

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS ACRI-
LICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa
Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en
MILAN (Italia), Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento
para la polimerización de monómeros acrílicos y metacríli-
cos. Más particularmente, se refiere al empleo de un nuevo
sistema catalizador para la polimerización de dichos monó-
meros.

50

Monómeros típicos que pertenecen a esta clase son,
por ejemplo, los ésteres de ácido acrílico tales como el
acrilato de metilo, el acrilato de isopropilo o el acrilato
de butilo terciario, así como los ésteres de ácido metacrí-
lico, tales como el metacrilato de metilo o el metacrilato

100

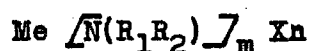


- 2- 259306

de isopropilo, y las amidas de los ácidos acrílico y metacrílico y, por último, compuestos del tipo del nitrilo acrílico y metacrílico.

5. Se ha propuesto preparar polímeros cristalinos de hidrocarburos del tipo $CH_2=CHR$ (en los cuales R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo), dotados de estructura regular, por polimerización en presencia de catalizadores que comprenden compuestos amídicos de metales pertenecientes a los Grupos I, II y III del Sistema Periódico y compuestos de metales de transición pertenecientes a los Grupos IV, V o VI del Sistema Periódico.

10. Los compuestos amídicos empleados en este procedimiento son del tipo



15. en cuya fórmula Me significa litio, berilio, magnesio o aluminio, R_1 y R_2 son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilarilo, o forman juntos con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico; X es cloro, bromo o yodo; n puede significar cero o un número entero $n+m$ igual a la valencia de Me, siendo m no inferior a 1. Como compuestos metálicos de transición pueden emplearse halogenuros de titanio o de vanadio que tengan una valencia inferior al máximo, o halogenuros de cromo y alcoholatos de titanio.

20. En particular, se ha propuesto un procedimiento basado en el uso de tales catalizadores para obtener polímeros de estructura regular de hidrocarburos alifáticos insaturados dotados de doble enlace terminal. De esta manera pueden prepararse polímeros muy cristalinos de etileno

= 3 =

- 3 -

259306



5.

o polímeros de propileno dotados de gran contenido de macromoléculas isotácticas y polímeros de butadieno dotados de estructuras estéricas particulares. Estos catalizadores, por consiguiente, actúan como iniciadores para polimerizaciones estereoespecíficas que previamente se habían efectuado tan solo con catalizadores que contienen compuestos metaloorgánicos (dotados de enlaces directos metal-carbono) de los mismos metales. Sin embargo, los compuestos amídicos antes indicados no parecen actuar como catalizadores de polimerización para los hidrocarburos insaturados solos (por ejemplo, en ausencia de compuestos metálicos de transición).

10.

Por lo tanto, es un objeto de nuestro invento proporcionar un método para polimerizar monómeros acrílicos en el cual la polimerización puede efectuarse en presencia de un catalizador solo.

15.

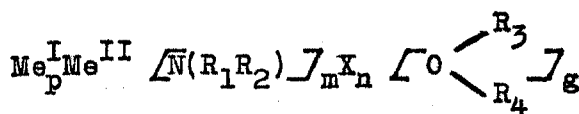
Otros objetos adicionales se irán deduciendo en lo que sigue.

20.

De acuerdo con un aspecto de nuestro invento, hemos descubierto que una clase particular de compuestos amídicos actúan como catalizadores sola y exclusivamente para la polimerización estereoespecífica de monómeros acrílicos.

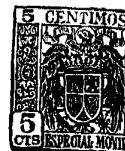
25.

El catalizador del invento que aquí se expone es un compuesto que tiene la fórmula general siguiente:



(en la cual R₁ y R₂ son grupos alquilo, cicloalquilo,

259306

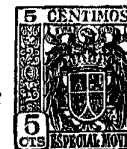


arilo, alcarilo o aralquilo, ya sea iguales o diferentes uno de otro o formando junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico; R_3 y R_4 son grupos alquilo, arilo o aralquilo; Me^I es un metal alcalino; Me^{II} es un metal de los grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev; X es hidrógeno o halógeno; p es cero o uno, n es cero o un número entero; y $m+n$ es igual a la suma de las valencias de Me^I y Me^{II} ; y g es cero o uno. De preferencia, Me^I es litio y Me^{II} es berilio, magnesio o aluminio. Un compuesto muy activo es uno en el cual Me^I es Li, Me^{II} es Be, Mg o Al y X es hidrógeno. Por ejemplo, pueden emplearse eteratos de monohidruro de triamida de aluminio-litio en los cuales el grupo amídico (NR_2) contiene grupos aromáticos. Por ejemplo, el monoeterato del $LiAl \overline{N}(C_6H_5)_2 \overline{J}_3H$, o sea $LiAl \overline{N}(C_6H_5)_2 \overline{J}_3 H \cdot O(C_2H_5)_2$, es muy activo en la polimerización de los monómeros de acrilato. Esta polimerización, a pesar de la presencia del éter enlazado al catalizador, es muy estereoespecífica.

Hemos descubierto que la presencia de átomos de oxígeno en el monómero no destruye ni reduce la actividad catalítica de nuestros compuestos catalizadores, en claro contraste con lo que sucedería si los metales de estos catalizadores estuvieran enlazados directamente al carbono en lugar de estarlo al nitrógeno.

Los compuestos amídicos que comprende el catalizador pueden obtenerse con alto grado de pureza haciendo reaccionar un compuesto dialquil- o diarilamínico con los halogenuros trialquílicos o alquílicos de los metales respectivos.

Mientras en el caso de las diarilaminas la reacción puede efectuarse en benceno hirviente, en el caso de las



- 5 -

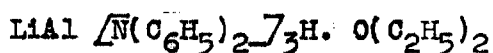
259306

dialquilaminas es aconsejable efectuar la reacción a temperaturas mayores (150 a 200°C) y compresión.

Una descripción detallada de la preparación de algunos compuestos metalamídicos comprendidos en nuestra fórmula general (A) de acuerdo con el método antes indicado, es la que sigue:

E J E M P L O A.

En un matraz de vidrio de 1 litro de capacidad, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo y embudo con grifo de parada, se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno, 9 g de LiAlH_4 (pureza volumétrica gaseosa, 80%) y se suspenden en 150 cc de éter anhidro. Se instila lentamente por el embudo una solución de 170 g de difenilamina disueltos en 300 cc de éter anhidro, mientras se agita vigorosamente para mantener un desprendimiento regular y no excesivo de hidrógeno. Una vez terminada esta operación, se calienta la masa reaccional hasta el punto de ebullición del éter, mientras se sigue agitando durante 6 horas. El producto cristalino sólido que se forma se decanta luego y, después de separar la mayor parte del éter líquido superior, se agregan 3200 cc de benceno y se calienta la masa reaccional hasta ebullición para disolver completamente el producto sólido. Después de filtrar la solución en atmósfera de nitrógeno sobre un septo poroso y de dejarla reposar durante algunas horas, se obtienen cristales grandes e incoloros de



Para aumentar el rendimiento de producto cristalino, se evapora la solución madre bajo presión reducida



259306

5. hasta pequeño volumen y luego se vuelve a tratar con 100 cc de éter anhidro. Se obtiene así otra gran cantidad de cristales que tienen la misma composición y la misma pureza que el compuesto obtenido previamente. El rendimiento total es de 84 g del anterior producto, cuyo análisis es como sigue:

Al = 4,28% (rendimiento teórico) = 4,395%

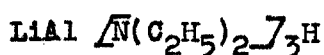
Li = 1,15% (" ") = 1,13%

N = 6,82% (" ") = 6,85%

10. H (gas volumétrico) = 0,165% (teórico = 0,164%).

E J E M P L O B.

15. Se lleva a cabo el mismo tipo de reacción como en el Ejemplo A, empleando la misma cantidad de $LiAlH_4$, pero substituyendo los 170 g de difenilamina por 73 g de dietilamina. Una vez terminada la reacción, se eliminan 2/3 partes aproximadamente del éter y se filtra la solución sobre un septo poroso. Por enfriamiento, se separan pequeños cristales incoloros que tienen la composición siguiente:



El análisis es como sigue:

20. Al = 11,04% (teórico = 10,73%)

N = 16,45% (" = 16,72%)

H₂ = (gas volumétrico) = 0,388% (teórico = 0,401%).

E J E M P L O C.

25. Empleando una instalación análoga a la descrita antes, se instilan lentamente 32 g de difenilamina disueltos en 100 cc de benceno anhidro a una solución que contiene 5,15 g de dietilberilio en 50 cc de benceno. Luego se calienta la mezcla hasta que hierve el benceno. Se recoge un



-7- 259306

total de 3,3 litros N de etano (calculado para una reacción completa de cambio: se necesitan 3,44 litros N). Después de hervir durante 2 horas, se deja enfriar la masa y se forma así un precipitado blanco que pesa 25 g. Se lava este por cuatro veces decantando en un medio de nitrógeno, con un total de 200 cc de benceno. El producto tiene la composición siguiente:



Los resultados analíticos son los siguientes:

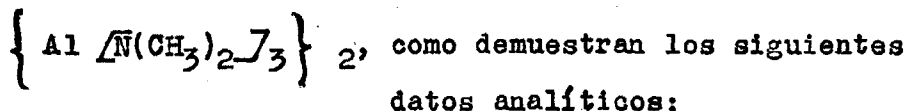
Be = 2,59 (teórico = 2,61%)

N = 8,14 (" = 8,11%)

EJEMPLO D.

La preparación de aluminio tris (dimetilamida) puede efectuarse del modo siguiente:

Se introducen en una autoclave de 1 litro, en medio de nitrógeno, 42,5 g de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, disueltos en 60 cc de n-heptano, a lo cual se agrega, con gran precaución, una solución de 60 g de dimetilamina en 100 cc de n-heptano. Se agita la autoclave y se aumenta rápidamente la temperatura a 190-200°C. Al cabo de 15 horas se interrumpe el calentamiento y se vierte todo el producto de la reacción, de la autoclave enfriada y vuelta cabeza abajo, en medio de nitrógeno, a un matraz de vidrio de 500 cc. Se eliminan el exceso de amina y la mayor parte del n-heptano por destilación bajo presión reducida y luego se enfría el residuo hasta 0°C. Los cristales grandes e incoloros que se separan tienen la composición siguiente:





259306

Al = 16,58% (teórico para Al $\overline{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}_3$ = 16,94%)

N = 26,15% (teórico = 26,40%)

Peso molecular crioscópico = 320 (teórico para Al $\overline{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}_3$
= 159,2)

E J E M P L O E.

La preparación de Al $\overline{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2\text{Cl}$ puede efectuarse de la manera siguiente:

Se hace reaccionar una solución de 23,2 g de Al $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en 100 cc de xileno anhidro en un equipo como el descrito para la preparación de Be $\overline{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2$ con una solución de 68 g de difenilamina en 200 cc de xileno anhidro. El etano gaseoso que se desprende durante la reacción asciende, a 20°C, a 4,3 litros. Cuando se ha terminado la adición de difenilamina, se hierve primeramente la mezcla resultante durante unas 2 horas y luego, al final del desprendimiento de gas, se enfría. El producto blanco pulverulento que se forma, y que tiene la composición Al $\overline{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2\text{Cl}$, se filtra bajo nitrógeno, se lava varias veces con benceno anhidro y por último se seca.

Los resultados analíticos son como sigue:

Al = 6,82% (teórico = 6,76%)

N = 6,92% (" = 7,02%)

Cl = 8,87% (" = 8,89%).

La polimerización puede efectuarse en los tipos usuales de instalación empleados para la polimerización a presión baja.

De preferencia, la polimerización se efectúa en presencia de un diluyente inerte y más adecuadamente a una temperatura dentro de la escala de -100° a +100°C.

Los polímeros obtenidos con estos catalizadores a base de monómeros del tipo antes indicado, muestran a la



- 9 - 259306

espectrografía con los rayos infrarrojos una estructura muy regular, ausencia de ramificaciones a lo largo de la cadena polimérica, enlace de cabeza a cola entre las unidades monoméricas y, en ciertos casos (según se determina por el examen a los rayos X), una manifiesta cristalinidad.

5.

Cuando estos polímeros son cristalinos, su cristalinidad se debe a la presencia de estructura isotáctica en las macromoléculas.

10.

La acción estereoespecífica de los catalizadores empleados en el procedimiento de este invento resulta evidente en el caso de monómeros acrílicos que contienen grupos alquilo ramificados en posición 1, tales como, por ejemplo, el acrilato de isopropilo o el acrilato de t-butilo. En estos casos, en efecto, los polímeros presentan gran cristalinidad.

15.

Cuando se polimerizan acrilatos de alquilo no ramificados, los polímeros obtenidos pueden ser amorfos, pero esto no demuestra necesariamente falta de estereoespecificidad, ya que la estereoespecificidad puede demostrarse en muchos casos transformando un poliacrilato isotáctico no cristalino en un poliacrilato isotáctico cristalino por transesterificación con un alcohol ramificado, con lo que resulta un poliacrilato dotado de punto de fusión superior y mayor tendencia a cristalizar.

20.

Algunos de los poliacrilatos así obtenidos, tales como, por ejemplo, el poliacrilato de t-butilo, presentan gran cristalinidad y alto punto de fusión, más que los poliacrilatos preparados por otros métodos. Esto indica un mayor grado de regularidad de estructura, lo cual tiene por resultado muchas aplicaciones valiosas. Los acrilatos muy cristalinos pueden fundirse y extruirse en filamentos que

25.

30.

259303



5. pueden orientarse fácilmente ya sea por estirado en frío, ya sea, de preferencia, a una temperatura ligeramente superior a la ambiente. Las fibras textiles cristalinas así obtenidas presentan un lustre insólito. Pueden enlazarse fácilmente por transesterificación con alcoholes polifuncionales. Estas fibras textiles son susceptibles de teñirse con colorantes empleados de ordinario para la tinción de acetato de celulosa. Por saponificación parcial de los grupos estéricos que están presentes en las fibras, es posible volver las fibras más hidrofílicas y fácilmente tingibles con colorantes básicos.
- 10.

15. Aunque la mayoría de las fibras sintéticas cristalinas no son hidrofílicas, las fibras de metacrilato cristalino pueden volverse hidrofílicas en el grado deseado por medio de una saponificación parcial y controlada de las propias fibras. Además, un enlace parcial con alcoholes o aminas polivalentes reduce la tendencia de estas fibras a hincharse en los disolventes e impide que sean atacadas por ciertos detergentes y agentes tensioactivos.

20. Por medio de una saponificación completa de los poliácridatos muy cristalinos, pueden obtenerse también algunos ácidos poliácridílicos muy cristalinos y derivados de ellos. Existe así la posibilidad de obtener nuevas clases de compuestos isotácticos dotados de gran cristalinidad.

25. Los Ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar el invento.

E J E M P L O 1.

30. En un matraz de 100 cc provisto de agitador, se introducen bajo nitrógeno 0,05 g de $\text{LiAl} \sqrt{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ diluidos en 20 cc de tolueno. Se enfría el matraz a -70°C



14- 259300

5. y luego se agrega lentamente, con agitación y en un período de una hora, una solución de 10 g de acrilato de t-butilo disueltos en 30 cc de tolueno. Una vez terminada esta operación, se agita la mezcla durante 2 horas más y a continuación todo el producto de polimerización, que es una masa gelatinosa transparente, se vierte en acetona hirviendo que contiene unos cuantos mililitros de ácido clorhídrico. Después de filtrar y secar, se obtienen 8 g de un polímero en forma de polvo blanco. Este presenta una cristalinidad de 60% aproximadamente, según demuestra el examen a los rayos X. El espectro examinado en una fibra orientada muestra un período de identidad, a lo largo de las cadenas poliméricas, de 6,5 Å, correspondiente a una estructura isotáctica de las macromoléculas. La viscosidad intrínseca, de 10. terminada en cloroformo a 30°C, es de 6,1.

15.

EJEMPLO 2.

20. Procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero manteniendo la temperatura a 20°C y empleando 0,04 g de $\text{LiAl} \sqrt{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2} \sqrt[3]{\text{H}}$ suspendidos en 20 cc de tolueno, se obtienen 9,6 g de polímero a base de 12 g de acrilato de t-butilo.

El examen a los rayos X del polímero obtenido, efectuado por el método del polvo, demuestra que dicho polímero es cristalino.

25. Un 86% aproximadamente del polímero total es insoluble en acetona hirviendo y muestra (examen a los rayos X) una cristalinidad del 70% aproximadamente. El punto de fusión, determinado con un microscópio polarizador, del polímero insoluble en acetona hirviendo es de 160°C

30. aproximadamente.



259306

EJEMPLO 3.

5. Procediendo como se ha indicado en el Ejemplo 2, pero empleando como catalizador de polimerización 0,05 g de $Al \sqrt{N(CH_3)_2} \sqrt{3}$, se obtienen 4 g de polímero parcialmente soluble en acetona hirviente.

EJEMPLO 4.

10. La polimerización de 10 g de acrilato de t-butilo se efectúa a $-10^{\circ}C$ en presencia de 0,05 g de N-carbazil litio ($LiNC_{12}H_8$) suspendidos en 40 cc de tolueno. La polimerización es muy rápida y prácticamente cuantitativa. El polímero obtenido contiene menos del 10% de productos extraíbles con acetona hirviente.

EJEMPLO 5.

15. Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero empleando como monómero acrilato de isopropilo en lugar de acrilato de t-butilo, se obtienen 9 g de polímero blanco sólido que muestra (por el examen con los rayos X) gran cristalinidad. El espectro de difracción de las fibras estiradas muestra (por el examen con los rayos X) que el
20. producto cristalino consta de macromoléculas dotadas de estructura isotáctica, con un período de identidad a lo largo de la cadena de $6,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ y una espiral que tiene simetría ternaria.

25. La viscosidad intrínseca, determinada en cloroformo a $30^{\circ}C$, es de 1,4.

EJEMPLO 6.

30. Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 5, pero empleando como catalizador para la polimerización del acrilato de isopropilo 0,02 g de carbazil litio ($LiNC_{12}H_8$), se obtienen a base de 10 g de monómero, en 6 horas y poli-



merizando a -45°C , 8 g de un polímero blanco floculento.

Una muestra de este polímero, mantenida durante 2 horas a 135°C bajo nitrógeno y luego enfriada lentamente, muestra (al examen con los rayos X) gran cristalinidad y una estructura igual a la del polímero obtenido en el Ejemplo

5.

precedente. La viscosidad intrínseca, determinada en cloroformo a 30°C , es de 7,2.

E J E M P L O 7.

10.

Empleando el equipo descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando como catalizador 0,1 g de carbazil litio ($\text{LiNC}_{12}\text{H}_8$) diluidos en 20 cc de tolueno, se polimerizan 20 g de metacrilato de metilo diluidos con 20 cc de tolueno anhidro.

15.

Actuando como de ordinario, al cabo de 4 horas se aísla por precipitación con metanol un polímero sólido floculento. Después de varios lavados con metanol y secado, el polímero obtenido asciende a 18,5 g.

20.

Una muestra de este producto, fundida primeramente y luego enfriada muy lentamente, presenta un espectro infrarrojo diferente del del polímero fundido, y diferente del de los polímeros normalmente producidos con iniciadores de tipo radical.

25.

Más precisamente, en el espectro infrarrojo del polímero obtenido de acuerdo con este Ejemplo, las bandas de absorción que ya fueron observadas por R.C. Miller y colaboradores (Chemistry and Industry 1958, 1323) a 955 y 755 cm^{-1} (mientras que no existen bandas en 1063 , 965 , 913 , 825 y 747 cm^{-1}) y atribuidos por estos autores a estructura regular de las macromoléculas, se observan claramente.

30.



259306

EJEMPLO 8.

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 5, pero empleando 0,05 g de $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{H}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, se obtienen 10 g de polímero en forma de terrones muy compactos y transparentes, partiendo de 20 g de metacrilato de metilo.

5. EJEMPLO 9.

En este caso, llevando a cabo la polimerización de metacrilato de metilo a temperatura ambiente y empleando como catalizador 0,15 g de $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, se obtienen 17 g de polímero partiendo de 20 g de monómero.

10. EJEMPLO 10.

Empleando el catalizador del Ejemplo 8, se obtienen, partiendo de 20 g de monómero, 17 g de poli-acrilonitrilo sólido y pulverulento, dotado de una viscosidad intrínseca de 0,3 aproximadamente, determinada en dimetil-formamida a 30°C .

15.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.

15-

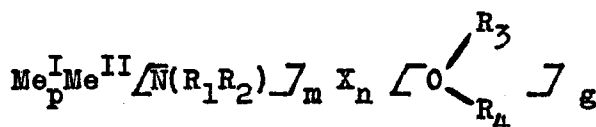


NOTA

259306

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 11.191/59 de 30 de Junio de 1.959.

5. 1. Procedimiento para la polimerización de monómeros acrílicos, en el cual la polimerización se efectúa en presencia de catalizadores que comprenden un compuesto que tiene la fórmula general:



10. en la cual R₁ y R₂ son grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, iguales o diferentes entre sí, o formando junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico; R₃ y R₄ son grupos alquilo, aralquilo o arilo; Me^I es un metal alcalino; Me^{II} es un metal de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev; X es hidrógeno o halógeno; p es cero o uno; n es cero o un número entero y m+n es igual a la suma de las valencias de Me^I y Me^{II}, mientras g es cero o uno.

2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual Me^I es litio.

20. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el cual Me^{II} es berilio, magnesio o aluminio.

4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 2 y 3, en el cual X es hidrógeno.

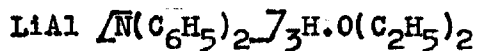
5. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 2 y 3, en el cual X es cloro.

25. 6. Procedimiento en conformidad con la reivindicación

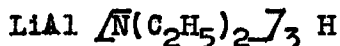
- 16 - 259303



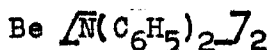
ción 4, en el cual el compuesto tiene la fórmula:



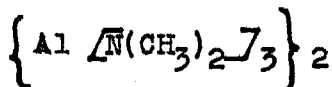
7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 4, en el cual el compuesto tiene la fórmula:



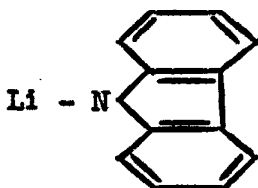
8. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, en el cual el compuesto tiene la fórmula:



9. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, en el cual el compuesto tiene la fórmula:

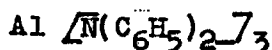


10. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el cual el compuesto tiene la fórmula:

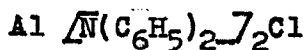


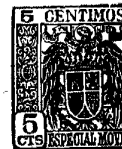
10.

11. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el cual el compuesto tiene la fórmula:



12. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el cual el compuesto tiene la fórmula:





259306

13. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el monómero acrílico es un acrilato de alquilo, cuyos grupos alquilo contienen a lo sumo 6 átomos de carbono.
5. 14. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 13, en el cual el acrilato de alquilo es un acrilato de alquilo de cadena ramificada.
10. 15. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 14, en el cual el acrilato de alquilo de cadena ramificada es acrilato de isopropilo o acrilato de t-butilo.
15. 16. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el monómero acrílico es acrilonitrilo.
15. 17. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la polimerización se efectúa en presencia de un diluyente inerte.
20. 18. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la polimerización se efectúa a temperatura dentro de la gama de -100° a 100° C.
20. 19. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monómero acrílico es un éster acrílico y el polímero obtenido se somete a saponificación parcial o completa.
25. 20. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monómero acrílico es un éster acrílico de un alcohol alifático inferior de cadena recta dotado a lo sumo de seis átomos de carbono y el polímero obtenido se transesterifica con un alcohol alifático de cadena ramificada dotado de 6 átomos de carbono a lo sumo.
- 30.



259306

21. Procedimiento para la polimerización de monómeros acrílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de dieciocho hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Junio de 1.960.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p. a.

DR. JUAN MIRALLES