. Después de retirar el benceno, 20 partes del polímero se disuelven en 80 partes de tetrametilensulfona. Esta solución se calienta luego a 75°C. y se expulsa a través de una tobera dentro de un baño de nitroetano y después de 2 minutos, dentro de un baño de acetona y agua. Se forma un filamento transparente con una resistencia a la tracción de 3023 Kgs/cm².



EJEMPLO III.

15 partes de cianuro vinilidénico monómero se disuelven en 85 partes de tetrametilensulfona y como catalizador de polimerización se añaden 0.1 partes de peróxido de benzóilo. Luego la mezcla se calienta a 45°C. durante 4 horas. El cianuro vinilidénico polimeriza y el polímero así formado se disuelve en la tetrametilensulfona. La solución polímera se calienta luego a 100°C. y se hila por una tobera dentro de un baño de nitrobenzeno. Después de 10 15 minutos en el nitrobenzeno el filamento se sumerge durante 15 minutos en un baño compuesto de 50 partes de agua y 50 partes de acetona, se saca del baño y se estira mientras se seca al aire. El filamento resultante tiene una resistencia a la tracción de 2671 Kgs/cm².

15

EJEMPLO IV.

5.4 partes de cianuro vinilidénico monómero se disuelven en 30.6 partes de tetrametilensulfona. Al reposar durante 16 horas a la temperatura ambiente, el cianuro vinilidénico ha polimerizado. La solución resultante se calienta luego a 100°C, se hila por una tobera dentro de nitrobenzeno y luego dentro de un baño compuesto de 50 partes de agua y 50 partes de acetona, donde el filamento es estirado a cuatro veces su longitud original. El filamento seco resultante tiene una resistencia a la tracción de 3168 Kgs/cm².

25



187040

EJEMPLO V.

15 partes de polímero preparado de acuerdo con el método del Ejemplo I se disuelven en 85 partes de dimetil formamida. La solución se calienta a 100°C. y se cuele sobre una superficie de acero pulido, que está calentada a 100°C. Se forma una película delgada y flexible.

EJEMPLO VI.

Una solución de polímero que contiene 15 partes de cianuro polivinilidénico con un peso molecular de aproximadamente 200.000 y 85 partes de tetrametilensulfona se calienta a una temperatura de 100°C. y se hila por una tobera dentro de un baño de nitrobenzono. Después de 10 minutos en el baño de nitrobenzono, el filamento se pasa a un baño compuesto de 10 partes de agua, 90 partes de acetona, y 3 1/2 partes de etilenglicol durante un intervalo similar de tiempo. El filamento es claro y flexible después de secado con vapor y tiene una resistencia a la tracción de 2110 Kgs/cm².

Aunque los filamentos y las películas y objetos moldeados preparados de acuerdo con los métodos de este invento son en general incoloros o ligeramente amarillos en su aspecto, es posible producir filamentos, películas y objetos moldeados coloreados simplemente incorporando colorantes a la solución del polímero.

Además de poseer una elevada resistencia a la tracción, y propiedades excelentes a la flexión, los productos polímeros de este invento tienen también una gran resistividad eléctrica, no son atacados por los productos químicos o los



187040

micro-organismos y no favorecen la combustión; por consiguient
te, son muy útiles en la fabricación de tejidos, géneros de
punto, artículos trenzados, hilos, cordelería, aislamientos
eléctricos, recubrimientos para tubos, telas protectoras,
5 productos laminares, varillas, tubos, y otros muchos artí-
culos manufacturados.

aunque el invento se ha descrito en relación con
ejemplos específicos, no se pretende limitarlo a los mismos,
porque numerosas modificaciones y variaciones serán eviden-
tes para los técnicos y quedan incluídas dentro del alcance
10 del invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
los Estados Unidos de América, el 26 de febrero de 1948, bajo
el número 11.336, se acoge a los beneficios del artículo 51
15 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

20 1º.- Un método de preparar cloruro polivinilidénico
polímero, caracterizado por polimerizar cloruro vinilidénico
monómero en un medio orgánico acídico, exento de iones.



1 949

187040

5 2º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque dicho medio orgánico es un líquido orgánico que es un disolvente para el monómero y no disolvente para el polímero, y la solución se mantiene en forma líquida, anhidra, con lo cual ocurre polimerización y el polímero es precipitado.

3º.- Un método según se reivindica en el punto 2º, caracterizado porque el líquido orgánico es un hidrocarburo aromático, preferentemente benceno y sus homólogos.

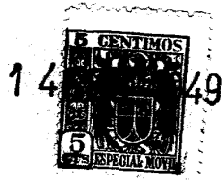
10 4º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque dicho medio es un líquido orgánico que disuelve el polímero de cianuro vinilidénico, y la solución se mantiene en forma anhidra, líquida, con lo cual se produce polimerización y se forma una solución de cianuro polivinilidénico.

15 5º.- Un método según se reivindica en el punto 4º, caracterizado porque el líquido orgánico es tetrametilensulfona o dimetilformamida.

20 6º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura de 20 a 75°C.

25 7º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se usa un catalizador de polimerización, con preferencia un tioceter diazoico.

8º.- Un método de preparar cianuro polivinilide-



187040

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

nico polímero.

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

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas por una sola cara.

5

Madrid, 14 FEB. 1949

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder