

AÑO

Expediente num. **243696**



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **20** años, en España

a favor de

..... **ETABLISSEMENT PACOR.** entidad, del, de nacionalidad
Principado de **Liechtenstein,**
..... domiciliado en c/o **Bank in Liechtenstein A.G., P.O.**
~~.....~~ **34771, VADUZ,** Principado de **Liechtenstein,** núm.

por:

..... **"Procedimiento de obtención de polímeros isotácticos".**
.....
.....

Nº 9514

Agente Sr. **Gómez-Acebo y Modet.**

PATENTE DE INVENCION

243696 Folio 27145

19



Memoria Descriptiva

sobre:

243696

"Procedimiento de obtención de polímeros isotácticos"

=====

Solicitante: ETABLISSEMENT PACOR, entidad del Principado de Liechtenstein, domiciliada en c/o Bank in Liechtenstein A.G., P.O. 34771, VADUZ, Principado de Liechtenstein.

=====

Este invento se refiere a nuevos materiales polímeros y a métodos para la producción de los mismos.

En un aspecto, este invento se relaciona con el ácido poliacrílico y sus derivados, especialmente el ácido polimetacrílico y el ácido poliolocrílico y sus



- ésteres, amidas y nitrilos, con un peso molecular superior a 20,000 aproximadamente, una estructura cristalina sometida al exámen con rayos X, y un punto de fusión sobre 120°C. Estos nuevos polímeros tienen, en
5. general, una disposición molecular lineal y ordenada. El peso molecular puede ser tan elevado como 6,000,000, con un margen preferido de 40.000 a 400,000 y se caracterizan, además, por una elevada densidad (generalmente por encima de 1,19, especialmente de 1,22 a 1,26), una
10. notable resistencia mecánica y por ser difícilmente atacables por los disolventes orgánicos.
- Los polímeros isotácticos específicos, susceptibles de obtenerse de acuerdo con este invento, comprenden los de metacrilatos de metilo, etilo, propilo,
15. isopropilo y butilo; los de acrilatos de propilo, butilo y ciclohexilo; los de cloroacrilatos de metilo, etilo, propilo y butilo, y los de metacrilonitrilo. Así, en el caso de ésteres, el alcohol en cuestión será, muy a menudo, un alkanol de 1 a 4 átomos de carbono o ciclo-
20. hexanol, aunque, desde luego, pueden usarse otros alcoholes. El material preferido es el polimetacrilato de metilo; el producto, de un peso molecular de 160,000 aproximadamente, tiene un peso específico de 1,22 a 1,26, un punto de
25. reblandecimiento de 150 a 160°C., un módulo elástico de 2,800 a 4,200 kg/cm², una resistencia a la tensión, en barra, de 700 a 1,200 kg/cm², una resistencia al choque de 1,2 a 1,6, una resistencia de las fibras a la tensión comprendida entre 3,5 y 5,5 g/denier, es difícilmente
30. atacado por los disolventes y examinado con los rayos X presenta una buena contextura cristalina. Por comparación,



una muestra normal, atáctica, del mismo peso molecular, se reblandece a 75-85°C., acusa una contextura amorfa, examinada con rayos X, tiene una resistencia al choque de 0,2 a 0,4, una resistencia de las fibras comprendida entre 1,5 y 2 g/denier, y es poco resistente a la acción de los disolventes.

5. En otro aspecto, este invento comprende la preparación de ácido poliacrílico cristalino o cristalizabile, y de sus derivados, por polimerización de soluciones ion par, iniciada a baja temperatura, que puede ir seguida por extracción con disolvente del polímero amorfo, con preferencia en una Keton a alifática. La zona de temperaturas preferida, es de -60°C. a -20°C. aunque puede emplearse la zona de -100°C. a 40°C. Los medios adecuados comprenden:
10. hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno, etil benceno; éteres tales como dietílicos, diisopropílicos, tetrahidrofurano, dioxano; ésteres tales como acetato de metilo, carbonato de etilo, y el amoníaco líquido.

15. Los catalizadores apropiados comprenden los metales de las tres primeras columnas del sistema periódico, en forma de polvos finos, y sus derivados alkílicos y acílicos, así como las sales de amonio, especialmente el litio, el sodio y el bario metálicos, el trifenilmetil-litio y -sodio, el benzofenonil-litio y -sodio, el fluorenil-litio, el fenil-magnesio, los bromo-eteratos, el tetrametilamonio-fluorenilo. La polimerización tiende a ser rápida, y puede realizarse por procedimientos continuos, con precipitación automática del producto.

20. El polímero bruto debe extraerse generalmente,
- 25.
- 30.



para obtener especies isotácticas. La separación puede llevarse a cabo por digestión del producto bruto, en polvo, en ésteres, ketonas o hidrocarburos de punto de ebullición elevado, durante, un cierto tiempo, a temperaturas comprendidas entre 40°C. y 120°C. Se prefieren: metil-hexilketona, dipropilketona o ftalato de dibutilo; o a 12 horas; 40°C. a 70°C.

5.

Este invento se aclara por los dos ejemplos siguientes:

10.

