



259556

259556

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COPOLIMEROS CRISTALINOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) Via F. Turati 18, y DON KARL ZIEGLER de nacionalidad alemana, domiciliado en Mülheim/Ruhr (Alemania) Kaiser-Wilhelm-Platz, 1.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo tipo de copolímero cristalino y a un procedimiento para preparar esta clase de copolímeros.

5. Es sabido que, si se introducen por copolimerización en la cadena de un homopolímero diferentes unidades monoméricas, se presentan algunas irregularidades de estructura que imponen una disminución de cristalinidad y del punto de fusión del homopolímero.

10. En libros conocidos acerca de la química macromolecular (Flory, "Principios de Química de los Polímeros",

250556



1953, página 570) se indican algunos métodos para calcular la disminución de peso molecular de los polímeros a base del número de irregularidades así introducidas.

5. En el caso de los polímeros cristalinos isotácticos, por ejemplo de propileno y buteno, la introducción de diferentes unidades monoméricas (por ejemplo de etileno) en la cadena impone una disminución progresiva de la cristalinidad que, para un contenido de etileno suficientemente elevado ($>30\%$) no puede observarse por examen a los rayos X.
10. El homopolímero altamente cristalino que tiene un alto módulo de elasticidad es transformado así en un copolímero amorfo que tiene bajo módulo de elasticidad y está dotado de propiedades elastoméricas. En un polímero isotáctico, la presencia de irregularidades relativamente escasas de naturaleza estérica es suficiente para destruir la cristalinidad.
- 15.

- Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que contrariamente a cuanto se había indicado hasta ahora, con ciertos números de monómeros es posible obtener copolímeros isotácticos cristalinos que tengan propiedades particulares.
- 20.

- Hemos descubierto que si se introducen por copolimerización en poliestireno isotáctico bajas proporciones de orto-fluoro-estireno, para-cloro-estireno o p-metil-estireno, el punto de fusión y la cristalinidad no se reducen como podía esperarse de las reglas dadas por Flory y como sucede si se copolimeriza estireno con etileno o propileno.
25. En el caso de los copolímeros de estireno-o-fluoro-estireno, estireno-o-cloro-estireno y estireno-o-metil-estireno, se observa que la presencia de unidades monoméricas distintas
- 30.



259556

del estireno en las cadenas de poliestireno isotáctico aumenta el punto de fusión.

5. En el campo de las sustancias de bajo peso molecular, se observa un fenómeno semejante en los casos de isomorfismo, por ejemplo en la co-cristalización de compuestos, de naturaleza iónica, en los cuales los iones tienen aproximadamente el mismo tamaño y, además, la misma valencia. Los fenómenos de isomorfismo se desarrollan también en moléculas de compuestos no iónicos, tales como el benceno y el tiofeno, que tienen una constitución química diferente pero son análogos en su tamaño molecular, en su naturaleza aromática y en la ausencia de interacciones recíprocas particulares, a causa de las fuerzas de Van der Waals, que favorecen tipos particulares de asociación.
- 10.
- 15.

20. En el caso de sustancias macromoleculares, los fenómenos de este tipo no se presentan por lo general. Por ejemplo, si se toman macromoléculas separadas de poliestireno isotáctico y de poli-p-metil-estireno o poli-fluoro-estirenos, la cristalización de sus mezclas fundidas no proporciona ninguna evidencia de la formación entre sí de soluciones sólidas y, por consiguiente, no se comportan como moléculas isomorfas, por lo menos en tales condiciones.

25. Se observa un isomorfismo entre macromoléculas al cristalizar un homopolímero, por ejemplo de un monómero A con un copolímero de unidades monoméricas isomorfas (A y B) rico en A, o viceversa, al co-cristalizar copolímeros de unidades monoméricas isomorfas A y B, que tengan composiciones no muy diferentes. En este caso, las solu-
- 30.



259556

ciones sólidas pueden separarse por medios físicos.

Esta escisión no podría obtenerse evidentemente si la solución sólida se originara por la presencia de unidades monoméricas isomorfas diferentes en la misma macromolécula de un copolímero.

5.

La formación de copolímeros dotados de gran cristalinidad y de un punto de fusión intermedio entre los del homopolímero, ha sido observada por nosotros por la primera vez actuando con monómeros aromáticos que dan polímeros isotácticos y puede considerarse como un caso particular de isomorfismo entre unidades monoméricas.

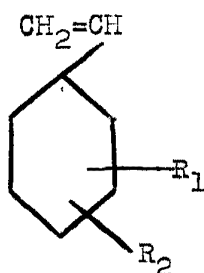
10.

Difiere del isomorfismo entre compuestos iónicos o entre moléculas neutras (que forman soluciones sólidas auténticas) debido al hecho de que se desarrolla entre partes de moléculas (unidades monoméricas) unidas entre sí por enlaces covalentes estables, que no pueden separarse por medios físicos (por ejemplo, mediante disolución o fusión).

15.

Este invento proporciona copolímeros muy cristalinos de 2 o más monómeros vinílicos dotados de la fórmula:

20.



en la cual R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, un halógeno o un radical alquilo, en el que uno por lo menos da un homopolímero isotáctico cristalino cuyas unidades monoméricas se comportan como unidades isomorfas.

25.

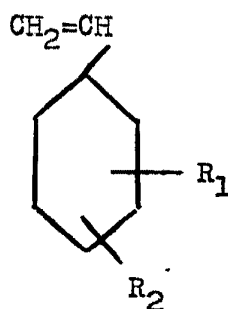


259556

5. Ejemplos de monómeros que dan copolímeros de este nuevo tipo son el estireno, el p-fluoroestireno, el p-cloroestireno, el p-metilestireno, el o-fluoroestireno, el p-brmoestireno, el o-metilestireno y los derivados m-substituídos correspondientes, el p-etilestireno, el o-isopropilestireno y dimetilestirenos isoméricos.

10. Copolímeros de este tipo pueden obtenerse también de mezclas de más de 2 monómeros que comprendan, por ejemplo, además del estireno, mezclas de isómeros de estirenos mono y disustituídos, tales como por ejemplo los metil y haloestirenos.

El invento proporciona además un procedimiento para preparar copolímeros muy cristalinos en los que 2 o más monómeros binílicos del tipo:



15. en la cual R_1 y R_2 tienen el significado indicado antes, se copolimerizan en presencia de un catalizador de coordinación obtenido por la puesta en contacto de un compuesto de un metal de transición de los Grupos IVA, Va o VIA del Sistema Periódico de Mendeleiev, con un compuesto organometálico de un metal de los Grupos I, II o III de dicho Sistema.

20.

Entre los catalizadores preferidos figuran los obtenidos de $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_3 o VCl_4 y alquilos de Al, Br o Zn.



259556

- Para que se desarrolle el fenómeno del isomorfismo entre unidades monoméricas, es necesario, no solamente que las unidades monoméricas se polimericen o copolimericen con el mismo mecanismo, sino también que tengan un tamaño no muy diferente las unas de las otras, de manera que pueden copolimerizarse al paso que mantienen el mismo período de identidad que se observa para la cadena de uno por lo menos de los homopolímeros correspondientes y puedan empacarse o condensarse con escasa deformación del tamaño del retículo en la dirección normal al eje de la cadena.
- 5.
- 10.
- Sin embargo, hemos descubierto que no es necesario que los dos homopolímeros correspondientes a los monómeros tengan el mismo período de identidad y, en el caso de polímeros isotácticos, la misma simetría de la espiral de la cadena principal y la misma simetría de cristales. En el caso del estireno y el p-fluoroestireno, por ejemplo, los dos homopolímeros isotácticos cristalizan en diferentes sistemas cristalinos, la espiral de poliestireno tiene simetría ternaria, con un período de identidad de $6,65 \text{ \AA}$ aproximadamente, correspondiente a 3 unidades monoméricas, mientras el poli-p-fluoroestireno tiene un período de identidad más elevado ($8,1 \text{ \AA}$), correspondiente a 4 unidades monoméricas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En este caso se observa un fenómeno que es análogo al isomorfismo y se conoce, en el caso de compuestos de naturaleza iónica, como isodimorfismo. Como es sabido, la formación de solución sólida, por ejemplo de A en B y de B en A, incluso cuando A y B en estado puro no son polímeros, se considera causada por isodimorfismo. Las soluciones sólidas entre compuestos isodimorfos tienen



257556

en general la estructura que es más estable para el compuesto presente en mayor proporción. En el caso de copolímeros de unidades monoméricas que pueden llamarse isodimorfos, la estructura cristalina resultante es en general la que es estable para el homopolímero del monómero que está presente en mayor proporción.

5.

Cuando únicamente uno de los dos monómeros

(por ejemplo, A) es capaz de proporcionar una fase polimérica cristalina estable en las condiciones de la prueba,

10.

solamente se observa una fase copolimérica cristalina para composiciones correspondientes en general a la presencia prevalente de unidades monoméricas del tipo A, mientras los copolímeros ricos en B no cristalizan o cristalizan con mayor dificultad.

15.

Esto se presenta en el caso de los copolímeros de estireno-p-motilestireno.

Hemos descubierto, en general, que monómeros diferentes dan unidades monoméricas isomorfas y copolímeros cristalinos cuando:

20.

1) se polimerizan con el mismo mecanismo catalítico coordinado, con la formación, por lo menos para uno de ellos, de un homopolímero cristalino estable;

2) en el caso en que las unidades monoméricas pueden seguirse una a otra a lo largo de la cadena con diferentes configuraciones estéricas, los homopolímeros

25.

obtenidos de los monómeros individuales con el mismo sistema catalítico tienen el mismo tipo de configuración estérica (por ejemplo, ambos son isotácticos o ambos son sindiotácticos);

30.

3) las dos unidades monoméricas del tipo $\text{CH}_2=\text{CHAR}$ y



259556

5. $\text{CH}_2+\text{CHAr}'$ (en donde Ar y Ar' son radicales aromáticos, substituidos o no) difieren únicamente en el tamaño de los grupos radicales unidos al grupo vinilo, los cuales no deberían ser demasiado diferentes entre sí y deberían ser tales que permitieran la sustitución de Ar del homopolímero cristalino por Ar', causando solamente ligera deformación (en la mayoría de los casos inferior al 10% aproximadamente) en las direcciones normales al eje de la cadena, si suponemos que las cadenas están empacadas con respecto a las distancias de Van der Waals.
- 10.

Los copolímeros cristalinos entre unidades monoméricas isomorfas o isodimorfas tienen características interesantes.

15. Pueden prepararse así copolímeros dotados de un punto de fusión superior al de uno de los dos homopolímeros correspondientes, como en el caso de los copolímeros de estireno-o-fluorostireno, estireno-p-fluorostireno y estireno-o-metilestireno, que tienen un punto de fusión superior al del poliestireno isotáctico.
- 20.

25. El punto de fusión puede así variarse como se desee dentro de la gama de temperatura comprendida entre los puntos de fusión de los dos homopolímeros, según la composición. Por el contrario, en el caso de los copolímeros de estireno-p-metil-estireno, el punto de fusión (230-240°C para el poliestireno puro) puede rebajarse hasta 200°C aproximadamente sin reducir excesivamente la cristalinidad.

30. Lo que antecede resultará claro observando las Tablas 1 y 2, en las cuales están registrados como función de la composición los puntos de fusión de los copolímeros



259556

de estireno-p-fluoroestireno y estireno-p-metilestireno.

TABLA 1.

Copolímeros de estireno-p-fluoroestireno	
p-fluoroestireno en el copolímero % en peso	punto de fusión °C
0	234-5
7	235-6
16,5	237
23,4	238-9
35	240-2
44,4	246
53,7	248
64,5	251
73,5	253
85,2	255
100	263

TABLA 2.

Copolímeros de estireno-p-metilestireno	
p-metilestireno en el copolímero % en peso	punto de fusión °C
0	235
11	223
25	222
38,8	221
45,4	213
54,5	210



259556

- Otro efecto interesante se observa cuando uno de los dos polímeros cristaliza muy lentamente y el otro más rápidamente. En estos casos, si el homopolímero de cristalización más lenta tiene también un punto de fusión inferior, el aumento del punto de fusión, debido a la copolimerización, puede permitir que la cristalización se desarrolle a temperatura superior, es decir, en condiciones tales que la flexibilidad de la cadena es mayor (ya que disminuyen los impedimentos estéricos para la rotación de los enlaces C-C en la cadena principal), de modo que la velocidad de cristalización aumenta en comparación con la del homopolímero.
- 5.
- 10.

- En otros casos, la presencia de unidades monoméricas diferentes puede actuar como agente lubricante y puede favorecer la disposición de la cadena en retículo cristalino, aumentando así la velocidad de cristalización.
- 15.

- La preparación de copolímeros isotácticos con una composición dada (de unidades monoméricas isomorfas) puede llevarse a cabo fácilmente según métodos de copolimerización conocidos, si se mantiene constante la proporción entre la concentración de los dos monómeros en la fase líquida que contiene el catalizador en suspensión. Esta composición constante se realiza fácilmente si se conoce la reactividad respectiva de ambos monómeros y se alimenta en forma continua el aparato de polimerización.
- 20.
- 25.

- Como las constantes reticulares de los copolímeros varían en sus composiciones, los espectros de difracción a los rayos X de los copolímeros pueden presentar reflexiones agudas únicamente cuando la composición de todas las macromoléculas del copolímero es la misma.
- 30.



259556

- En el caso de que se copolimericen monómeros dotados de velocidades de polimerización iguales o escasamente diferentes, pueden obtenerse también copolímeros bastante homogéneos mediante un proceso de copolimerización no continuo. Sin embargo, incluso cuando la diferencia de reactividad de los monómeros individuales no es muy alta, se obtiene en la copolimerización no continua una variación en la composición de los copolímeros, a menos que la polimerización se limite a una baja proporción de los monómeros (por ejemplo, durante breve tiempo) de manera a obtener una baja variación de la razón entre la concentración de los dos monómeros. En otros casos se obtiene una mezcla de copolímeros cuya composición varía en tiempo. En estos casos se obtienen productos más ricos inicialmente en unidades monoméricas correspondientes al monómero más reactivo y enriquecidos luego progresivamente por el otro monómero. Como dichas cadenas son isomorfas, pueden cocrystalizar, pero los cristales resultan tener una composición variable según se aumente la conversión de monómeros a polímeros. A estas variaciones en la composición corresponden variaciones en la constante reticular.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Por consiguiente, los copolímeros tienen difracciones a los rayos X bastante ensanchadas. Un fenómeno semejante se presenta para las soluciones sólidas de las sustancias de peso molecular bajo. Sin embargo, mientras en este último caso las primeras soluciones sólidas formadas pueden interactuar con la solución y, al cabo de algún tiempo, transformarse en un producto homogéneo, esto no ocurre en el caso de los copolímeros de unidades monoméricas isomorfas, ya que estas últimas están unidas en el
- 25.
- 30.



259556

copolímero por enlaces químicos.

En el caso de copolímeros, es posible obtener productos más homogéneos, que dan difracciones a los rayos X menos ensanchadas, si la polimerización se efectúa de manera que la composición de la mezcla de monómeros (o por lo menos la razón entre sus concentraciones) permanece constante durante la copolimerización. Esto puede lograrse fácilmente si la copolimerización se efectúa de manera continua.

5.

10.

Los copolímeros estereocordenados de estireno con estirenos sustituidos en el núcleo por grupos de pequeño tamaño, obtenidos en conformidad con el invento, pueden configurarse por los métodos normales de trabajo empleados para los termoplásticos (fundición a troquel, extrusión, moldeado por inyección) y dan láminas u hojas, películas, filamentos y otros artículos que, a causa de sus excelentes propiedades, pueden utilizarse en diversos campos, como por ejemplo en los campos de los productos de aislamiento eléctrico y de los termoplásticos de elevado punto de fusión.

15.

20.

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

E J E M P L O 1.

25.

En un matraz de vidrio de 250 cc de capacidad, provisto de agitador y embudo de llave e inmerso en un baño termostático a 70°C, se introducen bajo nitrógeno seco 35 g de estireno y 17 g de p-metilestireno.

30.

Se agregan con agitación 0,23 g de $Al(i-C_4H_9)_3$ disueltos en 20 cc de benceno y, a continuación, 0,20 g de $TiCl_3$ (del tipo cristalino violeta) finamente dividido



259556

y suspendido en 20 cc de benceno. Se interrumpe la agitación del sistema reaccional al cabo de unos 20 minutos, es decir, cuando el sistema ha alcanzado una viscosidad suficiente para impedir la sedimentación del catalizador.

5. Luego se prosigue la reacción a 70°C durante 15 horas. Al final de este período se trata la masa reaccional con un exceso de metanol para descomponer los reactivos catalíticos presentes y coagular el copolímero formado. Se desmenuza este y se le purifica por digestión con metanol que contiene ácido clorhídrico; por filtración se le separa del alcohol que contiene los monómeros residuales, se lava con acetona y se seca en vacío a 100°C hasta que su peso sea constante. Se obtienen 31 g de un producto que no contiene fracciones de bajo peso molecular solubles en acetona.

10. El polímero tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 100°C, de 4,5 (100 cc/g) y contiene 34% en peso de p-metilestireno. Las fracciones de copolímero separable por ebullición prolongada con metil-etil-cetona o benceno resultan tener prácticamente la misma composición. El producto total de reacción y también las diversas fracciones separables por extracción con diversos disolventes, al cabo de un breve recocido a 160-180°C, tiene buen grado de cristalinidad al examen con los rayos X.

15. De las bandas de difracción a los rayos X se desprende que el copolímero cristaliza en el retículo simétrico hexagonal característico del poliestireno cristalino y mantiene invariable, respecto al último, el tamaño celular a lo largo del eje c (6,65 Å), pero con una deformación

30.



259550

de los ejes a y b (de 21,90 a 23,0 Å).

5. El espectro de absorción de rayos infrarrojos, determinado en una película de copolímero, muestra, incluso después de tratamientos prolongados de recocido térmico, la ausencia de bandas en 12,74, 11,10, 10,84, 9,50, 9,24, 8,42, 7,92 y 7,60 μ , a causa de la distribución estadística de las diferentes unidades monoméricas a lo largo de las cadenas espiralizadas. La temperatura en que existe desaparición completa de la cristalinidad, determinada bajo el microscopio de polarización es de 220-225°C aproximadamente.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. En las mismas condiciones que las del Ejemplo precedente, se copolimerizan 35 g de estireno con 17 g de una mezcla compuesta por 2/3 de p-metilestireno y 1/3 de o-metilestireno.

Se obtienen 29 g de un copolímero que contiene 81% en peso de estireno, se presenta cristalino al examen con los rayos X y tiene un punto de fusión de 236°C.

20. EJEMPLO 3.

25. En las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo precedente, de una mezcla compuesta por 25 g de estireno y 28 g de p-metilestireno se obtienen 32 g de un copolímero que contiene 54% en peso de p-metilestireno. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 4,6 (100 cc/g) y aparece cristalizable después de un breve tratamiento de recocido.

30. El punto de fusión de las porciones cristalinas es aproximadamente de 210°C. El espectro de difracción a los rayos X muestra que en el retículo del poliestireno

259556



cristalino el eje de la célula en una dirección normal al eje de las macromoléculas presenta una deformación de 21,9 a 23,54^o. En el espectro de absorción a los rayos infrarrojos están ausentes las bandas de cristalinidad.

5. EJEMPLO 4.

En un aparato semejante al del Ejemplo 1 se introducen 0,28 g de $TiCl_4$ disueltos en 20 cc de benceno y se agrega gota a gota, con agitación vigorosa, una solución de 0,50 g de $Al(C_2H_5)_3$ en 20 cc de benceno.

10. Después de esta operación, que se efectúa a 70^oC, se introduce en el matraz de reacción una mezcla compuesta por 7,0 g de estireno y 8,2 g de o-fluoroestireno. Se enfria rapidamente a 40^oC el sistema reaccional y se prosigue la polimerización a esta temperatura durante 20 horas. Al cabo de este período, el copolímero formado se coagula por adición de un exceso de metanol. Luego se lava el copolímero por digestión con metanol y ácido clorhídrico y por último se le seca hasta que su peso es constante.

20. Se obtienen 3,65 g de un producto que es insoluble en acetona y metil-etil-cetona y tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 100^oC, de 2,65.

El producto contiene 18,7% en peso de o-fluoroestireno.

25. Sometido a recocido a 180^oC durante 1 hora, el producto presenta gran cristalinidad al examen con los rayos X. La estructura del retículo cristalino y el tamaño de la célula elemental son prácticamente iguales que en el caso del poliestireno cristalino. El punto de fusión es de 265^oC aproximadamente. En el espectro de absorción de los rayos infrarrojos, obtenido en una película hecha
- 30.



259558

con el copolímero, la ausencia casi completa de cristalinidad se nota incluso después de tratamientos prolongados de recocido, a causa de la presencia de unidades de o-fluoroestireno y estireno estadísticamente distribuidas en las cadenas individuales.

5.

EJEMPLO 5.

En las condiciones de reacción de los Ejemplos precedentes, se polimeriza una mezcla que contiene 4,5 g de estireno y 5,3 g de p-fluoroestireno. Al cabo de 16 horas de reacción a 40°C, se aislan por los métodos ya descritos 3,1 g de producto (residuo de la extracción de acetona hirviente). El polímero demuestra contener 55,6% en peso de estireno y presenta gran cristalinidad al examen con los rayos X. El espectro de difracción de los rayos X indica que el producto cristaliza en el retículo con simetría hexagonal, característica del poliestireno cristalino, manteniendo prácticamente invariable el tamaño de la célula cristalina en la dirección del eje de las macromoléculas, pero con una deformación en las direcciones de los ejes a y b de 0,86 Å.

10.

15.

20.

El punto de fusión es de 245°C.

EJEMPLO 6.

Como en el Ejemplo anterior, se somete a polimerización estereoespecífica una mezcla compuesta de 12 g de estireno y 3,5 g de p-fluoroestireno. El polímero cristalino obtenido (4,7 g) contiene 17% en peso de p-fluoroestireno. Tiene un punto de fusión de 236-237°C, mientras que un poliestireno cristalino preparado en las mismas condiciones muestra un punto de fusión de 233-235°C. El retículo cristalino del producto obtenido por polimerización de la mezcla de estireno-p-fluoroestireno corresponde al del

25.

30.



258556

poliestireno cristalino, con una deformación en la dirección normal al eje de la cadena de 0,36 $\overset{\circ}{\text{A}}$.

EJEMPLO 7.

5. 0,37 g de TiCl_4 , disueltos en 20 cc de benceno, 1,10 g de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, disueltos en 20 cc de benceno, y 100 g de una mezcla de monómeros compuesta de 90% por mol de estireno y 10% por mol de para-cloroestireno, se introducen en este orden en el aparato descrito en el Ejemplo 1, bajo nitrógeno, a temperatura de 40°C.

10. Se prosigue la polimerización durante 2 horas y a continuación se aislan, mediante la introducción de un exceso de metanol, 12,3 g de copolímero con un contenido de 8,8% en peso de p-cloroestireno.

15. El producto tiene una viscosidad intrínseca de 3,8 (100 cc/g), determinada en tetrahidronaftaleno a 100°C, y no contiene fracciones de peso molecular bajo extraíbles con acetona hirviente. Después de recocido a 180°C durante 1 hora, el copolímero presenta buena cristalinidad al examen con los rayos X.

20. El examen de las bandas de difracción revela que el producto cristaliza con el retículo del poliestireno cristalino, con una deformación del eje y de la célula elemental, normal a la dirección de las cadenas de la macromolécula, de 0,3 $\overset{\circ}{\text{A}}$. La cristalinidad desaparece completamente a la temperatura de 246°C.

EJEMPLO 8.

25. En las mismas condiciones operatorias descritas en el Ejemplo 7, se hacen reaccionar 100 g de una mezcla de estireno y o-metilestireno en proporción molar de 1:1.

30. Al cabo de 2 horas a 40°C, se aislan, por los



25 9556

5. métodos ya descritos, 7,5 g de copolímero que contiene 13,3% en peso de o-metilestireno (todo él es residuo de la extracción con metil-etil-cetona hirviente) y que tiene una viscosidad intrínseca de 3,5 (100 cc/g), determinada en tetrahidronaftaleno a 100°C. Después de un breve tratamiento térmico a 180°C, el producto muestra gran cristalinidad al examen con los rayos X. El tamaño de la célula elemental del poliestireno isotáctico presenta una variación de 0,29 Å^o en las direcciones normales al eje de la macromolécula.
- 10.

El punto de fusión completa es 247-248°C.

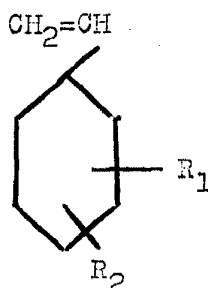
15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo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

= . . =

NOTA

20. Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana No. 11.570 de 10 de Julio de 1959.

1. Procedimiento para la fabricación de copolímeros cristalinos, en el cual dos o más monómeros vinílicos del tipo:



25 9558

- en cuya fórmula R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un halógeno o un radical alquilo, en el que uno por lo menos da un homopolímero isotáctico cristalino cuyas unidades monoméricas se comportan como unidades isomorfas, se copolimerizan en presencia de un catalizador de coordinación obtenido poniendo en contacto un compuesto de un metal de transición del Grupo IVA, Va o VIA del Sistema periódico de Mendeleiev, con un compuesto organometálico de un metal del Grupo I, II o III del mencionado Sistema.
5. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual se emplea como compuesto metálico de transición un halogenuro de titanio tri- o tetravalente.
10. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el cual se emplea como compuesto metálico de transición una mezcla de $TiCl_4$ y VCl_4 .
15. 4. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como compuesto organometálico un trialquilaluminio.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que los copolímeros de monómeros capaces todos ellos de dar un homopolímero cristalino dotado de la misma simetría que la cadena principal, la misma estructura reticular y el mismo período de identidad a lo largo del eje de la cadena, siendo la estructura reticular cristalina de uno diferente de la del otro únicamente por un pequeño porcentaje de varia-
- 25.

25 95 56



ción del 10% aproximadamente de las constantes reticulares normalmente al eje de la cadena.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en los cuales los copolímeros están dotados de constantes reticulares y puntos de fusión intermedios entre los de los homopolímeros correspondientes.
10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que los copolímeros de monómeros cuyas unidades monoméricas se comportan como isodimorfos, presentan en homopolímeros el mismo tipo de regularidad estérica pero tienen formas de la cadena diferentemente estables, de modo que los copolímeros más ricos en uno de los monómeros tienen el tipo de empacamiento cristalino correspondiente a la forma estable del homopolímero correspondiente.
15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que los copolímeros de monómeros de los cuales uno solamente es capaz de dar un homopolímero dotado de una forma cristalina estable y que se presentan cristalinos, están dotados del mismo tipo de estructura que la del homopolímero cristalino y que contienen más del 50% de unidades monoméricas derivadas del monómero que da el homopolímero cristalino.
20. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el cual los copolímeros cristalinos ricos en uno de los monómeros, que tienen un punto de fusión superior al del homopolímero de dicho monómero, obtenidos por copolimerización de dicho monómero con otro monómero cuyo homopolímero funde a temperatura superior a la del homopolímero de dicho monómero y cuyas unidades monoméricas, se comportan como isomorfas con las de dicho monómero.
25. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el
- 30.



25 9556

cual las unidades monoméricas del copolímero constan de estireno y p-fluoroestireno.

11. Procedimiento en el cual un copolímero, en conformidad con la reivindicación 9, comprende unidades monoméricas que constan de estireno y p-cloro-estireno.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el copolímero comprende unidades monoméricas que constan de estireno y o-metilestireno.

10. 13. Procedimiento según la reivindicación 9, en el cual las unidades monoméricas del copolímero constan de estireno y o-fluoroestireno.

15. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en el que los copolímeros cristalinos ricos en uno de los monómeros, tienen un punto de fusión inferior al del homopolímero de dicho monómero, obtenidos copolimerizando dicho monómero con otro monómero cuyas unidades monoméricas se comportan como isomorfias con las de dicho monómero y cuyo homopolímero es amorfo o cristalino y tiene un punto de fusión inferior al del homopolímero de dicho monómero.

20. 15. Procedimiento según la reivindicación 14 en el que el copolímero presenta las unidades monoméricas a base de estireno y p-metilestireno.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, en el cual las unidades monoméricas del copolímero constan de estireno y m-metilestireno.

25. 17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las unidades monoméricas de los copolímeros constan de estireno y de por lo menos dos isómeros de un estireno sustituido en el núcleo aromático.

30. 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que en un copolímero, uno por lo menos de los isómeros

25 95 58



de estireno es un estireno alquil-sustituido.

19. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que los copolímeros comprenden la característica de que uno por lo menos de los isómeros de estireno es un estireno halogen-sustituido.

5.

20. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 17, en el cual, en el copolímero las unidades monoméricas constan de estireno, p-metilestireno y o-metilestireno.

21. Procedimiento para la fabricación de copolímeros cristalinos.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintidos páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Julio de 1960.

15.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, y DON KARL ZIEGLER.

p. a.

R/pp.