

201830

P.- 9610

61317 Case 5984

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



201830

-9 FEB. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de THE B. F. GOODRICH COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 230 Park Avenue, Nueva York, N. Y., E. U. A.  
por:

"UN METODO DE PREPARAR COPOLIMEROS DE CIANURO DE VINILIDENO CON HIDROCARBUROS DE BUTADIENO-1,3 HALOGENADOS"

Este invento se relaciona con la preparación de nuevos copolímeros de cianuro vinilidénico con un hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, copolímeros que constituyen resinas sintéticas extremadamente valiosas, resultando espe-

201830



cialmente útiles en la preparación de filamentos y films.

La presente invención crea un método para copolimerizar el cianuro vinilidénico con un hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, consistente en la mezcla íntima del cianuro vinilidénico con el hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, con lo que se produce la polimerización para formar un copolímero de cianuro vinilidénico con el citado hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, esencialmente alternante en l.l.

La presente invención crea también un método para copolimerizar el cianuro vinilidénico con un hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, consistente en disolver el cianuro vinilidénico y el hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado en un disolvente líquido para ellos, representando el citado hidrocarburo menos del 90% del peso de la solución total, con lo que se produce la polimerización, formándose un copolímero de cianuro de vinilideno y el hidrocarburo mencionado, que alterna esencialmente en l.l..

Hemos descubierto ahora que cuando el cianuro de vinilideno monómero (líquido claro a la temperatura ambiente) y sólido blanco a 0°, y que en su forma mas pura posee las siguientes propiedades físicas: P. fus  $\approx$  9.0° a 9.7° C.; P. ebul. = 40°C./5 mm.;  $d_4^{23} = 0.992$ ;  $n_D^{20} = 1.4411$ ) se le polimeriza con un hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, sea con o sin el uso de un catalizador de polimerización con un radical libre, se producen nuevos copolímeros, altamente útiles, duros, córneos y resinosos. Tales copolímeros, son, en substancia, copolímeros de estructura esencialmente alternante l.l., esto es: copolímeros que poseen la es-

201830



estructura -  $M_1-M_2 (M_1-M_2)_x M_1-M_2$  - en la que cada  $M_1$  es una unidad de cianuro vinilidénico  $\begin{matrix} H & & ON \\ | & & | \\ C & - & C \\ | & & | \\ H & & ON \end{matrix}$  cada  $M_2$  es una unidad de hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado y  $x$  es un número polidígito, preferentemente situado entre 60 y 7.000.

5 El hecho de que los copolímeros así obtenidos sean copolímeros de estructura esencial alternante 1;1. queda demostrado por el análisis de la composición del copolímero es nitrógeno y cloro y se verifica por la siguiente ecuación de copolimerización debida a F.M. Lewis, C. Walling etc. en Journal of American Chemical Society, 70, pag. 1.519, 1.948.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad \text{en la que}$$

$M_1$  = concentración del monómero  $M_1$  que no ha entrado en reacción.

15  $M_2$  = concentración del monómero  $M_2$  que no ha entrado en reacción.

$r_1$  = relación entre las constantes de velocidad para la reacción de un radical tipo  $M_1$  con  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente.

$r_2$  = relación entre las constantes de velocidad para la reacción de un radical tipo  $M_2$  con  $M_2$  y  $M_1$  respectivamente.

20 Cuando el producto de  $r_1$  y  $r_2$  (los valores de  $r_1$  y  $r_2$  se determinan resolviendo la ecuación arriba expresada para  $r_1$  y  $r_2$ ) es equivalente a 0, ello indica la formación de un copolímero de estructura alternante 1;1. esto es: de un copolímero que posee la estructura



que hemos visto anteriormente para los copolímeros del cianuro vinilidénico con 2 halo-butadienos que tales copolímeros

201830

poseen la estructura alternante 1:1. se muestra por el hecho de que cuando  $M_1 =$  vinilideno y  $M_2 =$  2-clorobutadieno-1,3, resultan  $r_1 = 0.0017$  y  $r_2 = 0.0102$ , es decir: que el producto  $r_1$  por  $r_2$  equivale a 0.000017, lo que indudablemente es, en substancia, cero.

Es sorprendente que el cianuro de vinilideno y los hidrocarburos butadieno-1,3 halogenados no se prestan a copolimerizar en general, porque se ha comprobado que las diolefinas conjugadas manifiestan una fuerte tendencia a formar con cianuro vinilidénico un aducto de Diels-Alder.

No obstante, cuando la copolimerización se efectúa conforme al método de este invento, la formación del aducto caro de realizarse, resulta sin importancia alguna para todas las finalidades prácticas.

Por causa del hecho de que puede ser obtenido fácilmente en cantidades comerciales y a relativamente bajo coste el hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado preferido para destinarle a formar copolímeros con el cianuro vinilidénico es el 2-clorobutadieno-1,3. Sin embargo, también polimerizan con el cianuro vinilidénico para suministrar excelentes copolímeros los otros 2-halobutadienos, incluyendo el 2-bromobutadieno-1,3, el 2-yodobutadieno-1,3, 2-cloro-3-metilbutadieno-1,3, el 2-bromo-3-metilbutadieno-1,3, el 1-bromo-2-metilbutadieno-1,3, el 2-yodo-3-metilbutadieno-1,3, el 1-fluor-2-metilbutadieno-1,3 y similares.

La polimerización misma puede ser realizada de varios modos. Un método preferente consiste en disolver primeramente el cianuro vinilidénico en el hidrocarburo butadie-

201830

no-1,3 halogenado en benceno u otro disolvente aromático tal como tolueno, metil-tolueno, triclorobenceno u otros semejantes, preferiblemente en cantidad tal que el disolvente represente menos del 90% en peso de la solución total. Otros disolventes aplicables con utilidad son los hidrocarburos alifáticos halogenados, tales como el dicloroetano, tricloroetano, clorobutano y sus semejantes. Esta solución se mantiene después a la temperatura de cerca de  $-15^{\circ}\text{C}$ . hasta  $100^{\circ}\text{C}$ . y preferentemente desde  $30^{\circ}\text{C}$ . hasta  $80^{\circ}\text{C}$ . con lo que se produce la polimerización formándose el deseado copolímero como un polvo blanco de partículas de pequeño tamaño. Si la polimerización se realiza de la manera indicada ningún catalizador es necesario, aunque también puede ser usado uno si así se desea. Cuando se utiliza mas del 90% de peso del disolvente es indispensable emplear un catalizador puesto que, de no utilizarlo bajo tales condiciones, se obtendría abundante cantidad de un aducto de Diels-Ader y solo una exigua porción del copolímero buscado. El copolímero así formado puede ser separado del medio de polimerización simplemente por filtración o-si se prefiere - es el medio de polimerización el que puede ser eliminado mediante un proceso de evaporación. Es importante que el medio de polimerización se halle libre de materias que inicien la polimerización iónica del cianuro vinilidénico por ejemplo, agua y otras fuentes de ión hidróxilo, ya que la presencia de tales materias no favorecen la formación del deseado copolímero de constitución alternante, sino que mas bien influenciaría en la formación de cantidades de cianuro de polivinilideno de pobre

201830

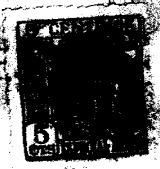
calidad. Por estas razones el proceso de polimerización a que se refiere esta invención no puede ser efectuado en un sistema en emulsión.

Alternativamente, la polimerización puede ser realizada sin el empleo de un disolvente o de otro líquido que sirva de medio para los monómeros, esto es; sencillamente por calentamiento y agitación de una mezcla de los monómeros, con o sin aplicar un catalizador de polimerización. Sin embargo, dicho método de polimerización no resulta especialmente preferible, ya que la polimerización tiende a progresar tan rápidamente que el copolímero producido resulta ligeramente carbonizado a pesar de que el copolímero pertenezca al tipo de estructura esencial alternante 1:1. También es cierto que la polimerización puede ser efectuada a temperaturas tan bajas como  $-15^{\circ}\text{C}$  o más bajas y tan altas como  $100^{\circ}\text{C}$  e incluso superiores, independientemente de que se utilice o no un catalizador. También pueden adicionarse -si así se desea- nuevas cantidades de uno de los monómeros o de ambos y también del catalizador o del disolvente, durante el curso de la polimerización, sea continua o intermitentemente sobre la mezcla inicial sometida al proceso, sacando de esta suerte, plena ventaja de la capacidad de la instalación de que se disponga para convertir prácticamente la operación en un proceso continuo o semicontinuo.

Entre los catalizadores que son convenientes para su aplicación en la polimerización figuran los compuestos peroxidados tales como el peróxido de plata, los perboratos, los percarbonatos, el peróxido de benzoilo, el peróxido de ca-



201830



El cuadro I muestra las proporciones de carga empleadas, las transformaciones obtenidas, el análisis del copolímero y otros datos pertinentes

Cuadro I

<u>Ejemplos</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>
Partes de benceno-	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	4.15	20.75
Porcentaje en peso del benceno.	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	50.0	83.0
Partes de cianuro de vinilideno.	1.31	1.31	0.91	0.91	0.53	0.17	1.95	1.95
Porcentaje molar de cianuro de vinilideno.,	70.0	70.0	50.0	50.0	30.0	10.0	50.0	50.0
Partes de 2-cloro butadieno-1,3	0.64	0.64	1/04	1.04	1.42	1.73	22	2.2
Porcentaje molar del 2clorobutadieno-1,3.	30.0	30.0	50.0	50.0	70.0	90.0	50.0	50.0
Partes del catalizador (peróxido de O-Oxidobenzoylo)	0.0098	0.0098	0.0098	0.0098	0.0098	0.0098	0.0	0.0
	0.0098							
Porcentaje en peso del catalizador (basado en el peso total del monómero)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
Tiempo de polimerización (en horas)	18.5	18.5	18.5	18.5	3.0	3.0	1.0	3.0
Porcentaje de transformación	32.0	24.0	37.0	59.0	18.0	27.0	70.0	34.0
Porcentaje en peso del nitrógeno en el copolímero	16.89	16.85	16.42	16.48	16.06	16.02	16.35	16.75
Porcentaje molar del cianuro de vinilideno en el copolímero.	50.0	49.9	48.9	49.0	47.7	47.7	48.4	49.5

201830

3 FEB 1950

Los ejemplos muestran claramente que ambos monó-  
meros entran en la cadena polimera en proporciones esencial-  
mente equimolares, con independencia del grado de tendencia  
del monómero hacia la transformación polimera y de la canti-  
dad inicial del mismo en la operación.

Quando sustituimos por otro de los hidrocarburos  
butadieno-1,3 halogenados 5, elegido entre los arriba mencio-  
nados el 2-clorobutadieno-1,3 de los precedentes ejemplos,  
los copolímeros así obtenidos poseen propiedades generalmente  
equivalentes a las del copolímero cianuro vinilidénico-cloro-  
propeno. De igual manera, si se realiza la polimerización  
de acuerdo con otros métodos convencionales, empleando otro  
de los catalizadores peroxigenados antes citados o no utili-  
zando catalizador ninguno, los resultados obtenidos son ex-  
celentes.

Los copolímeros que se preparan conforme a este  
invento se caracterizan por constituir materias duras, resi-  
nosas, inelásticas, insolubles en benceno, tolueno, éteres  
y alcoholes. Además los copolímeros así preparados resul-  
tan relativamente estables a la temperatura ordinaria, pe-  
ro funden a temperaturas próximas a 240°C sin ninguna des-  
composición.

Estas deseables propiedades hacen a los copolímeros  
de la presente invención extremadamente valiosos para la hila-  
tura por fusión de filamentos sintéticos de cualquier tamaño  
que se desee, poseyendo una resistencia a la tracción excep-  
cionalmente elevada, bajo alargamiento, excelente resistencia  
a la acción de ácidos y álcalis, así como muchas otras pro-

201890



5 propiedades ventajosas. Las cualidades físicas de los filamentos así preparados resultan excelentes y pueden ser todavía mejoradas mediante un proceso de estiramiento en frío. Como complemento de su especial utilidad para la preparación de filamentos, los copolímeros de este invento resultan útiles también en la preparación de objetos moldeados y pueden ser colados a la forma de excelentes películas.

10 Aunque se han descrito en esta Memoria ejemplos específicos de la invención, no se desea limitarla únicamente a ellos, sino que por el contrario, esta comprende todas las variantes y modificaciones que se incluyen dentro de su propio alcance.

- N O T A -

15 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:

12. - Un método de preparación de un copolímero caracterizado por copolimerizar cianuro vinilidénico con un hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado

201830



2º. - Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en un medio no-iónico y no-acuoso.

5 3º. - Un método de acuerdo con los puntos 1 o 2, caracterizado por mezclar cianuro vinilidénico y el hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, con lo que se realiza la polimerización para producir un copolímero de cianuro vinilidénico con el citado hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado, de estructura esencialmente alternante 1;1.

10 4º. - Un método de acuerdo con los puntos 1 o 2, caracterizado por disolver cianuro vinilidénico y el hidrocarburo butadieno-1,3 halogenado en un disolvente líquido para ellos, representando el citado hidrocarburo menos del 90% del peso de la disolución total, con lo que se produce  
15 la polimerización, formándose un copolímero de cianuro de vinilideno con el mencionado hidrocarburo, de estructura esencialmente alternante 1;1.

20 5º. - Un método de acuerdo con el punto 4, caracterizado por la adición de un catalizador peroxigenado a la disolución.

6º. - Un método de acuerdo con los puntos 4 o 5, caracterizado por el hecho de que el cianuro vinilidénico y el hidrocarburo se disuelven en un hidrocarburo aromático.

25 7º. - Un método de acuerdo con el punto 6, caracterizado por el hecho de que el disolvente es benceno.

8º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 4 - 7 caracterizado por el mantenimiento de la disolución a una temperatura entre 30°C y 80°C.

201830

9 FEB 1952

52

9º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el citado hidrocarburo butadieno-1;3 halogenado es el 2-clorobutadieno-1;3.

5

10º. - Un método de preparar copolímeros de cianuro de vinilideno con hidrocarburos de butadieno-1;3 halogenados.

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

10

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

Madrid,

- 9 FEB. 1952

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder