

222017

P.- 13.315

=====
"SGR 467. I
"Nouveaux Monomeres"
424/55

29 DIC. 1955

222017



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE entidad francesa, establecida en 10, rue du General Foy, Paris, Francia, por:

" PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIMEROS O COPOLIMEROS TRIDIMENSIONALES DUROS; INSOLUBLES E INFUSIBLES "

=====

El presente invento se refiere a nuevos compuestos macromoleculares (polimeros, copolimeros o resinas), que tienen propiedades físicas mejoradas; se relaciona más particularmente con aquellos compuestos que,



222017

siendo inicialmente solubles y fusibles, son luego transformables en productos insolubles; y esencialmente infusibles; se relaciona también con su procedimiento de fabricación.

5

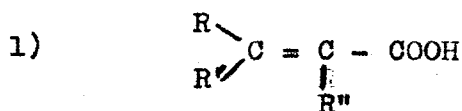
Se sabe que para formar cadenas macromoleculares por polimerización es necesaria la presencia de agrupamientos tales como $\text{CH}_2=\text{C}<$, $\text{CF}_2=\text{C}<$ o $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$. Sin embargo, no siempre es suficiente la presencia de un doble enlace para que sea posible obtener polimerizaciones: en particular, los compuestos que contienen enlaces dobles muy substituidos por regla general no se pueden polimerizar. Se ha tratado de explicar este hecho por diversas razones, entre otras por el gran volumen estérico de la molécula.

10

15

Por esto es por lo que es posible obtener tales polímeros o copolímeros directamente a partir de ácidos carboxílicos alfa-etilénicos beta-disubstituidos, que responden a la fórmula:

20



en la que R y R' representan un radical alcohólico saturado y R'' es uno de dichos radicales o un átomo de hidrógeno o de halógeno.

25

Lo propio sucede con los derivados funcionales habituales de estos ácidos, tales como amidas, ésteres de alcoholes, cloruros, anhídridos, sales



222017

metálicas y otros derivados análogos.

5 Sin embargo, se ha realizado la integración de tales radicales de ácidos en una cadena macromolecular, sometiendo a la polimerización derivados no saturados de estos ácidos. Tales derivados bifuncionales tienen dos dobles enlaces. La polimerización se hace entonces sobre el doble enlace no ligado directamente al radical CO y se obtienen cadenas lineales y polímeros denominados a veces resinas termoplásticas, fusibles y solubles.

10 Se ha comprobado que, si se polimerizan derivados bifuncionales en los cuales el carbono situado en beta con relación al radical CO, está poco substituído, se obtienen en condiciones bien definidas polímeros que pueden hacerse insolubles e infusibles, pero que presentan el muy grave inconveniente de gelificarse mucho antes de que la polimerización esté completa. Por eso, si se quiere evitar la gelificación, no se llega más que a rendimientos muy débiles en polímeros solubles, o bien si se busca un rendimiento de polimerización elevado, se obtienen al mismo tiempo geles insolubles muy molestos para la utilización ulterior de la masa.

15 Resultados como estos han sido obtenidos con monómeros tales como el crotonato de vinilo, el crotonato de alilo y el cinamato de alilo.



222017

En su obra "Copolimerización" (Interscience Publishers, Inc. New York, 1952, páginas 180-182).

TURNER ALFREY Jr. John BOHNER y H. Mark han ofrecido un estudio cinético bastante completo de una copolimerización de un monómero vinílico A con un monómero bifuncional BC, teniendo los agrupamientos A y B reactividades casi iguales, en tanto que C es un reactivo claramente más débil. Este estudio indica tres medios que permiten retardar el punto de gelificación y por consiguiente permiten obtener una conversión elevada en producto termoplástico. Estos medios consisten respectivamente:

1º.- En reducir la fracción molar del agente de puente BC.

2º.- En reducir la longitud media de las cadenas, utilizando por ejemplo, agentes de transferencia de cadena.

3º.- En reducir la reactividad relativa del agrupamiento C.

La utilización más a menudo realizada de los dos primeros medios anteriormente indicados presenta el inconveniente de restringir la zona en el interior de la cual se puede hacer variar la arquitectura de la red en el producto final.

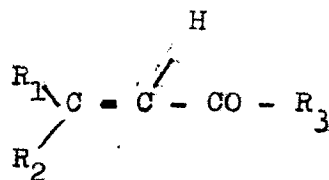
El tercer medio hace entrar en juego la única variable puramente química ajustable para retardar la gelificación manteniéndose en todo momen-



222017

to una gran longitud de cadena y permitiendo, con
ello, variar arbitrariamente la densidad final de
los puentes.

El presente invento, debido a los trabajos
de Mr. Edouard GRIMAUD, tiene por objeto polímeros o
copolímeros insolubles e infusibles obtenidos a par-
tir de uno o varios monómeros, uno de los cuales po-
see dos dobles enlaces de diferentes reactividades y
que responden a la fórmula:



en la que R_1 y R_2 representan un radical alcohol
saturado y R_3 es un agrupamiento polimerizable que
encierra un doble enlace etilénico de la forma $\text{CH}_2=\text{C} <$
y que tienen en un momento de su fabricación una for-
ma soluble y fusible.

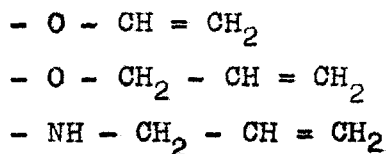
El invento concierne igualmente al proce-
dimiento de obtención de aquellos polímeros o copo-
límeros, que se caracteriza entre todo porque se ca-
lientan los monómeros por debajo de la temperatura
de polimerización sin provocar la gelificación, des-
pués por encima de esta temperatura durante un tiem-
po determinado de antemano y preferiblemente tanto
más largo cuanto mayor sea la dureza deseada del pro-
ducto final. En una forma de realización ventajosa,
se polimeriza el producto inicial de preferencia en



222017

5 presencia de un catalizador para formar un polímero soluble y fusible, después se transforma este polímero intermedio, por acción del calor combinado o no con la acción de agentes productores de radicales libres tales como peróxidos en compuestos tri-
10 dimensionales insolubles o infusibles. La temperatura utilizada durante el segundo paso del procedimiento se elige de modo que esté por encima de la temperatura de polimerización. La formación de los productos según el invento puede tener lugar al someter el producto inicial a temperaturas sucesivamente crecientes hasta llegar a valores superiores a la temperatura de polimerización.

15 Como agrupamientos polimerizables R_3 se pueden utilizar los siguientes:



20 En el caso de los ejemplos particulares que se acaban de citar, los compuestos obtenidos son, respectivamente y en el orden que se citan, un éster vinílico, un éster alílico y una amida alílica. En cuanto a los compuestos polimerizables así empleados, derivan de ácidos carboxílicos alfa-
25 etilénicos beta, beta disustituídos.

Se ha encontrado que la disminución de reactividad aportada por esta trisustitución del



222017

5 doble enlace así ligado al radical ácido es suficiente para permitir la polimerización o copolimerización del otro doble enlace hasta grados de conversión elevados sin gelificación, y que no impiden la transformación ulterior y el endurecimiento correlativo de los polímeros o copolímeros termoplásticos así formados en compuestos tridimensionales, insolubles e infusibles.

10 El endurecimiento realizado en las condiciones del presente invento presenta una considerable ventaja sobre los modos usuales de endurecimiento - tales como la vulcanización - de los polímeros por "puente" entre las moléculas. La vulcanización implica, por ejemplo, la introducción en el producto a endurecer, por amansamiento o de otro modo, del
15 agente de vulcanización y de los diferentes agentes auxiliares necesarios, e implica obligatoriamente la coloración y la opacificación del producto resultante. Por el contrario, el endurecimiento provocado solo por el calor o por la acción combinada
20 del calor y de los agentes productores de radicales libres, produce polímeros o copolímeros (resinas) claros y transparentes y pueden obtenerse sin modificación de forma sobre un objeto llevado previamente
25 y de una manera fácil a esta forma definitiva partiendo del hecho de la plasticidad del producto intermedio sencillamente polimerizado.



290

222017

Los métodos prácticos de preparación de los compuestos bifuncionales utilizados que son los familiares a todo profesional para la obtención de compuestos análogos. A título de ejemplo, se pueden citar los siguientes:

5

Para la preparación de los ésteres vinílicos, la reacción del ácido alfa-etilénico beta disustituído con el acetileno en presencia de un catalizador conveniente, o bien la transesterificación de un éster vinílico tal como el acetato de vinilo con el ácido alfa-etilénico beta disustituído.

10

Para la preparación de los ésteres alílicos, la esterificación sencilla del ácido y del alcohol alílico, o bien la transesterificación del ácido y de un éster alílico, o bien la reacción del cloruro de alilo sobre una sal metálica del ácido.

15

Para la preparación de las amidas alílicas, la reacción del ácido o de uno de sus derivados: cloruro o anhídrido, sobre una amina alílica.

20

Entre los compuestos característicos de tales monómeros bifuncionales están: el éster vinílico del ácido seneciico (o ácido beta, beta-dimetil-acrílico), el éster alílico del ácido seneciico, la amida N-alílica del ácido seneciico,

25

Estos monómeros pueden ser polimerizados solos o copolimerizados con monómeros monovinílicos tales como los halogenaros de vinilo, los ésteres



222017

vinílicos de ácidos saturados; los ácidos acrílicos o acrílicos substituidos y sus derivados funcionales: nitrilos, amidas, ésteres de monoalcoholes; los compuestos aromáticos monovinílicos, tales como el estireno, el alfa-metil-estireno, el vinil-naftaleno; las detonas etilénicas como la metil-vinil-cetona o la metil-iso-propenil-cetona; los ésteres de vinilo y de alcohollo, etc.

5
10
15
20
25

Como se ha indicado más arriba, la primera etapa, es decir, la obtención de la polimerización de los monómeros de partida en productos solubles y fusibles del procedimiento que es objeto de este invento se puede realizar por los métodos habituales de polimerización. Sin embargo, es preferible utilizar un catalizador de polimerización que permite obtener más rápidamente, a temperatura relativamente baja, un grado de conversión elevado. Este catalizador puede estar constituido por un peróxido máneral, tal como agua oxigenada o peróxido de bario, o por un persal, como los persulfatos de amonio o de potasio, o por un peroxido o un hidroperóxido orgánico, como el peróxido de benzoilo o el hidroperóxido de cameno, o incluso un compuesto orgánico no peroxidado susceptible de descomponerse suministrando radicales libres, como por ejemplo el alfa, alfa prima-iso-di-ico-butiro-nitrilo.

La polimerización se puede efectuar en



222017

masa, en solución en un disolvente orgánico, en sus-
pensión en el agua o en emulsión. En este último
caso, a menudo es ventajoso utilizar un sistema ca-
talizador de oxidación-reducción (sistema "Redox")
5 constituido por un peróxido o una per-sal- mineral
y una substancia reductora como el bisulfito de so-
dio o el trisulfato de sodio.

Es igualmente ventajoso efectuar la poli-
merización a una temperatura elegida, en función
10 del monómero a polimerizar, inferior a 100° C y a
la que se provocaría la gelificación.

En ciertos casos, para obtener grados de
conversión extremadamente elevados, se recomienda
añadir a los monómeros regularodes de polimeriza-
15 ción tales como los hidrocarburos halogenados, los
marcaptanos y otros derivados orgánicos asufrados.

Se puede en fin si se desea efectuar la
polimerización en presencia de plastificantes, de
colorantes, de pigmentos o de cargas inertes.

20 Las normas que preceden son aplicables
para la copolimerización de dos o de varios monó-
meros.

Los polímeros formados según la primera
etapa del procedimiento y constituidos por macro-
25 moleculas lineales se pueden utilizar como tales
o después de la separación de los productos que
no hayan reaccionado; dichos polímeros (y copolímeros)



222017

pueden ser purificados por disolución en un disolvente y reprecipitación en una sustancia no disolvente, pero tal purificación es inútil para la mayor parte de las aplicaciones.

5 Estos polímeros y copolímeros solubles y termoplásticos se pueden utilizar como polvos de molde termoendurecibles.

10 Además, se puede efectuar la polimerización o la copolimerización en moldes, de modo que se pueden obtener directamente objetos de la forma deseada de desmoldeo del polímero. La polimerización en el molde puede ir precedida de una pre-polimerización fuera del molde, que tienen por objeto suministrar un producto de polimerización intermedio, más viscoso que el monómero o los monómeros y más fácil de utilizar.

15 Para su aplicación como revestimientos o imprignantes, dichos polímeros pueden ser disueltos en un disolvente conveniente o bien se puede hacer la polimerización directamente en presencia de este disolvente. Se pueden igualmente disolver los polímeros o copolímeros en otro monómero polimerizable. Las soluciones obtenidas pueden experimentar luego una polimerización total. Las diversas posibilidades de puesta en práctica que acaban de ser indicadas permiten llevar el polímero termoplástico a cualquier forma que se desee verle tomar des-



222017

pués del endurecimiento por el calor.

5 Para obtener los polímeros o copolímeros duros, inseslubles e insolubles, que son objeto del invento, se someten en una segunda etapa del procedimiento según el presente invento, los polímeros intermedios solubles, a la acción de una temperatura superior a la temperatura de polimerización, con o sin adición de una nueva cantidad de un agente productor de radicales libres, como los peroxidos orgánicos o los derivados escicos. La temperatura y la duración de esta operación que es una coección, o la cantidad de agente productor de radicales libres permiten hacer variar con mucha flexibilidad la proporción final de los puentes y por consiguiente las propiedades del producto final.

10

15

En la formación de resinas (polímeros o copolímeros) finales duras, los enlaces entre las macromoleculas lineales de los polímeros solubles y fusibles provienen de la apertura de una o varios de los dobles enlaces contenidos por las entidades carboxílicos laterales, estando ligada una macromolecula lineal por esta o estas aperturas de enlaces dobles a una o varias macromoleculas liniales diferentes. El procedimiento permite obtener así compuestos tridimensionales en los cuales las moleculas componentes están ligadas entre sí sin un agente de vulcanización intermedio y por consiguiente sin la presencia de tal agente entre sus mallas.

20

25



222017

5 Los copolímeros y polímeros finalmente ob-
tenidos y conforme al invento son duros, insolubles
y esencialmente infusibles, y si no hay mezcla de car-
ga, incoloros y transparentes. Salvo cuando los en-
laces provocados por un endurecimiento prolongado son
muy numerosos, los productos así obtenidos son igual-
mente termoeléctricos, es decir que a temperatura al-
ta se hacen no elásticos sino flexibles, y pudiendo su-
frir una deformación ligera, pero recobrando su for-
ma inicial cuando, conservándose en todo momento la
10 temperatura, se suprime la contracción que ha provo-
cado la deformación. Si por el contrario se baja la
temperatura antes de suprimir la contracción, se con-
serva la deformación.

15 Los ejemplos que siguen explican algunas
aplicaciones del invento:

Ejemplo 1.- Preparación del senecionato de vinilo.

20 Se ha realizado el intercambio vinílico
entre el ácido seneciico (llamado también metil-3-
buteno-2-ico o beta, beta-dimetil-acrílico o beta-
metil-crotónico) y el acetato de vinilo, en presencia
de sulfato mercurico como catalizador, siguiendo la
técnica descrita por R. L. ADELMAN (J. Org. Chem. 14,
1057-77 - 1949) pero otros ésteres vinílicos, con la
25 diferencia de que la mezcla reactiva ha sido lavada
con una solución de bicarbonato de sodio antes de
destilación.



222017

El rendimiento en senecionato de vinilo ha sido de 72,2%. El rendimiento de recuperación del acetato de vinilo en exceso ha sido de 83 %.

5 El senecionato de vinilo ha sido caracterizado por dosis por bromuración, fijándose el bromo sobre los dos enlaces dobles.

El producto obtenido presentaba las características siguientes:

Líquido incoloro, de olor agradable.

10 $B_{756} = 144 - 146^{\circ} C \quad D_4^{20} = 0,936 \quad n_D^{20} = 1,4619$

Se ha podido preparar también el mismo producto por acción del acetileno sobre el ácido seneciico, siguiendo la técnica de fabricación del acetato de vinilo.

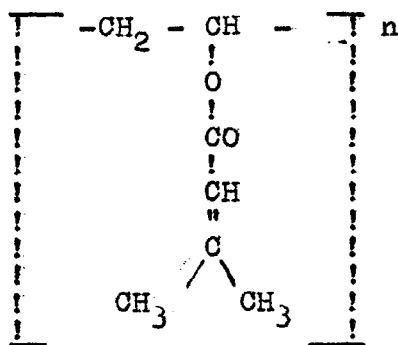
15 Ejemplo 2.- Polimerización en masa del senecionato de vinilo.

20 En presencia de 0,5 % de peroxido de benzilo, el senecionato de vinilo ha dado a 80° C, en cuatro horas, un jarabe viscoso que no ha endurecido en masa al cabo de 6 horas de calentamiento a la misma temperatura. Al proseguir la polimerización durante 15 horas se ha obtenido finalmente una masa termoplástica perfectamente transparente, dura en frío.

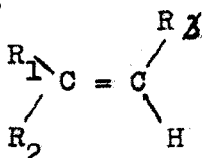
25 Las características del polímero así obtenido han conducido a atribuirle la siguiente estructura:



222017



10 La presencia de los dobles enlaces residuales se ha confirmado además por espectrofotometris infra-roja. Se han encontrado dos fuertes bandas a 851 cm^{-1} y 1695 cm^{-1} , características de los dobles enlaces etilénicos. La primera banda a 851 cm^{-1} es específica de los dobles enlaces trisubstituidos.



20 Este polímero se hace insoluble o infusible por calentamiento prolongado a 120°C . Este fenómeno no se puede explicar más que por una modificación de estructura que implique los dobles enlaces etilénicos residuales en la creación de enlaces intermoleculares, es decir en la formación de una red tridimensional.

25 Ejemplo 3.- Copolimerización en masa del acetato de vinilo con el senecionato de vinilo.



222017

5 Cantidades iguales de senecioato de vinilo y de acetato de vinilo, copolimerizados a 80° C en presencia de 0,5% de peróxido de benzoylo, han dado en una hora un jarabe viscoso que se ha endurecido en masa de tres horas. La polimerización proseguida durante diez horas ha suministrado igualmente una masa termoplástica perfectamente transparente que el calor ha transformado en polímero tridimensional, siendo el número de puentes tanto mayor cuanto que la duración del calentamiento y la temperatura era más elevada. El análisis ha demostrado que el copolímero preparado tenía sensiblemente la misma composición química que la mezcla de los monómeros.

15 Los parámetros de copolimerización r_1 y r_2 han sido determinados por el sistema acetato de vinilo - senecioato de vinilo. Según la teoría de la copolimerización de ALFREY y PRICE

20
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

siendo k_{11} la constante de velocidad de adición de una molécula de monómero M_1 a un macrorradical terminado por una unidad M_1 ; k_{12} es la constante de velocidad de adición de una molécula de monómero M_2 a un macrorradical terminado por una unidad M_1 ; k_{22} es la constante de velocidad de adición de una molécula M_2 a un macrorradical M_2 y k_{21} es



222017

la constante de velocidad de adición de una molé-
cula M_1 a una macroradical M_2 . Los parametros han
sido determinados al efectuar cinco polimerizacio-
nes de mezcla a diferentes concentraciones de
5 los dos monómeros y al limitar el grado de conver-
sión a menos de 10%. El acetato de vinilo repre-
senta el monómero M_1 y el senecioato de vinilo el
monómero M_2 . Los análisis de los copolímeros se
han hecho por espectrofotometria infra-roja y por
10 micro-dosis de carbono y de hidrógeno. Se ha en-
contrado así que a 60° C:

$$r_1 = 0,57 \pm 0,02$$

$$r_2 = 0,52 \pm 0,04$$

Ejemplo 4.- Copolimerización en emulsión del acri-
15 lato de metilo con el senecioato de vinilo.

a).- Se polimerizaron 200 partes de acri-
lato de metilo y 200 partes de senecioato de vini-
lo en emulsión en 600 partes de una solución acuo-
sa que contenga 1,8 partes de "Emulfor O", 7,2 par-
20 tes salfoiricinato de sodio y 0,09 partes de per-
sulfato de potasio. Después de tratamiento se ha
obtenido una emulsión muy estable, que contenía un
35% de sólidos. Esta emulsión dió por evaporación
sobre una placa de vidrio películas transparentes
25 y quebradizas, que se endurecen y se hacen infusi-
bles por calentamiento a 100° durante algunas ho-
ras.



222017

b).- Se operó como en el caso anterior, pero utilizando 266 partes de acrilato de metilo y 133 partes de senecioato de vinilo. Se obtuvo una emulsión estable que contenía un 38% de sólidos. Esta emulsión dió películas transparentes, bastante flexibles, que se hicieron insolubles o infusibles por calentamiento a 100° C.

c).- Se operó como anteriormente, pero utilizando 300 partes de acrilato de metilo y 100 partes de senecioato de vinilo. Se obtuvo una emulsión que contenía un 39% de sólidos, que suministraron películas transparentes, incoloras, muy flexibles. Estas películas se hicieron insolubles e infusibles por calentamiento a 100° C.

Ejemplo 5.- Copolimerización en masa del metacrilato de metilo con el senecioato de vinilo.

En moldes de vidrio de 100 X 100 X $\frac{1}{2}$ mm se vertió un jarabe obtenido al copolimerizar parcialmente 100 partes de meta-crilato de metilo y 10 partes de senecioato de vinilo en presencia de 0,5 partes de peróxido de benzoilo. Después de la desgasificación, se obtuvieron los moldes y se llevaron a la estufa a 40° durante 10 horas. La temperatura se elevó a 50° durante 8 horas, después a 70° C durante 8 horas y finalmente a 100° durante dos horas. El copolímero obtenido en este momento se presentó en frío bajo forma de una placa rígida



222017

5 perfectamente transparente. Es completamente soluble en los disolventes habituales del polimetacrilato de metilo. Al calentar este copolímero, desmoldeado o no, a 150° durante diez horas, se ha transformado en un producto que se mantiene siempre igualmente transparente, pero que se hace insoluble e infusible. La placa de copolímero se puede formar hasta cierto punto a 160° C.

10 Al contrario que el poli-metacrilato de metilo puro preparado en las mismas condiciones, el copolímero no se hace plástico a 120°. Presente una cierta electricidad a esta temperatura. Tanto a la temperatura ordinaria como a temperatura elevada, su superficie presenta una mayor dureza que la del poli-metacrilato de metilo puro.

15 Los perámetros de copolimerización r_1 y r_2 definidos en el ejemplo 3 han sido determinados para el sistema metacrilato de metilo (M_1) - senecioato de vinilo (M_2). Se ha encontrado a 60°:

20
$$r_1 = 13 \pm 2$$
$$r_2 = 0,05 \pm 0,02$$

El análisis de los copolímeros se ha hecho por espectrofotometria infra-roja.

25 Ejemplo 6.- Copolimerización en emulsión del cloruro de vinilo con el senecioato de vinilo.

Se cargaron en un autoclave 300 partes de agua destilada, 6 partes de "Aerosol OT", 0,66 partes



28610

222017

de persulfato de amonio, 0,30 partes de bisulfito de sodio, 50 partes de senecioato de vinilo y 100 partes de cloruro de vinilo. Se agitó la mezcla durante 3 horas a 50°. La emulsión obtenida de copolímero fué coagulada por una solución de cloruro de sodio. Después de los tratamientos habituales se obtuvo un producto blanco, soluble en acetona, que se hace infusible o insoluble por calentamiento a 110°.

5

10

Ejemplo 7.- Copolimerización en solución del acrilonitrilo con el senecioato de vinilo.

Se disolvieron en 600 partes de benceno puro 300 partes de acrilonitrilo, 100 partes de senecioato de vinilo y dos partes de peróxido de benzoilo. Se calentó a 60° C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. El copolímero se precipitó a medida que se iba formando. Es soluble en dimetilformamida, pero se hace totalmente insoluble después de un calentamiento de cuatro horas a 110°C.

15

20

Ejemplo 8.- Copolimerización del estireno con el senecioato de vinilo.

Se han determinado los parámetros r_1 y r_2 de copolimerización definidos en el Ejemplo 3, del estireno (M_1) con el senecioato de vinilo (M_2). Se encontró a 60° C:

25

$$r_1 = 33 \pm 2$$

$$r_2 = 0,06 \pm 0,06$$



222017

El análisis de los copolímeros se ha hecho por espectro-fotometría infra-roja y micro-dosis de carbomo y de hidrógeno.

5 Ejemplo 9.- Copolimerización en solución del anhídrido maleico con el senecioato de vinilo.

La copolimerización en masa del anhídrido maleico con el senecioanato de vinilo es extremadamente violenta y conduce directamente a productos tridimensionales.

10 En solución benzénica al 30% y a la temperatura de 60° la copolimerización de cantidades equimoleculares de los dos monómeros ha suministrado copos blancos solubles en acetona. Esta solubilidad ha desaparecido completamente después de calentamiento durante cuatro horas a 100°C.

15 Ejemplo 10.- Preparación del senecioato de alilo.

Se calentaron a reflujo durante 6 horas 100 partes de ácido senecioico, 116 partes de alcohol alílico, 250 partes de benceno y 15 partes de ácido sulfúrico concentrado. Después de lavado y destilación se obtuvieron 71 partes de senecioato de alilo que destiló a 99-100° / 76 mm ($n_D^{20} = 1,4559$
20 $D_4^{20} = 0,936$).

25 Ejemplo 11.- Copolimerización del metaerilato de metilo con el senecioato de alilo.

Se preparó un jarabe viscoso al copolimerizar parcialmente a 80°, 90 partes de metaacrilato



20
222017

to de metilo y 20 partes de senecioato de alilo, en
presencia de dos partes de peróxido de benzoilo. Se ver-
tió el jarabe en moñdes de vidrio y se trató como
en el Ejemplo 5, siendo la duración del calentamien-
to a 150° mantenida durante 48 horas. Se obtuvo un
5 copolímero que perdió sus propiedades plásticas y se
hizo termoelástico.

Ejemplo 12.- Copolimerización del acetato de vinilo
con el metil-3-penteno-2-oato de vinilo.

10 Se preparó el éster vinílico del ácido
metil-3-penteno-2-oico $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{COOH}$
realizando el intercambio vinílico entre este ácido y
el acetato de vinilo, como se ha descrito para la pre-
paración del senecioato de vinilo. El éster obtenido se
15 copolimerizó a 70° con una cantidad igual de acetato de
vinilo, en presencia de 0,5% de peróxido de benzoilo.
Se obtuvo en cuatro horas un jarabe extremadamente vis-
coso, soluble en acetona. El polímero se precipitó en
éter de petróleo. Bajo la acción del calor (100°), este
20 polímero se transformó poco a poco en una masa elástica,
que se volvió muy dura en frío, transparente e insolu-
ble en acetona.



222017

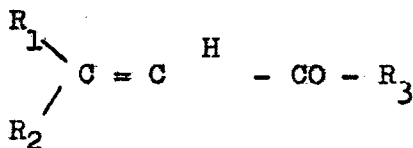
- N O T A -

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

5

1º.- U_n procedimiento de obtención de polímero o copolímeros tridimensionales duros, insolubles o infusibles, a partir de por lo menos un monómero, uno de los cuales posee dos dobles enlaces de reactividades diferentes y que corresponde a la fórmula

10



15

donde R₁ y R₂ representan un radical alcohol saturado y R₃ un agrupamiento polimerizable que encierra un doble enlace etilénico de la forma CH₂=C, caracterizándose dicho procedimiento porque se



222017

calientan los monómeros progresivamente a baja temperatura para polimerizar los dobles enlaces llevados por R_3 y eventualmente por el otro monómero, sin provocar gelificación y por encima de esta temperatura para provocar una polimerización que interesa el doble enlace situado en alfa con relación al radical CO.

5

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque se polimeriza el producto de partida formando primero un polímero soluble y fusible y porque se somete este último a una polimerización a una temperatura superior a la precedente formando un polímero infusible e insoluble.

10

3º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque se detiene el calentamiento después de la obtención de polímero soluble y fusible y porque se efectúa la segunda polimerización después de una interrupción de cualquier duración.

15

4º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se le hace sufrir al polímero soluble y fusible toda transformación de forma mecánica o química, tal como purificación, conformación, en forma de polvo, en solución, en emulsión, necesaria para obtener luego el polímero infusible e insoluble en su forma definitiva.

20

25



222017

52.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque los otros monómeros de partida con compuestos etilénicos polimerizables con un solo enlace doble.

5 62.- Un procedimiento según uno o más de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la polimerización a baja temperatura se efectúa por debajo de 100°C.

10 72.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque por lo menos una de las polimerizaciones se efectúa en presencia de agentes productores de radicales libres, tales como persales, peróxidos minerales orgánicos o compuestos orgánicos, no paroxi-
15 dados susceptibles de dar radicales libres por descomposición, tal como el alfa-alfa'azodisobutironitrilo.

20 82.- Un procedimiento según se reivindica en uno o más de los puntos 1 a 7, caracterizado porque se fija la temperatura y la duración de la segunda polimerización según el endurecimiento deseado.

25 92.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los monómeros empleados son por una parte el sene-
cioato de vinilo o de alilo, y por otra parte el acetato de vinilo, o un éster acrílico, tal como



222017

el metacrilato de metilo o el acrilonitrilo o el aloruro de vinilo o el anhido salcico.

5 10^a.- Procedimiento de obtención de polímeros o copolímeros tridimensionales duros, insolubles o infusibles.

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

Esta Memoria consta de ventiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 DIC. 1955

P. A.
Alberto de Eizaburu
Alberto de Eizaburu