

201832

P.- 9612.-

Nº. 61339 Blanket Case 5895-5-7-8
5963-4.



-9F

-9 FEB. 1952

201832

PARA REPRODUCCION
DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTES DE INVENCION

en

ESPAÑA

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 PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS
DE CIANURO DE VINILIDENO".

Esta invención trata de la preparación de nuevos copolímeros del cianuro de vinilideno con ciertos otros monómeros polimerizables con él, copolímeros que resultan extremadamente útiles para la preparación de filamentos y películas.

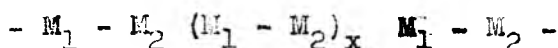
Se ha descubierto que cuando el cianuro de vi-

201832

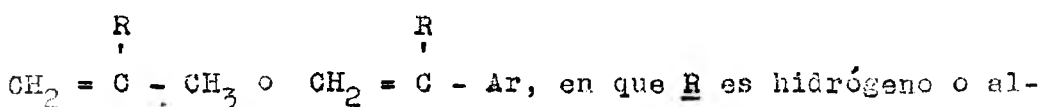


nilideno (un líquido claro a la temperatura ambiente y un sólido blanco a 0°C, dotado de las siguientes propiedades físicas cuando está en su estado de mayor pureza: P.f = 9.0°C a 9.7°C; P.e = 40°C/5 mm.; $d_4^{25} = 0.992$ y $N_D^{20} = 1.4411$) es polimerizado con ciertas otras materias monómeras polimerizables, en presencia de un catalizador de radical libre y de tal modo que la proporción del cianuro vinilidénico que entra en reacción esté dentro de cierta gama específica que depende de la naturaleza del segundo monómero, se obtienen nuevos copolímeros de gran utilidad.

Estos copolímeros son esencialmente copolímeros 1 : 1 alternativos, esto es: copolímeros poseyendo la estructura:



en que cada M_1 es una unidad de cianuro vinilidénico; cada M_2 es una unidad del segundo monómero y x es cualquier número, de preferencia entre 10 y 30.000 aproximadamente. El segundo monómero es: bien (1) una olefina de fórmula



Cuando la proporción de cianuro vinilidénico en la carga de materia sometida al proceso de polimerización se

201832



halla dentro de la gama específica (gama que indicaremos después para cada clase de monómeros) el análisis revela que el copolímero resultante contiene esencialmente 50 moles por ciento de cianuro vinilidénico, o sea: que una unidad de cianuro vinilidénico entre en la cadena copolímera por cada unidad del segundo monómero. Con objeto de determinar si las respectivas unidades alternan, esto es: si el copolímero posee la estructura arriba mencionada, se utiliza usualmente la siguiente ecuación de copolimerización de F.W. Lewis. C. Walling etc. (Journal of The American Chemical Society, 70, 1519 (1948)).

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{M_2} \cdot \frac{r_1 (M_1) + (M_2)}{r_2 (M_2) + (M_1)}$$

en la que: (M_1) = concentración del monómero (M_1) que no ha entrado en reacción.

(M_2) = concentración del monómero (M_2) que no ha entrado en reacción.

(r_1) = relación entre las constantes de proporción para la reacción del radical tipo M_1 con M_1 y M_2 respectivamente.

r_2 = relación entre las constantes de proporción para la reacción entre el radical tipo M_2 con M_2 y M_1 respectivamente.

Cuando las unidades alternan el producto de r_1 y r_2 (los valores de r_1 y r_2 se determinan despejando r_1 y r_2 en la ecuación) es equivalente a cero. Se ha encontrado que el producto de los valores de r_1 y r_2 como ha sido calculado pa-

201832



3.1952

ra los sistemas copolímeros del presente invento equivale esencialmente a cero, lo que demuestra que los copolímeros del presente invento poseen esencialmente la estructura alternativa 1 : 1.

5 Resulta altamente sorprendente que el cianuro vinilidénico se polimerice con monómeros del tipo arriba reseñado para producir copolímeros alternativos 1 : 1, ya que casi sin excepción las parejas de monómeros manifiestan una muy fuerte tendencia a polimerizarse sin orden alguno, más bien que a formar el tipo de copolímero alternativo que se describe en este invento.

10 Como hemos indicado antes, olefinas de la fórmula $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ o $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{Ar}$ (en que R es hidrógeno o un grupo alkilo y Ar es un radical aromático) pueden ser polimerizadas con cianuro vinilidénico, de acuerdo con el presente invento.

15 Dentro de la clase de los monómeros que poseen estructuras correspondientes a las fórmulas antes citadas, se incluyen: el isobutileno (2 - metil - propeno - 1); el 2 - metilbuteno - 1; 2 - metilpenteno - 1; el 2,3-dimetilbuteno - 1; el 2,3 - dimetilpenteno 1,2,4 dimetilpenteno - 1; el 2,3,3-trimetilbuteno - 1,2 - metilepteno 1; el 2-3 dimetilexeno 1; el 2-4 dimetilexeno - 1; el 2,5-dimetilexeno-1; el 2-metil-3-etilpenteno-1; el 2,3,3-trimetilpenteno-1; el 2,3,4-trimetilpenteno-1; el 2,4,4-trimetilpenteno-1; el 2-metilocteno-1; el 2,6-dimetilepteno-1; el 2,6-dimetilocteno-1; el 2,3-dimetildeceno-1; el 2-metilnonadeceno-1 y otros semejantes.

201832



También se incluyen dentro de esta clase de compuestos el estireno que se utiliza con preferencia por causa de su disponibilidad y bajo coste, así como los estirenos sustituidos, tales como el alfa-metil-estireno, alfa-etil estireno, alfa-butilestireno, alfa-cloroestireno, alfa-bromoestireno, 2-5 dicloroestireno, 2-5 dibromoestireno; orto, meta y para-metoxiestireno, para-alfa-dimetilestireno, para metilestireno; 3-4-dicloroestireno, 3-4-difluorestireno, orto-meta- y para fluor-estirenos, 2-6-dicloroestireno, 2-6-difluorestireno, 3 fluor-4-cloroestireno, 3 cloro-4-fluorestireno, 2-4-dicloroestireno, 2-4-5-tricloroestireno dicloro monofluorestirenos y otros semejantes. El propileno puede ser también empleado como segundo monómero en el proceso del presente invento.

Cuando utilizamos olefinas que poseen las estructuras $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ la mezcla de monómeros destinada a polimerizarse deberá contener de 1 a 95 moles por ciento de cianuro vinilidénico con objeto de que se obtenga un copolímero de estructura esencialmente alternativa 1 : 1, mientras que copolímeros alternativos de cianuro vinilidénico con olefinas de la fórmula $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{Ar}$ son obtenidos cuando la masa inicial contiene de 1 a 50 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

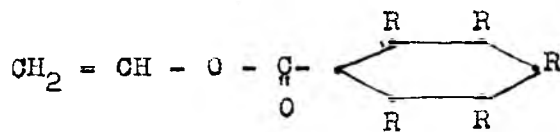
Los esterés vinílico o isopropenílico de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados o los ácidos monocarboxílicos aromáticos pueden también ser polimerizados con cianuro vinilidénico para dar copolímeros de estructura esen-

201832



cialmente alternativa 1 : 1. Entre los ejemplos ilustrati-
vos de semejantes esteres figuran el acetato vinílico, el
propionato vinílico, el butirato vinílico, el isobutirato
vinílico, el valerianato vinílico, el caproato vinílico, el
5 enantato vinílico y otros semejantes. Los ésteres viníli-
cos que pueden ser polimerizados con cianuro vinilidénico,
conforme el presente invento, pueden poseer la estructura
 $CH_2 = CH - O - \underset{O}{\overset{||}{C}} - Ar$, en la cual Ar representa un radical
aromático que posee todos los átomos de hidrógeno enlazados
10 con el átomo de carbono.

Por causa de su bajo coste y por el hecho de
que puede ser fácilmente obtenido en cantidades comercia-
les, el benzoato vinílico es el monómero preferido a este
respecto. No obstante, otros monómeros incluidos dentro de
15 esta clase general se polimerizan también con cianuro vini-
lidénico dando buenos resultados. Entre tales otros monó-
meros están los homólogos del benzoato vinílico de la fór-
mula



en que R representa a un miembro del grupo consistente en
átomos de hidrógenos o radiales alcohólicos inferiores, co-
mo por ejemplo el Toluato vinílico (que puede ser prepara-
do conforme el método de la patente norteamericana 2,411,962)

201832



y otros semejantes; monómeros del grupo general arriba indicado en los que el radical aromático ha sido substituído por halógenos, tales como el p. clorobenzoato vinílico, o-clorobenzoato vinílico, m-clorobenzoato vinílico, o bromobenzoato vinílico, y halobenzoatos vinílicos similares, todos los cuales pueden ser preparados por el método de la patente norteamericana 2.465.316; monómeros del grupo general arriba indicado cuyo radical aromático ha sido substituído por grupos alcoxi, como por ejemplo p-metoxibenzoato vinílico, o-metoxibenzoato vinílico, p-etoxibenzoato vinílico, y alcoxibenzoatos vinílicos similares que pueden ser preparados de acuerdo con el método de la patente norteamericana 2.465.317. Entre los ésteres adicionales que pueden ser utilizados se incluyen los siguientes ésteres isopropenílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos: acetato isopropenílico, propionato isopropenílico, butirato isopropenílico, isobutirato isopropenílico, valerianato isopropenílico y caproato isopropenílico.

También pueden ser usados los siguientes ésteres: benzoato isopropenílico, paraclorobenzoato isopropenílico, ortobromobenzoato isopropenílico, metaclorobenzoato isopropenílico, toluato isopropenílico, alfacloro acetato isopropenílico y alfabromo propionato isopropenílico.

Otros monómeros que pueden ser polimerizados con cianuro vinilidánico dando buenos resultados son el alfabromoacetato vinílico, el alfacloropropionato vinílico, el alfabromopropionato vinílico, el alfayodopropionato vinílico,

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



201832

el alfaclorobutirato vinílico, el alfaclorovalerianato vinílico y el alfabromo valerianato vinílico y sus semejantes.

Los copolímeros de estructura alternativa se obtienen con ésteres vinílicos e isopropenílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados cuando la carga contiene aproximadamente de 1 a 90 moles por ciento de cianuro vinilidénico y también se obtienen con ésteres vinílicos e isopropenílicos de ácidos monocarboxílicos aromáticos cuando la carga contiene de 1/2 hasta 90 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

Las monoolefinas 2-halogenadas que pueden ser polimerizadas con cianuro vinilidénico de acuerdo con esta invención son, entre otros, el 2-cloropropeno, el 2-clorobuteno, el 2-cloropenteno, el 2-cloroexeno, el 2-clorohepteno, el 2-bromobuteno, el 2-bromohepteno, el 2-fluorexeno, el 2-fluorbuteno, el 2-yodopropeno, el 2-yodopenteno y el 2-yodohepteno.

El tercer tipo de monómero que forma copolímeros de estructura esencial alternativa 1 : 1 en conformidad con la presente invención comprende los metacrilatos alquílicos, tales como aquellos cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono como por ejemplo: el metacrilato metílico, el metacrilato etílico, el metacrilato propílico, el metacrilato butílico, el metacrilato amílico, el metacrilato exílico, el metacrilato eptílico y el metacrilato octílico. Debe sobreentenderse, sin embargo, que los metacrilatos alquílicos cuyo grupo alquilo contiene más de 8 átomos

201 832



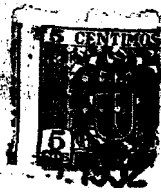
de carbono - por ejemplo, el metacrilato decílico y otros semejantes - también forman copolímeros utilizables con el cianuro vinilidénico y quedan incluidos por ello dentro del contenido de esta invención.

5 La estructura alternativa 1 : 1 se presenta en el sistema copolímero metacrilato alquílico - cianuro vinilidénico cuando la masa sometida a la polimerización contiene de 20 a 90 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

10 Los monómeros restantes que polimerizan con el cianuro vinilidénico para formar copolímeros dentro del campo de esta invención son el cloruro vinílico, el cloruro vinilidénico y el 2-cloropropeno. Si se utiliza el clorurovinílico se obtienen copolímeros de estructura alternante 1 : 1 cuando la masa inicial contiene de 5 a 45 moles por ciento
15 de cianuro vinilidénico. Si se usa el cloruro vinilidénico la estructura alternante se presenta cuando la masa inicial contiene de 5 a 90 moles por ciento de cianuro vinilidénico. Y con el 2-cloropropeno la alternación sobreviene cuando la masa preparada para la polimerización contiene
20 de 1 a 50 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

La polimerización misma puede ser efectuada por varios caminos diferentes, un método preferente consiste en disolver primeramente el cianuro vinilidénico y el segundo monómero en benceno o en otro disolvente aromático tal como
25 tolueno, metiltolueno, triclorobenceno u otros semejantes, preferiblemente libres de impurezas que iniciarían la polimerización iónica del monómero y en tal cantidad que el di-

201832



solvente comprende aproximadamente el 30 al 80% del peso de la disolución total. Se añade a la disolución un catalizador que facilite la polimerización y la mezcla resultante se calienta a la temperatura de 30 grados C a 80°C aproximadamente, a consecuencia de la cual se produce la polimerización que forma el deseado copolímero con el aspecto de un polvo blanco de partículas de pequeño tamaño.

El copolímero así formado puede ser separado del medio de polimerización simplemente por filtración o, si se prefiere el medio de polimerización puede ser separado por evaporación.

Un segundo método de polimerización consiste en agitar el monómero en un hidrocarburo alifático líquido (que no disuelva al cianuro vinilidénico) -por ejemplo: exano o eptano - en presencia de un catalizador para la polimerización, con lo cual se forma el copolímero y puede ser separado del medio de polimerización mediante filtración o por evaporación de dicho medio. Es importante, si se usa este método de polimerización que el hidrocarburo alifático líquido se halle exento de impurezas que iniciarían la polimerización iónica del cianuro vinilidénico.

Alternativamente, la polimerización puede ser realizada sin usar disolvente u otro medio líquido para los monómeros, es decir: sencillamente por calentamiento y agitación de la mezcla de los monómeros con el catalizador de la polimerización. También puede ser efectuada la polimerización a temperaturas tan bajas como 0°C o más bajas to-

201 832

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500

avía o tan altas como 100°C e incluso más altas a condición de que se utilice un catalizador que se disocie en radicales libres a la temperatura de polimerización.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de copolímeros del cianuro vinilidénico con los otros monómeros arriba enumerados, pero no deben interpretarse como una limitación del campo del presente invento, ya que existen, desde luego, numerosas variantes y modificaciones posibles de los mismos.

Ejemplos 1 a 6.

Se prepara una serie de cuatro copolímeros: cianuro vinilidénico - acetato vinílico, adicionando los monómeros a benceno (excepto en el ejemplo 2 donde no se emplea el benceno) adicionando peróxido de o-o'-diclorobenzoilo como catalizador de la polimerización - y calentando la disolución resultante hasta cerca de 45°C, punto en que sobreviene la polimerización para formar el copolímero de estructura alternada 1 : 1. Después de 130 minutos el copolímero es separado por filtración. El cuadro siguiente expone las proporciones iniciales o de carga de los monómeros y del catalizador, el porcentaje nitrogenado del copolímero, así como el porcentaje en moles del cianuro vinilidénico en el mismo producto.

201832



	<u>Ej. 1º.</u>	<u>Ej. 2º.</u>	<u>Ej. 3º.</u>	<u>Ej. 4º.</u>	<u>Ej. 5º.</u>	<u>Ej. 6º.</u>
Partes de Benceno	2.8	0.0	3.3	12.24	1.1	1.3
5 Partes de Cianuro de Vinilideno	0.2	9.9	2.0	14.6	2.0	4.07
10 Porcentaje en moles de cianuro vinilidénico	2.0	12.4	17.0	32.8	50.0	83.0
Partes de acetato vinílico	11.0	77.5	11.0	33.0	2.2	0.88
15 Porcentaje en moles de acetato vinílico.	98.0	87.6	83.0	67.2	50.0	17.0
Partes del catalizador	0.022	0.043	0.026	0.024	0.008	0.01
20 Porcentaje en peso del catalizador por monómeros	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.2
25 Porcentaje de Me en el copolímero	16.05	16.50	16.87	17.4	18.4	19.97
30 Porcentaje en moles del cianuro vinilidénico en el copolímero	47.06	48.5	49.0	50.8	54.0	58.00
35 Transformación % basado en el peso total de los monómeros cargado.	2.7	6.4	3.1	35.0	8.6	4.6

Ejemplo 7.

Se prepara un copolímero de cianuro vinilidénico - acetato vinílico por polimerización de cantidades 1 : 1 molares de los dos monómeros en una disolución de benceno 20%

201 832



(basada sobre el peso total de los monómeros) usando 0.05% de peróxido de o-o'-diclorobencilo como catalizador y manteniendo la disolución a una temperatura entre 40° - 50°C, durante el tiempo de polimerización. Después de 3 horas se extrae el copolímero por filtración y se disuelve en Dimetilformamida, dando una viscosidad intrínseca de 4.5 (a la concentración de 0.39%) lo que demuestra que el copolímero posee un peso molecular relativamente alto.

Se prepara un segundo copolímero por el mismo método excepto que se emplean 0.09% del catalizador. La disolución de 0.22% de este copolímero en Dimetilformamida presenta una viscosidad intrínseca de 2.90, demostrando que cuando se aumenta la cantidad de catalizador, el peso molecular decrece según lo manifiesta la viscosidad intrínseca. El análisis determina que ambos copolímeros contienen 50 moles por ciento de cianuro vinilidénico y se reblandecen a una temperatura de 150°C.

Ejemplos 8 a 13.

Se prepara una serie de seis copolímeros de cianuro vinilidénico - benzoato vinílico, adicionando los monómeros a benceno (excepto en el Ejemplo 13 en el que no se usa disolvente) añadiendo peróxido de o-o'-diclorobencilo como catalizador de la polimerización y calentando la disolución resultante hasta cerca de 43°C, temperatura en la que sobreviene la polimerización para formar copolímeros de estructura 1 : 1 esencialmente alternante. Después de 17 horas en los ejemplos 8 a 12 y de 45 minutos

201832

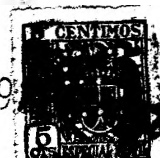


en el ejemplo 13 se separa el copolímero por filtración.

El cuadro que sigue detalla las cantidades iniciales de los monómeros y del catalizador, el porcentaje nitrógeno en el copolímero y el porcentaje en moles de cianuro vinilidénico en el mismo producto.

	<u>Ej. 8</u>	<u>Ej. 9</u>	<u>Ej. 10</u>	<u>Ej. 11</u>	<u>Ej. 12</u>	<u>Ej. 13</u>
Partes de Benceno	23.7	22.0	17.4	13.3	8.6	0.0
10 Partes de Cianuro de vinilideno	0.436	1.36	2.0	2.46	2.37	4.0
15 Porcentaje en moles de cianuro vinilidénico	10.0	30.0	50.0	70.0	90.0	50.0
Partes de benzoato vinílico	7.5	6.0	3.8	2.0	0.5	7.6
20 Porcentaje en moles de benzoato vinílico	90.0	70.0	50.0	30.0	10.0	50.0
Partes del catalizador	0.0079	0.0074	0.0058	0.0045	0.0029	0.012
25 Porcentaje en peso del catalizador por monómeros	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
30 Porcentaje de N en el copolímero	11.87	12.65	13.41	13.70	15.62	13.9
35 Porcentaje en moles del cianuro vinilidénico en el copolímero	48.4	50.9	53.1	54.2	59.5	54.5
40 Transformación (% basado en el peso total de los monómeros cargado).	13.0	17.0	17.0	15.0	5.6	5.1

201832



Ejemplo 14.

0.2575 partes (21.1 moles por ciento) de cianuro vinilidénico y 1.2849 partes de estireno se disuelven en 0.7588 partes de benceno y la temperatura de la disolución se mantiene cerca de los 20°C. A los 5 minutos la disolución comienza a perder su transparencia y en 20 minutos ha precipitado abundante masa del copolímero. El análisis determina que el copolímero contiene 51 moles por ciento de cianuro vinilidénico. El copolímero así obtenido se reblan-
dece si es calentado a 175°C. Durante 30 minutos, pero permanece inalterable después de inmersión durante 24 horas en una disolución fuertemente alcalina:

Ejemplo 15.

Se disuelve una carga de 57.6 moles por ciento de cianuro vinilidénico y 42.4 moles por ciento (2 partes) de estireno en 13 partes de benceno a la temperatura ambiente. Después de 100 minutos se separa por filtración el copolímero que se ha formado y se determina analíticamente que contiene 15.4 por ciento de nitrógeno o 51.0 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

Ejemplo 16.

Se prepara una disolución conteniendo 0.5 partes (57.6 moles por ciento) de cianuro vinilidénico y 0.5 de estireno y se la divide en dos partes iguales. Se adiciona a una de dichas porciones 0.0027 partes de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo, reservando la porción restante pa-

201832



1962

ra utilizarla como control. Se colocan después ambas por-
ciones en una estufa a 48°C. La parte catalizada muestra la
primera formación de copolímeros y después de 18 horas se ob-
tiene un 86% de transformación (basada en el peso total de
5 la carga inicial de los monómeros) en comparación con el 66%
de transformación obtenida en la porción no catalizada. Las
propiedades de ambos copolímeros son esencialmente las mis-
mas. El análisis arroja un 15.90 por ciento de nitrógeno o
10 51.4 moles por ciento de cianuro vinilidénico para el copo-
límico obtenido mediante catálisis.

Ejemplo 17.

Se prepara un copolímero polimerizando 33 par-
tes en peso de una disolución de 1 a 5 de cianuro vinilidé-
nico y estireno (16.7 moles por ciento de cianuro vinilidé-
15 nico) en 67 partes de benceno a 0°C. El análisis del copo-
límico así obtenido denuncia 15.82 por ciento de nitrógeno
o 51.2 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

Ejemplo 18.

Se prepara una carga por la disolución de 0.12
20 partes de estireno y 0.90 partes de cianuro de vinilideno
(91 moles por ciento de cianuro vinilidénico) en 9.0 partes
de benceno y la solución resultante se divide en dos porcio-
nes; en una porción se añaden 0.09 partes de peróxido de
o-o'-diclorobenzoylo y la otra porción se conserva como con-
25 trol. Ambas porciones se calientan después a 45°C duran-
te 24 horas. Los copolímeros obtenidos de ambas porciones de

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

201832

la disolución arrojan por análisis 54.6 moles por ciento de cianuro vinilidénico y poseen propiedades físicas similares.

Ejemplo 19.

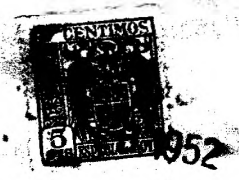
Se disuelve una parte de cianuro vinilidénico monómero en 3 partes de alfa metil estireno y 3 partes de benceno. Se adicionan gradualmente 0.0027 partes de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo a la disolución de los monómeros con lo que se produce la polimerización y el copolímero precipita de la solución y es filtrado y lavado con benceno. El copolímero así obtenido posee 51.4 moles por ciento de cianuro vinilidénico, según demuestra el análisis, funde bruscamente entre 175°C y 178°C y permanece esencialmente inatacado por ácidos o bases.

Ejemplos 20 a 22.

Una serie de tres copolímeros cianuro vinilidénico - isobutileno se preparan por adición de los monómeros a benceno, añadiendo peróxido de o-o'-diclorobenzoilo como catalizador de la polimerización y calentando la solución resultante a una temperatura de cerca de 45°C, con lo que se realiza la polimerización, para formar el copolímero de estructura esencialmente alternativa 1 : 1 bajo el aspecto de partículas blancas uniformemente pequeñas.

Después de 20 horas aproximadamente se separa el copolímero del medio de polimerización mediante filtración. El Cuadro siguiente indica las proporciones de carga de los monómeros y del catalizador, el porcentaje nitro-

201832



genado en el copolímero, el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero así como las transformaciones obtenidas.

CUADRO.

5	<u>Ejemplos Números</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
	Partes de benceno	14.5	14.5	14.5
	Porcentaje del peso de benceno	71.5	69.5	78.5
10	Partes de cianuro Vinilidénico cargadas	0.7	2.0	1.98
	Porcentaje molar de cianuro vinilidénico	8.9	24.6	41.9
	Partes de isobutileno cargadas	5.18	4.38	1.97
15	Porcentaje molar de isobutileno	91.1	75.4	58.1
	Partes cargadas del catalizador	0.008	0.006	0.004
20	Porcentaje del peso del catalizador	0.13	0.094	0.10
	Porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el polímero	50.0	51.0	53.4
25	Transformación(basada en el peso total cargado de los monómeros	18.9	43.9	50.9

Ejemplos 23 a 30.

30 Se prepara una serie de copolímeros de cianuro vinilidénico: cloruro vinílico partiendo de cargas que contienen un porcentaje molar de cianuro vinilidénico que varia aproximadamente entre 5 y 45. En el procedimiento utilizado, se coloca en el polimerizador 0.30% del peso (basado en

201832



el peso total de los monómeros destinado a cargar) de peróxido de o-o'-dibromobenzoilo. Se hace el vacío después en el polimerizador, se le sumerge en un baño de hielo seco - acetona y se introduce el cloruro vinílico dentro del polimerizador sometido al vacío. Después se hace usar el vacío y se añade el cianuro vinilidénico. Después se cierra herméticamente el polimerizador, se le calienta a una temperatura de cerca de 50°C y se le agita constantemente. Después de periodos de tiempo que varían entre 4.5 a 15 horas se detiene la polimerización enfriando el polimerizador hasta una temperatura de cerca de -70°C. Se adiciona benceno al contenido del polimerizador y se filtra la mezcla pastosa bencénica resultante, obteniendo un copolímero de cianuro vinilidénico con cloruro vinílico, de consistencia resinosa y alto peso molecular. El siguiente cuadro indica el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en la carga, el tiempo durante el cual se permite que continúe el proceso de polimerización, el porcentaje del monómero en la transformación polimérica (porcentaje basado en el peso total de los monómeros presentes) y el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero resultante (basado en el análisis del nitrógeno).

201832



Polimerización.

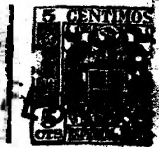
Ejemplos	Porcenta- je molar del cia- nuro vi- nilidé- nico en la carga		Tiempo (en horas)	Porcentaje de Transformación.				Porcen- taje molar de cianuro vinilidé- nico en el copolímero
23	4.04		8.0			2.0		44.00
24	8.17		8.0			4.0		48.38
25	12.38	8.0	a	16.5 (1)	2.0	a	10.0 (2)	49.47
26	16.63	8.0	a	16.5 (1)	2.0	a	14.0 (2)	50.65
27	21.06	8.0	a	16.5 (1)	2.0	a	20.0 (2)	51.15
28	25.54	8.0	a	16.5 (1)	2.0	a	24.0 (2)	52.20
29	34.80	8.0	a	16.5 (1)	2.0	a	24.0 (2)	55.84
30	44.46	8.0	a	16.5 (1)	2.0	a	25.0 (2)	59.70

(1) Varios de los ensayos realizados acerca del tiempo de polimerización dentro de esta gama que utilizan las mismas proporciones de carga.

(2) Varios de los ensayos realizados empleando idénticas mezclas de monómeros polimerizadas a diversas proporciones de transformación dentro de esta columna.

Ejemplos 31 a 33.

Se prepara una serie de copolímeros disolviendo varias cantidades de cianuro vinilidénico y cloruro vinilidénico en 15.8 partes de benceno y adicionando a cada una de las mezclas 0.15% en peso (basándose en el peso total de



los monómeros) de peróxido de o-o'-diclorobenczoilo como catalizador de la polimerización. Se deja que avance la polimerización, agitando, durante un periodo de 16 horas a la temperatura ambiente, transcurrido el cual se detiene el proceso enfriando las mezclas a -20°C. El copolímero sólido y resinoso se separa de la mezcla de polimerización por filtración. El cuadro I que sigue indica las proporciones de carga de los dos monómeros, el porcentaje molar inicial de cianuro vinilidénico en la carga y el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero.

Cuadro I

Ejemplos	Partes cargadas de cianuro de vinilideno	Porcentaje molar inicial de cianuro de vinilideno <u>no cargado</u>	partes cargadas de cloruro de vinilideno	Porcentaje molar de cloruro de vinilideno en el copolímero.
31	6.0	65.08	4.0	51.81
32	7.0	74.35	3.0	52.02
33	7.5	78.89	2.5	53.89

Ejemplos 34 a 41.

En los ejemplos siguientes el cianuro vinilidénico y el cloruro vinilidénico se polimerizan en masa, mezclando los monómeros entre sí y adicionando a cada carga 0.15% en peso de peróxido de o-o'-dibromobenczoilo como catalizador de la polimerización.

Después de diversos espacios de tiempo se detiene la polimerización enfriando las mezclas como en los ejem-



plos 31 al 33. Se adiciona benceno a las mezclas de polimerización para disolver los monómeros remanentes y se obtiene el sólido resinoso copolímero cianuro vinilidénico - cloruro vinilidénico por filtración de la mezcla pastosa benecénica resultante. El siguiente Cuadro II expone el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en cada carga, el tiempo durante el cual se deja continuar la polimerización, el porcentaje del monómero en la transformación polímera (basado en el peso total de monómeros cargados) y el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero resultante (basado en el análisis del N y del U).

Cuadro II

Ejemplos	Porcentaje molar del cianuro vinilidénico cargado	Polimerización.		Porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero
		Tiempo (en horas)	Porcentaje de transformación	
20	34 6.14	16	2.0	46.31
	35 12.13	16	3.5	49.05
	36 17.98	16	3.6	50.90
	37 23.70	16 a 24 (1)	4.0 a 18.0 (2)	52.39
	38 29.29	16	6.1	51.94
25	39 34.75	16 a 24 (1)	7.0 a 18.3 (2)	51.46
	40 45.31	16 a 24 (1)	7.0 a 17.5 (2)	51.55
	41 55.41	16 a 24 (1)	8.0 a 18.5 (2)	51.95

(1) Diversos ensayos realizados a los tiempos de polimerización dentro de esta gama,

201832



utilizando las mismas proporciones de carga.

- 5
- (2) Diversos ensayos realizados empleando idénticas proporciones de carga polimerizadas a diversas proporciones de transformación dentro de esta gama.

Ejemplos 42 a 44

10

Se prepara una serie de copolímeros de cianuro de vinilideno - metacrilato metílico, disolviendo diversas cantidades de los dos monómeros en benceno, adicionando 0.15% en peso (basado en el peso total de los monómeros cargados) de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo y calentando la mezcla resultante hasta una temperatura de unos 50°C, entre 2 y 4 horas, con lo que sobreviene la polimerización en la medida de un 8 a un 20% del total de los monómeros presentes para formar el copolímero resinoso que precipita de la solución bencénica y es separado por filtración.

15

20

El adjunto Cuadro menciona las proporciones de carga de los monómeros, las partes de benceno y el porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero (basado sobre el análisis de Nitrógeno).

201832



Ejemplos	Partes de cianuro vinilidénico	Partes de Metacrilato metílico	Porcentaje molar del cianuro vinilidénico en la carga	Partes de Benceno	Porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el copolímero
42	7.5	2.5	79.42	15.8	52.27
43	5.0	5.0	56.22	15.8	50.18
44	5.0	15.0	29.95	15.8	45.67

10 Ejemplo 45.

En una bomba de reacción de acero, recubierta interiormente de vidrio, se introducen cuatro partes (7,5 moles por ciento) de cianuro vinilidénico, 22 partes de benceno y 0.048 partes de peróxido de o-o'-diclorobenzóilo. Se cierra herméticamente la bomba y se substituye el aire por nitrógeno; se adiciona propileno a la bomba, desde un cilindro que sirva de depósito a esta substancia, hasta que hayan sido introducidas 26 partes de propileno, colocando entonces la bomba en un baño de agua mantenido a la temperatura de 43°C. Se continúa calentando la bomba durante un periodo de 20 horas después del cual se saca la bomba del baño, se da salida al exceso de presión y se enfría. Después de filtrar el contenido de la bomba, el copolímero formado por polimerización del cianuro vinilidénico con el propileno se obtiene como un sólido finamente pulverizado, formando una masa resinosa dura, pero que se reblandece por el calor. El análisis del copolímero determina que contiene 24.4% de nitrógeno o 53.5 moles por ciento de cianuro vinilidénico y constituye por tanto un copolímero de estructura 1 : 1 alternada. Este copolímero no se disuelve en solución acuosa

201832



alcalina.

Ejemplo 46.

Se repite el ejemplo 45 utilizando 7.8 partes de cianuro vinilidénico (42.5 moles por ciento) 44 partes de benceno y 0.012 partes de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo. Se adicionan a esta mezcla seis partes de propileno.

El copolímero obtenido es similar al resultante en el ejemplo 45 y se ha comprobado que contiene 52.1 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

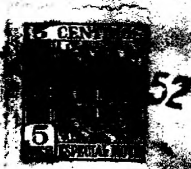
Ejemplo 47.

Se repite de nuevo el ejemplo 45 utilizando 5, 30, 70 y 95 moles por ciento de cianuro vinilidénico respectivamente. En cada caso el copolímero resultante contiene de 48 a 52 moles por ciento de cianuro vinilidénico, lo que demuestra que los copolímeros poseen la estructura esencialmente alternante 1 : 1.

Ejemplo 48.

2.4 partes (25 moles por ciento) de cianuro vinilidénico y 9.6 partes (75 moles por ciento) de acetato isopropenílico se adicionan a 12 partes de benceno. Se añaden después 0.13 partes de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo a la solución bencénica y toda la mezcla se calienta por un periodo de 22 horas a una temperatura de 40°C durante cuyo tiempo precipitan en el benceno partículas del copolímero, blanco y resinoso. Dicho copolímero se extrae después por filtración y se analiza para determinar su composición, en-

201832



contrándose que tal copolímero contiene 52 moles por ciento de cianuro vinilidénico. Es soluble en acetona, acetato isopropenílico y Dimetilformamida, pero resulta insoluble en benceno.

5

Ejemplos 49 a 52.

Se repite el ejemplo 48, salvo que se varía el porcentaje molar del cianuro vinilidénico en la carga de polimerización, puesto que en el ejemplo 49 se utiliza 1 peso molar por ciento; en el ejemplo 50, 50 moles por ciento; en el ejemplo 51.75 moles por ciento y en el ejemplo 52.90 moles por ciento.

10

15

En cada caso el copolímero obtenido contiene de 48 a 52 moles por ciento de cianuro vinilidénico, lo que demuestra que los copolímeros resultantes cuando la carga contiene de 1 a 90 por ciento de cianuro vinilidénico pertenecen todos al tipo de copolímero de estructura esencialmente alternante 1 : 1.

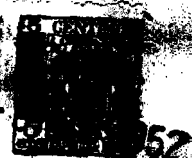
Ejemplos 53 a 56.

20

25

Se prepara una serie de copolímeros de cianuro de vinilideno - cloroacetato vinílico, mezclando entre sí cianuro vinilidénico y cloroacetato vinílico (el cloroacetato vinílico actúa como un diluyente) con peróxido de o-o'-diclorobenceno como catalizador de la polimerización y se calienta la mezcla resultante a una temperatura de 40°C, a la que se produce la polimerización que determina la formación de los deseados copolímeros. Después de cinco horas

201832



aproximadamente se separa el copolímero por filtración. El Cuadro siguiente contiene las proporciones empleadas de los monómeros y del catalizador, el porcentaje de nitrógeno en el copolímero y el porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el copolímero.

	<u>Ej. 53</u>	<u>Ej. 54</u>	<u>Ej. 55</u>	<u>Ej. 56</u>
Partes de cianuro de vinilideno	8.89	7.64	3.96	0.99
Porcentaje molar de cianuro vinilidénico	70.0	50.0	30.0	10.0
Partes de cloroacetato vinílico	5.90	11.8	14.28	13.75
Porcentaje molar de cloroacetato vinílico	30.0	50.0	70.0	90.0
Partes del catalizador	0.07	0.097	0.09	0.074
Porcentaje del Nitrógeno en el copolímero	16.40	15.32	14.58	14.14
Porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el copolímero	56.5	53.5	51.4	50.1

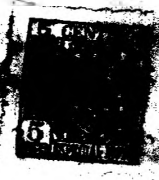
Adviértase en la tabla precedente que cuando la carga contiene de 2 a 70 moles por ciento aproximadamente de cianuro vinilidénico, el copolímero contiene aproximadamente 50 moles por ciento de cianuro vinilidénico, lo que demuestra la obtención de copolímeros de estructura 1 : 1 esencialmente alternante.

Ejemplos 57 a 62.

Se prepara una serie de seis copolímeros de cia-

201832

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

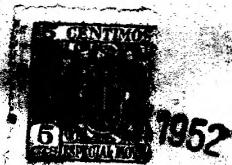


nuro vinilidénico -2-cloropropeno, mezclando varias cantidades de ambos monómeros con 0.15% (basado en el peso total de los dos monómeros) de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo y manteniendo las mezclas resultantes a una temperatura de 40°C desde 105 a 265 minutos. El copolímero obtenido al término de este tiempo, es analizado después para fijar su composición. El siguiente cuadro indica las proporciones empleadas de vinilideno, el tiempo durante el cual se mantiene la polimerización, el porcentaje de nitrógeno en el copolímero y el porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el copolímero.

	<u>Ej. 57</u>	<u>Ej. 58</u>	<u>Ej. 59</u>	<u>Ej. 60</u>	<u>Ejemp. 61</u>	<u>Ej. 62</u>
-15 Porcentaje molar del cianuro vinilidénico en la carga	1.963	4.910	9.829	14.758	24.644	49.524
Tiempo de polimerización (en minutos)	165	105	105	105	105	
20 Porcentaje de Nitrógeno en el copolímero	17.78	18.20	18.39	18.43	17.96	19.50
25 Porcentaje molar del cianuro de vinilideno en el copolímero	49.017	50.13	50.68	50.78	49.46	53.20

Como hemos revelado anteriormente, los copolímeros del presente invento resultan sumamente valiosos para la preparación de soluciones de las que puedan hilarse filamentos de cualquier tamaño deseado, que examinados a los rayos X presenten estructura cristalina y que posean resisten-

201 832



5 cia a la tracción excepcionalmente elevada, excelente resistencia a la acción de álcalis y ácidos, así como muchas otras propiedades ventajosas. Para poner un ejemplo ilustrativo, de la superior calidad del filamento obtenido mediante los copolímeros de la presente invención, se prepara una disolución al 12% en Dimetilformamida del copolímero de cianuro vinilidénico con acetato vinílico (copolímero cuyo análisis revela 50.8 moles por ciento de cianuro vinilidénico). La solución se hila dentro de un baño de agua para producir un filamento que se distiende en una zona caliente por una serie de operaciones. El filamento así preparado posee alta resistencia a la tracción (5694 Kg/cm^2), escaso alargamiento a la rotura y no es sensible a la acción de los ácidos ni de los álcalis. Además, este filamento no resulta termoplástico hasta los 210°C , tiene una densidad de 1.20 y presenta una contractilidad extremadamente baja a los 100°C . Además, otros de los copolímeros preparados conforme la presente invención, son también útiles en la elaboración de soluciones para hilatura y moldeado.

20 Además de ser soluble en Dimetilformamida los copolímeros son solubles también generalmente en sulfona de tetrametileno y en ciclopentanona. Resultan insolubles en acetona hirviente, en ácido acético en ebullición, en alcohol etílico, ciclohexanol, eter etílico, benceno, agua, dioxano y benceno.

25 Además, muchos de tales copolímeros se caracterizan también por poseer un punto definido de ablandamiento,

201832

puediendo ser hilados por presión y colados en excelentes películas.

5 Queda sobreentendido que los procedimientos específicos aquí descritos admiten diversas modificaciones posibles sin que ello signifique que se apartan del contenido propio del presente invento.

---- N O T A ----

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

1º. Un método de copolimerización de cianuro vinilidénico monómero con otros monómeros, caracterizado por efectuar la polimerización en un medio no-iónico y no-acuoso, y comprendiendo dicho otro monómero

25 (1) bien una olefina de la fórmula $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ o

$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{Ar}$ en que R es un hidrógeno o grupo

201832



alkilo y R un radical aromático o

- (2) bien un ester vinílico o isopropenílico de un ácido monocarboxílico alifático saturado o un ácido monocarboxílico aromático o
- (3) bien un metacrilato alquílico o
- (4) bien cloruro vinílico o
- (5) bien cloruro de vinilideno o
- (6) 2 cloropropeno.

5
10 Hallándose en tal proporción el cianuro de vinilideno en la citada mezcla que la polimerización produce un copolímero 1 : 1 esencialmente alternante, poseyendo la estructura $-M_1 - M_2 (M_1 - M_2)_x - M_1 - M_2 -$ donde cada M_1 es una unidad de cianuro vinilidénico, cada M_2 es una unidad del otro monómero mencionado y x es un número.

15 2°. Un método de acuerdo con el punto 1°, caracterizado por efectuar la polimerización en presencia de un catalizador peroxigenado, bien solo, bien en presencia de un hidrocarburo disolvente o diluyente además del catalizador peroxigenado.

20 3°. Un método según los puntos 1° ó 2°, caracterizado por mezclar entre sí, cianuro vinilidénico con un ester vinílico o isopropenílico de un ácido monocarboxílico alifático, en cantidad tal que la mezcla contenga de 1 a 90 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

25 4°. Un método de acuerdo con los puntos 1° ó 2°, caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico con una olefina de la fórmula $CH_2 = \overset{R}{C} - CH_3$, en que R es

201832

hidrógeno o un grupo alkilo, en cantidad tal que la mezcla contenga de 1 a 95 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

5 5º. Un método según los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico con una olefina de la fórmula $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{Ar}$, en que R es hidrógeno o un grupo alkilo y Ar es un radical aromático, en cantidad tal que la mezcla contenga de 5 a 95 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

10 6º. Un método conforme con los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico con un metacrilato alquílico, en cantidad tal que la mezcla contenga de 20 a 90 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

15 7º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico con cloruro vinílico, en cantidad tal que la mezcla contenga de 5 a 45 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

20 8º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico y cloruro de vinilideno, en cantidad tal que la mezcla contenga de 5 a 90 moles por ciento de cianuro de vinilideno.

25 9º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico y 2-cloropropeno, en cantidad tal que la mezcla contenga de 1 a 50 moles por ciento de cianuro vinilidénico.

10º. Un método para la preparación de copolí-

201832

-9FEB



meros de cianuro de vinilideno.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 9 FEB 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,

Alberto de Elzaburu