EJEMPLO 1.- Se introducen 48 g. de metacrilato de metilo y 300 c.c. de tolueno en un frasco de cuatro bocas, provisto de agitador, termómetro, entrada y salida de gas y cierre de botella para agujas de inyecciones. Después de eliminar por completo la humedad

15

y el oxígeno, el frasco se enfría a -40° C. y el agitador se pone en movimiento lento. A continuación se añade a gotas y pausadamente, una solución de 0,5 g. de fluorenil-litio disuelto en 6 c.c. de tolueno. En cuanto una gota de esta solución de catalizador choca con la

20.

mezcla fría de metacrilato de metilo y tolueno, se realiza la polimerización y en la botella se forma una niebla blanca. Dos minutos después de la adición de la última gota, la reacción se ha terminado (duración total, 25 a 30 minutos).

25.

El frasco se pone a la temperatura ambiente, se introduce aire y el polímero se coloca en un vaso filtrador, donde se lava con ácido clorhídrico y metanol, y finalmente se seca en vacío, durante 8 horas; se obtienen 46,8 g. de un polvo blanco, constituidos por una mezcla de metacrilato

30.

de polimetilo normal y de material isotáctico. Para separar el producto cristalizabile del polímero normal, se suspenden

243696 19 AGO



- 5 -

243696

10 g. del material obtenido, en 200 c.c. de di-propil-ketona y se agita a 30°C. durante 6 horas. Se disuelve alrededor de la mitad del material; el resto se separa por filtración, se lava con metanol y se seca. Se recoge en forma de 5,2 g. de polvo duro y blanco, de una densidad de 1,23, un punto de fusión brusca de 156°C. y de contextura cristalina examinado con rayos X. Peso molecular, 165,000.

5.

10.

15.

20.

EJEMPLO 2.- Se mezclan 45 g. de metacrilato de metilo con 350 c.c. de éter dietílico, y la mezcla se coloca en un frasco de cuatro bocas, como el descrito en el Ejemplo anterior. Es esencial la exclusión del oxígeno y del agua; el sistema se enfría a -65°C. Luego se añaden gota a gota, con agitación, 0,7 g. de trifenilmetil-sodio disueltos en 10c.c. de éter dietílico. La polimerización se desarrolla inmediatamente después de añadir la última gota. La reacción es completa al cabo de 20 a 25 minutos, la producción es de 44,7 g. de polímero seco. Este material es una suma de polímero atáctico e isotáctico; se suspenden 10 g. del mismo en 200 c.c. de di-propil ketona y se agita durante 6 horas a 30°C. La variedad atáctica se disuelve, y pueden separarse por filtración 4,7 g. de polímero isotáctico; tiene las propiedades descritas en el Ejemplo 1. Peso molecular, 144,000.

N O T A

25.

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente

6
- 6 - 2436969
243696



presentada en Inglaterra con fecha 21 de Agosto de 1957, nº 26415, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de polímeros isotácticos"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de obtención de polímeros isotácticos, caracterizado por permitir la preparación de un compuesto de ácido poliacrílico de peso molecular superior a 20,000, de contextura cristalina, examinado por rayos X y de punto de fusión por encima de 120°C.
10. 2ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por permitir la preparación de un compuesto, cuyo peso molecular es del orden de 40,000 a 400,000.
15. 3ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por permitir la preparación de un compuesto que es un polímero de un éster, una amida o un nitrilo de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido cloracrílico.
20. 4ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado por permitir la preparación de polimetacrilato de metilo que tenga un peso específico del orden de 1,19 a 1,26.
25. 5ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado por permitir la preparación de un compuesto, que es un polímero de un éster de uno de los ácidos citados, con un alkanol de 1 a 4 átomos de carbono o ciclohexanol.
- 30.



5. 6^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 4^a, caracterizado por permitir la preparación de polimetacrilato de metilo, que tiene un peso específico de 1,22 a 1,26, un punto de reblandecimiento de 150 a 160°C. y una resistencia a la tracción, en barras, de 700 a 1,120 kg/cm².

10. 7^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado por aplicarse mediante polimerización de soluciones ion par, -iniciada a baja temperatura- de ácido acrílico o de un derivado, polimerizable, del mismo.

15. 8^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el polímero amorfo atáctico se separa del producto de polimerización, por extracción mediante un disolvente.

9^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado por realizarse la extracción mediante una cetona alifática.

20. 10^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado por realizarse la polimerización entre -20°C. y -100°C. en ausencia de oxígeno y de humedad.

25. 11^a.-Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado por realizarse la polimerización entre +40°C. y -100°C. en solución en un hidrocarburo aromático, un éter, un éster o amoníaco líquido.

30. 12^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el catalizador empleado está en forma de polvo fino, siendo heterogéneos los catalizadores.

243696



13^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el catalizador es un metal, finamente pulverizado, de las tres primeras columnas del sistema periódico.

5. 14^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el catalizador es un derivado alquílico o acílico de un metal de las tres primeras columnas del sistema periódico.

10. 15^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque el catalizador se escoge del grupo constituido por litio, bario y sodio metálicos, trifenilmetil-litio y -sodio, benzofenonil-litio y -sodio, fluorenil-litio, fenil-magnesio, bromo-eteratos y tetrametilamonio-fluorenilo.

15. 16^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo con ftalato de dibutilo, metilhexil-ketona o dipropil-ketona, durante 6 a 12 horas a 40-70°C.

17^a.- Procedimiento de obtención de polímeros isotácticos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 de Mayo, 1958

ETABLISSEMENT PACOR.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER