

2 0 7 1 3

P - 11.034.-

Nº 66.970 - Case 6.339



2 0 7 1 3  
953

10 JUN

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

2a. CERTIFICADO DE ADICION

por: "MEJoras INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 201.829", expedida el 13 de Febrero de 1.952, y que recae sobre "Un método de preparar copolímeros de cianuro de vinilideno con otro monómero".-

-----

Este invento se refiere a nuevos copolímeros del cianuro de vinilideno con ácidos carboxílicos alifáticos olefínicamente no saturados y a la preparación de los mismos, cuyos copolímeros constituyen materias resinosas extremadamente útiles.

En las Patentes de Estados Unidos números



2.476.270 y 2.502.412 de Alan E. Ardis y 2.514.387 de Harry Gilbert se revelan nuevos métodos para preparar el cianuro de vinilideno monomérico. La Patente de Estados Unidos número 2.589.294 de Richard F. Schmidt y otros revela la preparación de útiles homopolímeros del cianuro de vinilideno.

El cianuro de vinilideno monomérico es un líquido claro a la temperatura de la habitación y un sólido cristalino a 0° C. Funde en la gama de 6,0° C., hasta 9,7° C. en dependencia del grado de pureza (las muestras más puras funden a 9,0° C. hasta 9,7° C.) y hierve a 40° C., a una presión reducida de 3 mm. de mercurio. Es completamente inestable por causa de su extrema sensibilidad respecto al agua, sufriendo en contacto con agua, a la temperatura de la habitación, una reacción instantánea de homopolimerización para dar una resina sólida, insoluble al agua. Cuando el monómero se deja en reposo, a la temperatura de la habitación, en mezcla con 1,3-butadieno, reacciona con él para dar 4,4-dicianociclohexano sólido.

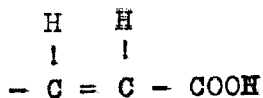
Se ha descubierto ahora que el cianuro monomérico de vinilideno, poseyendo las características físicas y químicas arriba descritas, copolimerizará con ácidos carboxílicos alifáticos olefinicamente no saturados, en presencia de un iniciador de radical libre para dar nuevos copolímeros altamente útiles.

Los ácidos carboxílicos alifáticos olefinicamente no saturados que son polimerizados con cianuro de vinilideno, de acuerdo con el presente invento, se caracte-



rizan por poseer uno o más dobles enlaces olefínicos, de carbono a carbono, y uno o más grupos carboxílicos, esto es: ácidos alifáticos, incluyendo materias como el ácido acrílico, el ácido crotónico, el ácido sórbico y ácido maléico.

Mejores resultados son obtenidos por utilización de uno o más ácidos carboxílicos alifáticos, olefínicamente no saturados, conteniendo, por lo menos un doble enlace olefínico activado carbono a carbono, es decir; ácido conteniendo un doble enlace olefínico, que funciona fácilmente en una reacción de adición por polimerización, por causa de hallarse presente el doble enlace olefínico en la molécula monomérica, bien en la posición alfa-beta con relación al grupo carboxílico, en la forma:



o enlazado a un grupo metilénico terminal, en la forma  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ . En los ácidos carboxílicos alfa-beta no saturados, la proximidad inmediata del grupo carboxílico, fuertemente polar, a los átomos de carbono, doblemente enlazados, posee una fuerte influencia activante que hace a las sustancias que contienen esta estructura fácilmente polimerizables. Análogamente, cuando se halla presente un doble enlace olefínico, unido a un grupo metilénico terminal, los átomos de hidrógeno metilénicos son muy reactivos, haciendo que los átomos de carbono, doblemente enlazados, entren fácilmente en reacciones de polimerización.

Los ácidos carboxílicos alifáticos, olefínicamente no saturados, que se prefieren son aquellos en los

2 0 9 7 3 3



1953

que se halla presente el doble enlace olefínico, en posición alfa-beta en relación con un grupo carboxílico y que está además, unido a un grupo metilénico terminal, tal como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, etacrílico y semejantes. Otros ácidos carboxílicos alifáticos, olefinicamente no saturados, incluyen el ácido crotónico, el ácido isocrotónico, el ácido alfa-metilcrotónico y otros ácidos alfa-alkilo-crotónicos, el ácido vinilacético, el ácido allilacético, el ácido alfa-vinil acrílico, el ácido beta-vinil acrílico, el ácido sórbico, el ácido alfa-metil sórbico y otros ácidos alcohol sórbicos, al ácido maleico, el ácido rumárico, el ácido itacónico y análogos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos alifáticos olefinicamente insaturados que contienen de tres a diez átomos de carbono son los generalmente preferidos.

La copolimerización del cianuro de vinilideno con ácidos carboxílicos no saturados de la clase arriba descrita, puede ser realizada por numerosas vías diferentes. Un método preferido consiste en disolver el cianuro de vinilideno y el ácido carboxílico no saturado en un hidrocarburo aromático o en un disolvente hidrocarburado aromático clorado, tal como benceno, tolueno, metiltolueno, triclorobenceno y análogos, que se hallen preferiblemente libres de impurezas que iniciarían la polimerización iónica del cianuro de vinilideno monomérico, y en tal cantidad que el disolvente importe aproximadamente del 30% al 80% del peso de la solución total.

Se incluye en esta solución un iniciador de



la polimerización y la mezcla resultante es calentada preferentemente a una temperatura de cerca de 20° C. hasta 80° C. después de lo cual se produce la copolimerización para formar el deseado copolímero como un polvo blanco resinoso de pequeño tamaño de partícula. El copolímero, así formado, puede ser recuperado desde la mezcla de polimerización mediante filtración o evaporación de los otros constituyentes.

Alternativamente, la polimerización puede ser efectuada sin usar disolvente u otro medio líquido para los monómeros, simplemente calentando y agitando una mezcla de los monómeros con un iniciador de polimerización tal como un compuesto peroxigenado para realizar la copolimerización. La copolimerización se presenta con máxima facilidad a temperaturas desde cerca de 20° C. hasta 100° C., produciéndose generalmente el copolímero como un polvo resinoso blanco que es separado fácilmente de los otros constituyentes.

La polimerización puede ser efectuada a temperaturas tan bajas como 0° C. o más bajas aún y tan altas como 100° C. o más altas todavía, a condición de que se utilice un iniciador que se disocie en radicales libres a la temperatura de la polimerización.

Las cantidades relativas de cianuro de vinilideno y de ácido carboxílico no saturado en cualquier carga de polimerización, no resultan críticas, ya que se obtiene un útil copolímero, independientemente de las cantidades de ambos comonómeros en la carga. La cantidad de cia-

2 0 9 7 3 3



5 nuro de vinilideno en la carga de los monómeros puede ser tan baja como 0,1 moles por ciento o tan alta como 99 moles por ciento, al mismo tiempo que se obtienen copolímeros de propiedades marcadamente diferentes de las de los homopolímeros del cianuro de vinilideno o del ácido monomérico separadamente.

10 Con independencia del método de polimerización o de la proporción de monómeros utilizada, se detiene preferiblemente la polimerización antes que cualquiera de los monómeros haya sido consumido enteramente, con objeto de que se obtenga un verdadero copolímero. Frecuentemente resulta deseable adicionar a la mezcla de polimerización, durante el curso de la reacción de copolimerización, continúa o intermitentemente, nuevas cantidades de uno o de ambos monómeros y también de iniciador y disolvente, si así se desea, pudiendo sacar, de este modo, plena ventaja de la relación de combinación de los monómeros y de la capacidad de la instalación y operando prácticamente un proceso continuo o semi-continuo.

20 El iniciador que es utilizado en el proceso de polimerización es preferiblemente un compuesto peroxigenado, tal como peróxido de plata, los perboratos, los percarbonatos, el peróxido de benzoilo, el peróxido de caproilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de acetona, el peróxido de acetilbenzoilo, el hidroperóxido de cumeno, el peróxido de o,o'-diclorobenzoilo, el peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, el peróxido de o,o'-dibromobenzoilo, el peróxido caprílico, el peróxido pelargónico, el hidroperóxido



terciario butílico, el peróxido de tetralina y análogos. En general se emplea desde 0,01% hasta 2.0%, en peso del iniciador (basándose en el peso de los monómeros) a pesar de que pueden utilizarse, si así se desea, cantidades superiores o inferiores.

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de copolímeros de cianuro de vinilideno con ácidos carboxílicos alifáticos olefinicamente no saturados, de acuerdo con este invento, pero no han sido expuestos como una limitación del alcance del mismo, existiendo, como es evidente, muchas posibles variantes y modificaciones.

#### E J E M P L O S   D E S D E   1   H A S T A   8

Se prepara una serie de 8 copolímeros de cianuro de vinilideno con ácido acrílico mezclando 10 gramos de una mezcla monomera (compuesta por cantidades variables de ambos monómeros) con 0,015 gramos de peróxido de 0,0'-diclorobenceno y 20 ml. de benceno, en un recipiente de reacción, cubriendo la mezcla con nitrógeno, cerrando el recipiente de reacción y manteniendo la mezcla resultante a temperatura de cerca de 50° C. durante un periodo de tiempo desde 7 hasta 32 horas. Los copolímeros sólidos resinosos, resultantes al final de la reacción, son secados y analizados para determinar su composición. Las cantidades de reactivos, los datos de reacción y análisis de los copolímeros se exponen en el Cuadro siguiente:

Ejemplo	Número de cianuro de vinilideno.	Porción de ácido acrílico en gramos.	Moles de cianuro de vinilideno	Tiempo de reaccion en horas.	Conver- sion p. ciento.	Contenido en N de polimero	Moles de cianuro de vinilideno. en copol. %
1	9.07	0.93	90	32	1.9	28.2	77.21
2	8.13	1.87	80	32	0.3 (a)	25.29	68.77
3	7.17	2.83	70	32	4.2	22.69	61.56
4	6.19	3.81	60	32	6.5	20.55	55.28
5	4.19	5.81	40	32	3.2	17.21	45.96
6	3.17	6.83	30	32	4.2	15.47	41.13
7	2.13	7.87	20	7	0.9	14.12	37.44
8	1.07	8.93	10	7	0.8	10.54	27.75

2 0 9 7 3 3



(a) Parte de la muestra perdida por error.



10 JUN. 1952

E J E M P L O 9.

5 Se copolimerizan cianuro de vinilideno y  
ácido alfa-metacrílico por mezcla de partes iguales, en  
peso, de los dos monómeros, con peróxido de o, o'-diclo-  
robenzoilo y benceno en un recipiente de reacción que es  
mantenido a cerca de 50° C. durante un periodo de tiempo  
suficiente para obtener la copolimerización. Se obtiene  
un copolímero sólido resinoso como resultado de la reac-  
10 ción de copolimerización.

E J E M P L O 10.

15 Se repite el ejemplo 9, empleando ácido sórbico en lugar de ácido metacrílico. La polimerización es menos rápida que en los ejemplos 1 a 9 y se obtiene un copolímero sólido resinoso, poseyendo un punto de reblandecimiento más bajo que en los ejemplos precedentes.

20 Cuando los ejemplos precedentes se repiten en ausencia de benceno - es decir, por simple mezcla mútua de los dos monómeros y el iniciador, y calentando - se obtienen excelentes copolímeros resinosos. Cuando la copolimerización se efectúa con los otros ácidos carboxílicos alifáticos olefinicamente no saturados, presentes además de  
25 o en sustitución de los ácidos usados en los ejemplos, sea singularmente o mezclados, se obtienen también excelentes copolímeros. Análogamente, cuando la polimerización se efectúa utilizando otros iniciadores peroxigenados del tipo



revelado en estas páginas o en presencia de otros disolventes aromáticos del tipo aquí mencionado a temperaturas tan bajas como 0° C. o tan altas como 100° C. o más altas, se obtienen útiles materias resinosas, conteniendo cianuro de vinilideno y ácido carboxílico alifático olefinicamente insaturado copolimerizados que difieren marcadamente, en sus propiedades, de los homopolímeros de cualquiera de los monómeros.

Los copolímeros, preparados de acuerdo con el método del presente invento, son materias resinosas extremadamente útiles. Por ejemplo, pueden ser utilizadas en la hilatura por fusión o en disolvente de excelentes filamentos y en la preparación de películas, así como en multitud de otras aplicaciones.

A pesar de haber sido descritos en estas páginas, ejemplos específicos de la invención, no se pretende limitar el invento solamente a ellos, sino que incluye todas las variantes y modificaciones que caen dentro del alcance del mismo.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 11 de Junio de 1.952, bajo el número 293.000, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- ooo OO ooo -



- N O T A -

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

5 1ª.- Una mejora en el objeto de la Patente principal número 201.829, o sea en un método de preparación de un copolímero de dos componentes caracterizado por la  
mútua mezcla de cianuro de vinilideno monomérico que es un líquido a la temperatura de la habitación y un sólido  
10 cristalino a 0° C. poseyendo un punto de fusión, cuando se halla en forma pura, de sustancialmente pura de 9,0° C., hasta 9,7° C. y que se caracteriza químicamente por su  
aptitud para sufrir, en contacto con agua a la temperatura de la habitación, una reacción instantánea de homopolimerización, para dar una resina sólida insoluble en agua y  
15 un ácido carboxílico alifático, olefínicamente no saturado, conteniendo, por lo menos, un doble enlace activado, olefínico, carbono a carbono, en presencia de un iniciador peroxigenado.

20 2ª.- Una mejora, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizada por el hecho de que el ácido carboxílico alifático olefínicamente no saturado contiene por lo menos, un doble enlace olefínico en posición alfa-beta con respecto al grupo carboxílico.

2 0 9 7 3 3



10 JUN

3<sup>a</sup>.- Una mejora, de acuerdo con las reivindicaciones 1<sup>a</sup> ó 2<sup>a</sup>, caracterizada por el hecho de que el ácido carboxílico - o alifático, olefínicamente no saturado, contiene una agrupación metilénica terminal  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ .

5 4<sup>a</sup>.- Una mejora de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por el hecho de que la reacción se conduce a una temperatura desde 20 hasta 100<sup>o</sup> C.

10 5<sup>a</sup>.- Una mejora, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> - 4<sup>a</sup>, caracterizada por el hecho de que el iniciador peroxigenado utilizado es peróxido de *o,p*-diclorobenzoilo.

6<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 201.829.

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

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

Madrid,

10 JUN. 1953

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder