



262203

262203

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS LINEALES DE PESO MOLECULAR ELEVADO", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en 18, Via F. Turati MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

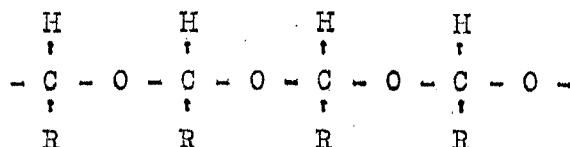
Este invento se refiere a una clase hasta ahora desconocida de polímeros lineales de peso molecular elevado (correspondiente por lo menos a algunos centenares o millares de unidades monoméricas) de aldehídos que tienen la fórmula general R-CHO, en la que R es un grupo alquilo dotado de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo alquilarilo, y a copolímeros lineales de peso molecular elevado de dichos aldehídos entre sí y/o con acetaldehído y/o formaldehído, los cuales polímeros y copolímeros son estables a temperatura ambiente y por enci-

262203



ma de ella. El invento proporciona además un procedimiento para obtener tales polímeros y copolímeros.

5. Los polímeros y copolímeros de este invento se caracterizan por el hecho de que su cadena principal es substancialmente lineal y tiene una estructura poliacetálica del tipo:



10. Homopolímeros de peso molecular elevado, de tipo acetálico, del formaldehído o del acetaldehído se conocen ya y se han preparado empleando catalizadores y procedimientos muy diversos.

15. Por ejemplo, se han propuesto para la polimerización del formaldehído catalizadores tales como el trifluoruro de boro, el níquel carbonilo, la trifenilfosfina y el ferroceno. Para la polimerización de acetaldehído a temperatura entre -100° y -50°C se han propuesto el persulfato amónico, el trifluoruro bórico y la alúmina.

Es evidente que los catalizadores empleados para la polimerización de estos dos aldehídos son muy diferentes entre sí y no pueden agruparse en la misma clase.

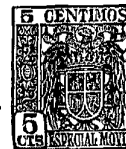
20. De aldehído superiores al acetaldehído, por ejemplo el n-butiraldehído, el iso-butiraldehído y el n-valeraldehído, solamente se conocían hasta ahora polímeros inestables que se obtenían en condiciones difíciles, únicamente realizables en la práctica con grandes costes.

25. Conant y Peterson (J. Am. Chem. Soc. 52, 1668 -1930-, 54, 628 -1932-) obtuvieron polímeros amorfos sólidos

= 3 =

- 3 -

262203



dos de estos aldehídos, inestables a temperatura ambiente, empleando presiones del orden de 12,000 atmósferas en presencia de catalizadores compuestos de peróxidos.

Estos autores atribuyen una estructura poliacetá-

5. lica a los polímeros y afirman explícitamente que dichos polímeros se descomponen completamente en 24 horas a temperatura ambiente y más rápidamente a temperaturas del orden de 50-70°C. También en una publicación de 1952 (Bevington, Quarterly Reviews 6, 152 -1952-) se preveía que los polímeros de aldehídos superiores al acetaldehído serían muy
10. inestables a temperatura ambiente.

Polímeros elevados de aldehídos superiores al acetaldehído que sean estables y, por consiguiente, empleables en la práctica, no se han conocido antes de ahora.

15. Hemos descubierto, sorprendentemente, que existe una clase de catalizadores que hace posible polimerizar en la fase líquida aldehídos superiores al acetaldehído, obteniéndose así polímeros lineales de peso molecular elevado que son estables indefinidamente, no solo a temperatura ambiente, sino también a temperaturas mucho más
20. elevadas.

El procedimiento para preparar los homopolímeros y copolímeros en conformidad con el invento que aquí se expone, se basa en el empleo de catalizadores que son ácidos según Lewis.

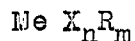
25.

Los catalizadores que pueden emplearse en el procedimiento de polimerización pueden escogerse en el grupo compuesto de:

262203

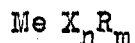


a) compuestos que tienen la fórmula general:



5. en la que Me es un elemento del grupo II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev, X es un átomo de halógeno, un grupo alkilo o arilo o un átomo de hidrógeno, R es un grupo alkilo, arilo, alcoxi o acilo, \underline{n} es cero o un número entero, \underline{m} es cero o un número entero y $\underline{n+m}$ equivale a la valencia del elemento.

b) compuesto que tiene la fórmula:



10. en la que Me es un metal del grupo IV, V, VI o VIII del Sistema Periódico de Mendeleiev, X es un átomo de halógeno, R es un grupo alcoxi o acilo u oxígeno, \underline{m} es cero o un número entero; \underline{n} es un número entero o cero cuando R es alcoxi, y $\underline{n+m}$ equivale a la valencia del metal.

15. c) complejos de adición de compuestos a) y b) con bases Lewis que contienen oxígeno.

d) un ácido fuerte, empleado en estado substancialmente anhidro, que, en solución en disolventes dotados de constante dieléctrica elevada, tiene una constante de disociación a 25°C superior a 1×10^{-5} .

20.

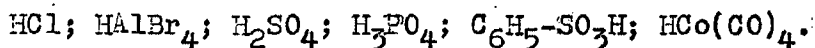
Por ejemplo, pueden emplearse los compuestos siguientes pertenecientes a los grupos a), b) y c):

25. $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$; $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Zn}$;
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{ZnI}$; ZnCl_2 ; BF_3 ; $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; AlCl_3 ; AlBr_3 ; $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;
 $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$; $\text{AlCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)$;
 $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$; $\text{AlCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$; SnCl_4 ; ZrCl_4 ; $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$;
 $\text{TiCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$; $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3-\text{COO})_2$; TiCl_3 ; VCl_4 ; VOCl_3 ; CrCl_3 ;
 FeCl_3 y $\text{FeCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

-5- 262203



De los compuestos pertenecientes al grupo d), pueden usarse por ejemplo



Todos los catalizadores antes mencionados deben emplearse en condiciones substancialmente anhidras.

5.

Las cantidades de catalizador que se emplean son por lo general muy pequeñas y dependen principalmente del tipo de catalizador empleado y de la pureza del monómero.

10.

Puede decirse en general que una concentración mínima de 10^{-6} moles de catalizador por mol de monómero es deseable. Las temperaturas de polimerización son generalmente de -40° a 100°C , y de preferencia de -60° a -80°C .

15.

La formación de polímeros elevados con algunos de los catalizadores antes descritos es sorprendente, si se considera lo que se sabe acerca del comportamiento químico de los aldehídos. En la literatura es un hecho demostrado que los compuestos antes mencionados reaccionan con los aldehídos según un mecanismo completamente distinto al requerido para una polimerización. Por ejemplo, los alquilos magnéticos reducen los aldehídos a alcoholes y una reacción similar es provocada también por los trialquilos de aluminio.

20.

El comportamiento de los aldehídos superiores al acetaldehído en contacto con los catalizadores de las clases antes mencionadas en estas condiciones de temperatura, es sorprendentemente distinto del comportamiento del acetaldehído. Por ejemplo, el acetaldehído en presencia de $12,5 \times 10^{-3}$ moles de eterato de fluoruro bórico por 100 g. de aldehído reacciona enérgicamente a -78°C ,

25.

30.

262203



dando únicamente paraldehído y metaldehído, mientras que en las mismas condiciones el iso-butiraldehído polimeriza convirtiéndose en un polímero elevado de estructura regular.

5. Una diferencia análoga de comportamiento se observa entre los dos aldehídos en presencia de ácido bencensulfónico.

10. La imposibilidad de prever el comportamiento de los aldehídos superiores en relación con las sustancias catalíticas capaces de polimerizar el acetaldehído está confirmada también por el reciente descubrimiento de Furukawa y colaboradores (Makromol. Chemie XXXIII, página 32 -1959-); estos autores describen en efecto un método para polimerizar el acetaldehído en contacto con catalizadores a base de óxidos metálicos, más particularmente alúmina, y observan que el propionaldehído y otros aldehídos no pueden polimerizarse con dichos óxidos en las condiciones experimentadas.

15. La polimerización puede llevarse a cabo en masa, sin emplear diluentes, o por el contrario pueden emplearse disolventes que no reaccionen con el monómero ni con el catalizador en las condiciones de polimerización y no se solidifiquen a la temperatura adoptada. Por ejemplo, pueden emplearse propano, pentano, n-heptano, iso-octano, tolueno, cloruro de etilo, cloruro de metilo, cloruro de metileno, éter dietílico y éter diisopropílico.

20. Por lo general es preferible agregar los catalizadores o su solución al monómero o a una solución del monómero, enfriados a la temperatura de polimerización, regulando la velocidad de adición del catalizador según la activi-
- 25.
- 30.



dad particular del catalizador empleado.

5. Como es obvio, la polimerización puede efectuarse de manera continua; por ejemplo, la solución catalizadora y el aldehído (o su solución), ambos enfriados previamente, pueden introducirse continuamente en un aparato de reacción, por ejemplo un reactor tubular, de manera que se mantenga la temperatura dentro de la gama requerida durante todo el paso del fuido.

10. En tiempos del orden de unas pocas horas pueden lograrse conversiones elevadas del monómero a polímeros de peso molecular elevado.

15. Al final de la polimerización, el polímero se separa por medios físicos del medio reaccional, se le trata con pequeñas cantidades de una base capaz de eliminar cualquier acidez residual (por ejemplo, una amina) y luego se seca. Los polímeros de este invento son estables a la temperatura ambiente y en general son estables por lo menos hasta temperaturas del orden de 60° a 70°C. La estabilidad térmica de estos polímeros puede en todo caso aumentarse considerablemente por la adición de compuestos amínicos adecuados y por adiciones de los antioxidantes empleados normalmente para la estabilización de los polímeros. Puede obtenerse mayor estabilidad térmica por tratamientos químicos adecuados para alkilar o acetilar los grupos terminales.

20. Los homopolímeros aldehídicos de este invento constan de productos sólidos, generalmente insolubles en acetona hirviente, y en general, únicamente solubles en parte en éteres hirvientes, y tienen un peso molecular del orden de 10⁵.

25. Hemos descubierto que estos homopolímeros cristalinos contienen grandes proporciones de macromoléculas

30.

262203



eutécticas cristalizables y que, por lo menos en largas porciones de cadena, tienen una estructura estérica regular del tipo isotáctico. La regularidad de la estructura estérica de estas macromoléculas dá a estos polímeros propiedades mecánicas que no podían preverse para los polímeros de los aldehídos superiores al acetaldehído. La presencia de macromoléculas dotadas de estructura regular que permite la existencia de regiones cristalinas, puede determinarse por exámen con los rayos X, por medio de un contador Geiger, incluso con los productos brutos de polimerización en estado de polvo. Los espectros de difracción así obtenidos, por empleo de un anticátodo de cobre, presentan por lo general un máximo muy agudo de intensidad de difracción para ángulos 2θ (que son característicos para cada aldehído y dependen del tamaño de R), comprendidos entre 6 y 11° , típicos de substancias poliméricas que tienen un considerable grado de orden.

La posición exacta de este máximo corresponde a diversos ángulos de refracción, según el monómero de partida, como demuestra la Tabla 1.

TABLA 1.

Polímero	$2\theta^\circ$
Poli-propionaldehído	10,25
Poli-isobutiraldehído	9,80
Poli-n-butiraldehído	9,00
Poli-iso-valeraldehído	8,50
Poli-heptaldehído	6,70

-9- 262203



Los valores del ángulo 2θ son aproximados dentro de $\pm 0,3^\circ$. Esta primera difracción debe atribuirse a la existencia de una regularidad del empaqueo de la cadena normal al eje de la cadena. En muchos casos, como

5. por ejemplo cuando se trata de los polímeros brutos de propionaldehído, valeraldehído y heptaldehído (véanse los ejemplos 6,8 y 13, más adelante, y las Figuras 1, 3 y 4 de los dibujos acompañantes), pueden observarse también en los espectros de difracción otros máximos de difracción

10. debidos a la cristalinidad y características de un evidente orden tridimensional. Esta cristalinidad solamente puede ser causada por una estructura estérica regular a lo largo del eje de la cadena.

Esta regularidad queda particularmente bien manifiesta mediante el examen de los espectros determinados

15. sobre fibras orientadas obtenidas a base de los polímeros brutos.

Por ejemplo, en el caso de fibras obtenidas a base de polímero bruto de isobutiraldehído, el examen con

20. los rayos X permitió establecer la presencia de un período de identidad a lo largo del eje de la cadena, correspondiente a unos 5 Å.

También hemos descubierto que, por extracción con disolventes adecuados, es posible aislar de los polímeros

25. brutos fracciones dotadas de diferente cristalinidad y diferente grado de regularidad en las macromoléculas, y fracciones no cristalizables substancialmente amorfas, compuestas de macromoléculas atácticas. Los disolventes que pueden emplearse para este fin varían según el tipo de

30. polímero que ha de fraccionarse.

262203



Por ejemplo, por extracción de un polímero bruto de n-butiraldehído (preparado a -78°C con ayuda de un catalizador compuesto de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$) con acetona, éter diisopropílico y benceno, en sus puntos de ebullición y por ese orden, pueden obtenerse las 4 fracciones siguientes:

5.

- un extracto acetónico que tiene aspecto oleoso y asciende al 4%;

- un extracto de éter diisopropílico, que asciende al 59% y consta de una materia sólida plástica que, en los exámenes con los rayos X, aparece solo parcialmente ordenada;

10.

- un extracto bencénico, que asciende al 6% y tiene propiedades análogas a las de la fracción precedente;

- un residuo después de la extracción bencénica, que asciende al 31% y que, en el examen por los rayos X con un contador Geiger ($\text{Cu K}\alpha$) muestra alto grado de cristalinidad y consta substancialmente de macromoléculas isotácticas. (Véase la figura 2 de los dibujos acompañantes.)

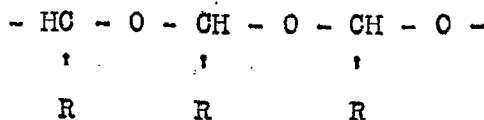
15.

20.

El espectro de una fibra orientada preparada a base de esta fracción, no extraíble con benceno, presenta gran cristalinidad y permite determinar un período de identidad a lo largo del eje de la cadena de unos 5 Å.

25.

El examen con los rayos infrarrojos de los polímeros del invento que aquí se expone confirma que las cadenas principales tienen una estructura poliacetálica según la fórmula:





11- 262203

Adoptando el procedimiento del invento, es posible preparar también copolímeros de aldehídos superiores al acetaldehído entre sí y/o con formaldehído y/o acetaldehído. Las propiedades de los copolímeros así obtenidos son considerablemente distintas de las propiedades de los homopolímeros de los mismos monómeros.

5.

Así, por ejemplo, copolimerizando una mezcla equimolar de n-butiraldehído e iso-butiraldehído hemos obtenido un producto de copolimerización sólido y plástico, insoluble en acetona, que, en contraste con los homopolímeros de los mismos monómeros, es casi completamente extraíble con éter diisopropílico hirviente.

10.

De manera análoga, por copolimerización de una mezcla de iso-butiraldehído y acetaldehído, hemos obtenido un producto de copolimerización sólido y plástico, casi insoluble en acetona (mientras que el homopolímero de acetaldehído se extrae muy fácilmente con acetona) y que es extraíble en grado considerable con éter dietílico (en contraste con el homopolímero del iso-butiraldehído, que es escasamente extraíble con éter).

15.

20.

Los polímeros de este invento pueden usarse (más particularmente después de haber mejorado su estabilidad térmica) como plásticos, empleando los métodos ordinarios de moldeo y conformación.

25.

Las fracciones amorfas y los copolímeros amorfos presentan propiedades elastoméricas y pueden emplearse para preparar cauchos elásticos especiales.

Las fracciones más cristalinas de los homopolímeros son más útiles para preparar películas y fibras textiles.

30.



262203

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

E J E M P L O 1.

5. Una mezcla de 25 cc de éter dietílico anhidro y 25 cc de iso-butiraldehído se introduce en un gran tubo de ensayo que se mantiene bajo nitrógeno y se enfria a -78°C por medio de una mezcla de acetona y CO_2 .

Por medio de una pipeta de jeringa se añaden 2 cc de solución de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ al 1% en éter dietílico.

10. La masa se vuelve gelatinosa inmediatamente. Al cabo de 24 horas se añaden 50 cc de acetona y 1 cc de

15. trietilamina y se deja que la temperatura ascienda hasta la temperatura ambiente. Por filtración y secado en vacío se obtienen 18,1 g de un polímero blanco y sólido, Este polímero, al ser calentado bajo vacío, empieza a descomponerse apreciablemente tan sólo por encima de 80°C . El espectro de difracción a los rayos X ($\text{Cu K}\alpha$) de este polímero presenta un tipo principal a $2\theta = 9^{\circ},80$.

20. Este polímero puede moldearse en láminas transparentes a 75°C bajo una presión de 70 atmósferas.

5,0 g de este polímero se extraen con disolventes hirvientes en un extractor Kumagawa, bajo nitrógeno, obteniéndose los siguientes resultados:

Disolvente	Tiempo de extracción en horas	Extracto %	Cristalinidad del extracto
Acetona	15	5	-
éter diisopropílico	40	18	baja
benceno	10	11	baja



✓ 3- 262203

Después de la extracción el residuo asciende a 66% y es muy cristalino. Este residuo, después de calentamiento a 90°C bajo vacío durante 450 minutos, pierde únicamente un 3% en peso.

5. 2,15 g de este polímero obtenido como residuo después de la extracción, se calientan a 81,5°C durante 3 horas con 10 cc de piridina y 10 cc de anhídrido acético bajo nitrógeno. Luego se filtra el polímero, se le lava con n-heptano y metanol y se le seca. El peso del polímero recuperado es igual al del polímero de partida.

10. La estabilidad térmica del polímero así tratado es mayor que la del polímero original.

E J E M P L O 2.

15. 25 cc de iso-butiraldehído se introducen en un gran tubo de ensayo y se enfrían a -78°C; luego se añaden por medio de una pipeta de jeringa 0,25 cc de una solución al 2% de $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ en éter dietílico. La polimerización se desarrolla inmediatamente. Al cabo de 1 hora se deja que la temperatura ascienda hasta la temperatura ambiente. El polímero es un bloque compacto y en las paredes del tubo de ensayo existe una película transparente de polímero.

20. La transformación es casi cuantitativa.

25. Actuando en las mismas condiciones, pero empleando ZnCl_2 anhidro en lugar de eterato de fluoruro bórico, se desarrolla una polimerización lenta, con formación de un polímero semejante al mencionado antes.

E J E M P L O 3.

30. Una mezcla compuesta de 25 cc de isobutiraldehído y 25 cc de éter dietílico anhidro se introduce en un



26 22 03

- gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C y luego se trata con 0,05 cc de H_3PO_4 al 100%. Al cabo de 2 horas la mezcla reaccional está completamente solidificada. Después de 26 horas se añaden 25 cc de acetona y 1 cc de trietilamina y se deja que la temperatura alcance la temperatura ambiente. Por filtración y secado en vacío se obtienen 15,2 g de un polímero blanco y sólido, semejante al del ejemplo 1.

E J E M P L O 4.

10. Una mezcla compuesta de 25 cc de isobutiraldehído y 25 cc de n-heptano se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C ; luego se añaden por medio de una pipeta de jeringa 0,15 cc de una solución al 23% de AlBr_3 en tolueno. Al cabo de 27 horas se añaden 25 cc de acetona y 1 cc de trietilamina y se deja que la temperatura ascienda hasta la ambiente. Por filtración, lavado con acetona y secado en vacío se obtienen 3,7 g de polímero en forma de polvo fino. Este polímero tiene una estabilidad térmica y un espectro de difracción a los rayos X similares a la estabilidad y la difracción del polímero preparado en el ejemplo 1.

E J E M P L O 5.

25. Una mezcla compuesta de 25 cc de iso-butiraldehído y 50 cc de éter dietílico anhidro se introducen en un gran tubo de ensayo mantenido bajo nitrógeno y enfriado a -78°C ; luego se añaden por medio de una pipeta de jeringa 0,9 cc de una solución al 2% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en éter dietílico. Al cabo de 14 horas, se agregan 25 cc de acetona y 0,25 cc de NH_3 concentrado y se deja que la temperatura ascienda hasta la ambiente. Por filtración, lavado

-15- 262203



y secado, se obtienen 1,25 g de polímero sólido.

Empleando 0,05 a 0,1 g de $TiCl_2(CH_3COO)_2$ como catalizador, y actuando en las mismas condiciones, se obtienen al cabo de 7 horas 2,96 g de polímero sólido.

5. Empleando 0,01 cc de $Al(C_2H_5)Cl_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ como catalizador, y actuando en las mismas condiciones, se obtienen al cabo de 7 horas 3,3 g de polímero sólido, dotado de una densidad de $d_4^{20} = 0,987$.

10. Los polímeros así obtenidos tienen una estabilidad térmica y un espectro de difracción a los rayos X semejante a los del polímero preparado en el ejemplo 1.

EJEMPLO 6.

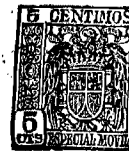
15. Una mezcla de 45 cc de propionaldehído y 50 cc de éter dietílico se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a $-78^\circ C$; luego se añaden, por medio de una pipeta de jeringa, 1,15 cc de una mezcla preparada mezclando $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ y $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ en una relación de volumen de 100:10:2. La polimerización se desarrolla inmediatamente. Al cabo de 5 horas se añaden 50 cc de éter dietílico y 2 cc de NH_3 concentrado y se deja que la temperatura se remonte a la temperatura ambiente.

20. Se evapora el éter en vacío, se añaden 150 cc de metanol y se filtra la mezcla. Después de lavar y secar en vacío, se obtienen 8 g de un polímero sólido, pulverulento y de color amarillo claro. El polímero empieza a descomponerse solamente por encima de $80^\circ C$.

25. El espectro de difracción a los rayos X ($CuK\alpha$) presenta un pico principal a $2\theta = 10^\circ,25$ (véase la figura 1 de los dibujos acompañantes, en los que se da cuenta de un registro de la difracción a los rayos X ($CuK\alpha$) tomado

30.

262203



por medio de un contador Geiger sobre el polímero en polvo; los ángulos de difracción figuran en las abscisas y las intensidades en las ordenadas en una escala relativa).

Después de extracción con éter diisopropílico hirviente, bajo nitrógeno y durante 24 horas, el residuo asciende a 45% del peso primitivo y es muy cristalino.

5.

EJEMPLO 7.

Una mezcla de 25 cc de n-butiraldehído y 25 cc de éter anhidro se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C ; luego se añaden gota a gota, en el curso de 45 minutos, 3 cc de una solución al 1% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ en éter dietílico. Se forma inmediatamente una gran cantidad de un polímero gelatinoso. Al cabo de 16 horas, se añaden 50 cc de acetona y 1 cc de trietilamina y se deja que la temperatura se remonte hasta la ambiente. Por filtración, lavado y secado al vacío, se obtienen 12 g de polímero sólido, de color blanco.

10.

15.

Este polímero empieza a descomponerse solamente a temperaturas superiores a 80°C .

20.

El espectro de difracción a los rayos X (para la línea $\text{CuK}\alpha$) presenta un pico principal de $2\theta = 9^{\circ}, 10$.

5,0 g de dicho polímero se extraen con disolventes hirvientes en un extractor Kumagawa bajo nitrógeno, obteniéndose así los resultados siguientes:

Disolventes	Tiempo de extracción en horas	Extracto %	Cristalinidad del extracto
acetona	15	4	-
éter diisopropílico	40	59	baja
benceno	19	6	-

✓ 7 - 262203



El residuo de la extracción corresponde al 30% del peso primitivo y es muy cristalino (véase la figura 2 de los dibujos acompañantes).

5. El producto extraído con éter tiene una viscosidad intrínseca (en tolueno a 30°C) de 1,15, correspondiente a un peso molecular del orden de 10⁵.

10. Actuando en condiciones semejantes, pero empleando como catalizador ácido bencensulfónico, se obtiene un polímero que tiene el mismo espectro de difracción a los rayos X.

E J E M P L O 8.

Una mezcla compuesta de 32 cc de iso-valeraldehído (3-metil-butiraldehído) y 25 cc de éter dietílico se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C.

15. Por medio de una pipeta de jeringa se añaden 0,7 cc de una mezcla preparada mezclando $Al(C_2H_5)_2Cl$ y $Al(C_2H_5)Cl_2$ en una relación volumétrica de 13:1. La polimerización se desarrolla inmediatamente. Al cabo de 2 horas, se añaden 50 cc de acetona y 2 cc de trietilamina y se deja que la temperatura se remonte a la ambiente. Por filtración, lavado con acetona y secado en vacío, se obtienen 7,7 g de un polímero sólido, pulverulento y de color ligeramente amarillo.

25. Este polímero empieza a descomponerse solamente a temperaturas superiores a 80°C. El espectro de difracción a los rayos X (para $CuK\alpha$) presenta un pico principal a $2\theta = 8^\circ,5$ (véase la figura 3 de los dibujos acompañantes.)

30. Después de extracción con éter diisopropílico hirviente, bajo nitrógeno y durante 24 horas, se obtiene un



262203

residuo que asciende al 57% del peso primitivo y es muy cristalino.

EJEMPLO 9.

5. Una mezcla compuesta de 10 cc de n-butiraldehido, 10 cc de isobutiraldehido y 25 cc de éter dietílico anhídrido se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C . Luego se añaden gota a gota, en el curso de 15 minutos, 3 cc de una solución al 1% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ en éter dietílico.

10. La solución se vuelve cada vez más viscosa y por último gelifica.

15. Al cabo de 3 horas se añaden 75 cc de acetona y 2 cc de trietilamina y se deja que la temperatura se remonte a la temperatura ambiente. Por filtración, lavado con acetona y secado en vacío se obtienen 10,5 g de un polímero sólido y blanco. Este polímero empieza a descomponerse solamente a temperaturas superiores a 80°C .

20. 5,0 g de este polímero se extraen con disolventes hirvientes, bajo nitrógeno, en un extractor Kumagawa. Los resultados de la extracción, comparados con los obtenidos para los homopolímeros correspondientes, muestran que se trata de un copolímero verdadero:

Disolvente	Tiempo de extracción horas	Extracto %		
		homopolímero de n-butiraldehido	homopolímero de i-butiraldehido	copolímero de n-butiraldehido/iso-butiraldehido
acetona	15	5	4	7
éter diisopropílico	40	18	59	90

19- 262203



El producto extraído con éter tiene una viscosidad intrínseca (en tolueno a 30°C) de 0,87, correspondiente a un peso molecular del orden de 10⁵.

EJEMPLO 10.

5. Una mezcla compuesta de 25 cc de isobutiraldehído, 5 cc de acetaldehído y 25 cc de éter dietílico anhidro se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C.

Por medio de una pipeta de jeringa se añaden 0,5 cc de una solución al 1% de Al(C₂H₅)Cl₂ en éter dietílico.

10. La polimerización se inicia inmediatamente.

La misma cantidad de catalizador se vuelve a añadir al cabo de 1 hora y al cabo de 3 horas.

Después de 23 horas se añaden 25 cc de acetona y 1 cc de trietilamina y se deja que la temperatura se remonte a la ambiente.

15.

Se divide finamente la masa gelatinosa sólida, se la coloca en un filtro, se la lava con acetona y luego se la seca en vacío. Se obtienen así 18,2 g de polímero homogéneo traslúcido.

20.

4,46 g de este polímero se extraen con disolventes hirvientes en un extractor Kumagawa, bajo nitrógeno, con lo que se obtienen los resultados siguientes:

Disolvente	Tiempo de extracción horas	Extracto %
acetona	8	4
éter dietílico	44	66

25.

Una comparación con los datos de extracción que figuran en el ejemplo 1 y el hecho de que el homopolímero de acetaldehído es fácil de extraer con acetona prueban que el producto obtenido es un copolímero. Además, el espectro infrarrojo de la fracción no extraíble con ace-



262203

5. tona, pero extraíble con éter, confirma que el producto es un copolímero. En el espectro infrarrojo de dicha fracción se ha observado, en efecto, una clara variación de la relación entre las intensidades de las bandas a 6,78 y 7,33 μ , relación que en el caso del homopolímero de isobutiraldehído es aproximadamente igual a 1. Esta variación, causada por un aumento de intensidad en la banda de 7,23 μ , puede atribuirse a la contribución del grupo metilo aislado de acetaldehído, que se halla en posición muy cercana (7,25 μ).
- 10.

La fracción extraíble con éter tiene una viscosidad intrínseca (en tolueno a 30°C) de 1,69, correspondiente a un peso molecular del orden de 10^5 .

EJEMPLO 11.

15. Una mezcla compuesta de 10 cc de isobutiraldehído, 10 cc de acetaldehído y 25 cc de éter dietílico anhidro se polimeriza a -78°C procediendo conforme se ha descrito en el ejemplo precedente. En este caso se obtienen 17 g de un copolímero cauchoso blanco, soluble en acetona.
- 20.

EJEMPLO 12.

25. 50 cc de n-butiraldehído se añaden a una solución de 1 g aproximadamente de formaldehído en 10 cc de éter dietílico, preparada polimerizando paraformaldehído a 160°C y condensando formaldehído a -78°C en éter etílico.

30. Se mantiene la mezcla a -78°C y se añaden gota a gota 5 cc de una solución al 2% de $Al(C_2H_5)_2Cl$ en éter dietílico. La polimerización se desarrolla inmediatamente, al cabo de 15 minutos la masa está solidificada homogéneamente.



-21- 262203

Se interrumpe la polimerización después de 14 horas y, procediendo tal como se ha descrito antes, se obtienen 21,4 g de un copolímero plástico y sólido, que tiene un aspecto diferente del de los homopolímeros respectivos.

5.

E J E M P L O 13.

Una mezcla compuesta de 10 cc de n-heptaldehído y 25 cc de tolueno se introduce en un gran tubo de ensayo y se enfría a -78°C . Por medio de una pipeta de jeringa se añaden luego 0,5 cc de una solución al 33% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en n-heptano. El líquido se vuelve cada vez más viscoso y al cabo de 1 hora está completamente gelificado.

10.

Después de 20 horas se añaden 0,5 cc de trietilamina y se deja que la temperatura se remonte a la temperatura ambiente. Se añaden otros 200 cc de acetona y se filtra el producto y se le lava con acetona. Después de secado en vacío, se obtienen 0,8 g de un polímero plástico blanco. El espectro de difracción a los rayos X (para $\text{CuK}\alpha$) de este polímero presenta dos picos principales a 2θ de $6^{\circ},70$ y $7^{\circ},50$ y confirma que el producto es un polímero elevado (véase la figura 4 de los dibujos adjuntos). Este polímero funde a temperatura entre 84° y 94°C .

15.

20.

E J E M P L O 14.

Una mezcla compuesta de 25 cc de isobutiraldehído y 25 cc de éter dietílico anhidro se enfría a -78°C y luego se trata con unos 0,05 g de FeCl_3 sublimado. Al cabo de 3 horas la masa está solidificada. 16 horas después se interrumpe la polimerización por adición de 0,5 cc de trietilamina y 50 cc de acetona y se deja que la tempe-

25.

30.

262203



ratura se remonte a la ambiente.

Por filtración, lavado con acetona y secado en vacío, se obtienen 12,3 g de un polímero sólido, que es cristalino al examen con los rayos X y tiene propiedades semejantes a las del polímero descrito en el ejemplo 1.

5.

EJEMPLO 15.

25 cc de isobutiraldehído se diluyen con 25 cc de éter dietílico y se enfrían a -78°C , actuando bajo nitrógeno. Al añadir 1 cc de una solución al 10,4% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en n-heptano, se inicia inmediatamente la polimerización, que procede muy rápidamente. Al cabo de unas 3 horas el contenido del reactor se presenta como una masa blanca sólida. Después de 12 horas se deja que la temperatura se remonte a la temperatura ambiente, se suspende el polímero en acetona y se filtra.

10.

15.

Después de secar bajo presión reducida, se obtienen 15 g de un sólido blanco que es cristalino al examen con los rayos X. La extracción de este polímero, efectuada bajo nitrógeno en un aparato Kumagawa, muestra que el 81% del producto es extraíble con éter diisopropílico hirviendo y es muy cristalino.

20.

Actuando en las mismas condiciones, pero efectuando la polimerización en ausencia de disolventes, se obtienen 17 g de un polímero que tiene propiedades semejantes a las descritas antes.

25.

EJEMPLO 16.

25 cc de n-butiraldehído se diluyen con 25 cc de tolueno y se enfrían a -78°C , actuando bajo nitrógeno; luego se añade 1 cc de una solución al 20% de $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ en n-heptano. El líquido se va volviendo lentamente cada

30.

-23- 262203

6 NOV.



vez más viscoso. Al cabo de 20 horas, se añaden 10 cc de butanol y se deja que la temperatura se remonte a la temperatura ambiente; a continuación se excluye el tolueno bajo presión reducida.

5. El residuo se recoge con metanol y se filtra; después de secar bajo presión reducida, se obtienen 0,8 g de un polímero de n-butiraldehído, muy cristalino al examen con los rayos X.

EJEMPLO 17.

10. 10 cc de n-butiraldehído se diluyen con 10 cc de éter dietílico y se enfrían a -70°C , actuando bajo nitrógeno. Por adición de 1 cc de una solución al 10% de $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en n-heptano, se desarrolla una lenta reacción de polimerización.

15. Al cabo de 24 horas se deja que la temperatura se remonte a la temperatura ambiente. Luego se suspende el polímero en acetona, se le filtra y se le lava con acetona. Después de secar bajo presión reducida, se obtienen 0,9 g de un polímero blanco, muy cristalino.

20. EJEMPLO 18.

25. 0,32 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 25 cc de tolueno se introducen, bajo nitrógeno, en un matraz de 3 cuellos provisto de agitador y embudo de llaves. A esta solución, enfriada a -78°C , se añade gota a gota una solución de 15 cc de fenilacetaldehído en 15 cc de tolueno. Al cabo de unos minutos se inicia la polimerización, que se desarrolla rápidamente. Después de 16 horas se purifica el polímero, que es una masa sólida y compacta, suspendiéndolo en butanol y lavándolo luego con metanol.

30. Después de secar bajo presión reducida, se obtie-



262203

nen 11,1 g de un producto sólido y blanco. La extracción del polímero en un extractor Kumagawa con disolventes calientes, muestra que el 6% del polímero es extraíble con acetona y el 3% es extraíble con benceno. Tanto el extracto bencénico como el residuo de la extracción son cristalinos al examen con los rayos X. Una prueba de estabilidad efectuada calentando el polímero en vacío (0,1 mm) durante 4 horas, demuestra que es perfectamente estable, ya que no se halla ninguna variación de peso.

5.

10.

E J E M P L O 19.

5 cc de fenilacetaldehído se añaden lentamente, bajo nitrógeno, a 30 cc de una solución molar 0,09 de C_6H_5MgBr en éter etílico enfriada a $-78^{\circ}C$. Al cabo de 16 horas, y procediendo como se ha descrito en el ejemplo precedente, se obtienen 0,99 g de un polímero blanco. 90,8% de este polímero es insoluble en éter etílico y resulta cristalino al examen con los rayos X.

15.

E J E M P L O 20.

8 cc de fenilacetaldehído se diluyen con 40 cc de tolueno y se enfrian a $-78^{\circ}C$, actuando bajo nitrógeno. Luego se añaden 6 cc de una solución al 5% de $Be(C_2H_5)_2$ en tolueno. Al cabo de 20 horas el catalizador se descompone con butanol y ácido clorhídrico y se obtienen 0,9 g de un polímero blanco, en polvo, que se somete a extracción con disolventes calientes.

20.

25.

17,8% y 25,4% de este polímero se extraen con acetona y benceno, respectivamente. Se comprueba que estas fracciones, lo mismo que el residuo de la extracción, son cristalinos al examen con los rayos X.

= 25 =



- 25 -

262203

EJEMPLO 21.

15 cc de beta-fenilpropionaldehído diluídos con 25 cc de tolueno se colocan en un matraz provisto de agitador y embudo de llaves y se enfrían a -78°C , actuando bajo nitrógeno.

Luego se añaden, gota a gota y con agitación, 7 cc de una solución al 3% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en tolueno.

Al cabo de unos minutos se observa un aumento en la viscosidad de la solución. Después de 22 horas, se descom-
pone el catalizador con butanol y se aislan 8,94 g de polímero blanco después de purificación con metanol y secado en vacío. 20% del polímero es extraíble con acetona caliente y 21% con benceno hirviente. El extracto acetónico aparece amorfo al examen con los rayos X y tiene una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C) de 0,74.

El extracto bencénico, que tiene una viscosidad intrínseca de 0,7, y el residuo de la extracción son cristalinos al examen con los rayos X.

El polímero es completamente soluble en clorobenceno, o-diclorobenceno y anisol calientes.

En una prueba de estabilidad efectuada calentando a 90° en vacío (0,1 mm de Hg) durante 4 horas, el polímero muestra una disminución de peso de 1,25%.

EJEMPLO 22.

15 cc de beta-fenilpropionaldehído, diluídos con 10 cc de éter etílico y enfriados a -78°C , se añaden, gota a gota y bajo nitrógeno, a 20 cc de una solución 0,07 molar de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en éter etílico. Al cabo de 16 horas y procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo precedente, se aislan 3,54 g de un polímero blanco. Por

262203



extracción con disolventes calientes, 20% de este polímero se extrae con acetona y 50% con benceno.

Tanto el extracto acetónico como el bencénico, así como el residuo, se presentan cristalinos al examen con los rayos X.

El extracto acetónico tienen una viscosidad intrínseca (en tolueno a 30°C) de 0,11 y el extracto bencénico de 0,46.

EJEMPLO 23.

10. 5 cc de beta-fenilpropionaldehído se diluyen con 10 cc de tolueno y se enfrían a -78°C. Luego se añaden lentamente, bajo nitrógeno, 2 cc de una solución al 1% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en tolueno. Al cabo de 20 horas se aislan 1,5 g de polímero sólido. Por extracción con disolventes calientes resulta que el 67% de este polímero se disuelve en acetona y el 1% en éter etílico. El residuo resulta cristalino al examen con los rayos X.

EJEMPLO 24.

20. 4 cc de una solución al 5% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en tolueno se colocan bajo nitrógeno en un matraz provisto de agitador y embudo de llaves. Después de enfriar a -78°C, se añade, gota a gota, una solución de 5 cc de beta-fenil-butiraldehído en 3 cc de tolueno. Al cabo de 20 horas se aislan 1,5 g de un polímero blanco pulverulento.
25. De este polímero, sometido a extracción con disolventes calientes, 1% se disuelve en acetona y 12,6% en benceno. El extracto bencénico y el residuo de la extracción son cristalinos al examen con los rayos X. En una prueba de estabilidad efectuada calentando a 140°C durante 1 hora bajo vacío de 0,1 mm de Hg, el polímero presentó una disminución de peso de 2,94%.



- 27 -

262203

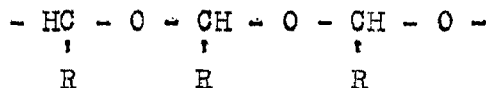
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas Nº 18497/59 del 6 de noviembre de 1959 y Nº 20976/59 del 16 de diciembre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Un procedimiento para preparar polímeros lineales de peso molecular elevado, de aldehídos con la fórmula general R-CHO, en la que R es un grupo alkilo provisto de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalkilo o un grupo arilalkilo, y copolímeros de dichos aldehídos entre sí y/o con formaldehído y/o acetaldehído, cuyas cadenas principales tienen un encadenamiento poliactético del tipo:

10.



en cuyo procedimiento los aldehídos o las mezclas de aldehídos se ponen en contacto en la fase líquida, en condiciones substancialmente anhídras, con un catalizador que es un ácido según Lewis y que comprende:

15.

a) un compuesto con la fórmula general



en la que Me es un elemento perteniente al Grupo II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev, X es un átomo de halógeno, un grupo alkilo o arilo o un átomo de hidrógeno, R es un grupo alkilo, arilo, alcoxi o acilo, n es cero o un número entero, m es cero o un número entero y n+m

20.



262203

- equivale a la valencia del elemento, b) un compuesto con la fórmula MeX_nR_m en la que Me es un metal del grupo IV, V, VI o VIII del Sistema Periódico de Mendeleiev, X es un átomo de halógeno, R es un grupo alcoxi o acilo o un átomo de oxígeno, n es un número entero o cero, m es cero cuando R es alcoxi, o bien un número entero, y $n+m$ equivale a la valencia del metal, c) complejos de adición de compuestos a) y b) con bases Lewis que contienen oxígeno, o d) un ácido fuerte, empleado en estado substancialmente anhídrico, que, en solución con disolventes dotados de constante dieléctrica elevada, tiene una constante de disociación a $25^{\circ}C$ superior a 1×10^{-5} .
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizador fluoruro bórico o su eterato.
 3. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizador un compuesto halogenado de aluminio que comprende un haluro, un haluro dialquílico, un dihaluro monoalquílico o mezclas de éstos o sus eteratos.
 4. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizador cloruro anhídrico de hierro o de zinc.
 5. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizador un haluro acílico de titanio tal como el $TiCl_2 (CH_3COO)_2$.
 6. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizadores alquilos de berilio, zinc o aluminio o sus eteratos.
 7. Un procedimiento en conformidad con la reivindi-

262203



cación 1, en el que se emplea como catalizador ácido fosfórico.

8. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizador ácido bencensulfónico.

5. 9. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que se emplea como catalizador una mezcla de dos o más sustancias a), b), c) y d).

10. 10. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización se lleva a cabo a temperaturas de -40° a -100°C , y de preferencia de -60° a -80°C .

15. 11. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente líquido orgánico, que es inerte respecto al monómero y no es polimerizable en las condiciones de operación.

20. 12. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se polimeriza un solo monómero de aldehído y se aísla un polímero isotáctico por exclusión de las fracciones amorfas o de cristalinidad baja mediante extracción con disolventes tales como las cetonas, los éteres y los hidrocarburos aromáticos.

13. Un procedimiento para preparar polímeros lineales de peso molecular elevado.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 29 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de cuatro láminas de dibujos.

Madrid, a 5 de noviembre de 1.960.

p. a.

ALMIRANTE CASTRO
P. F.

R/pp.
tr:sb.

U268+268/a

R/5 MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

4 hojas

Hoja 1



282203

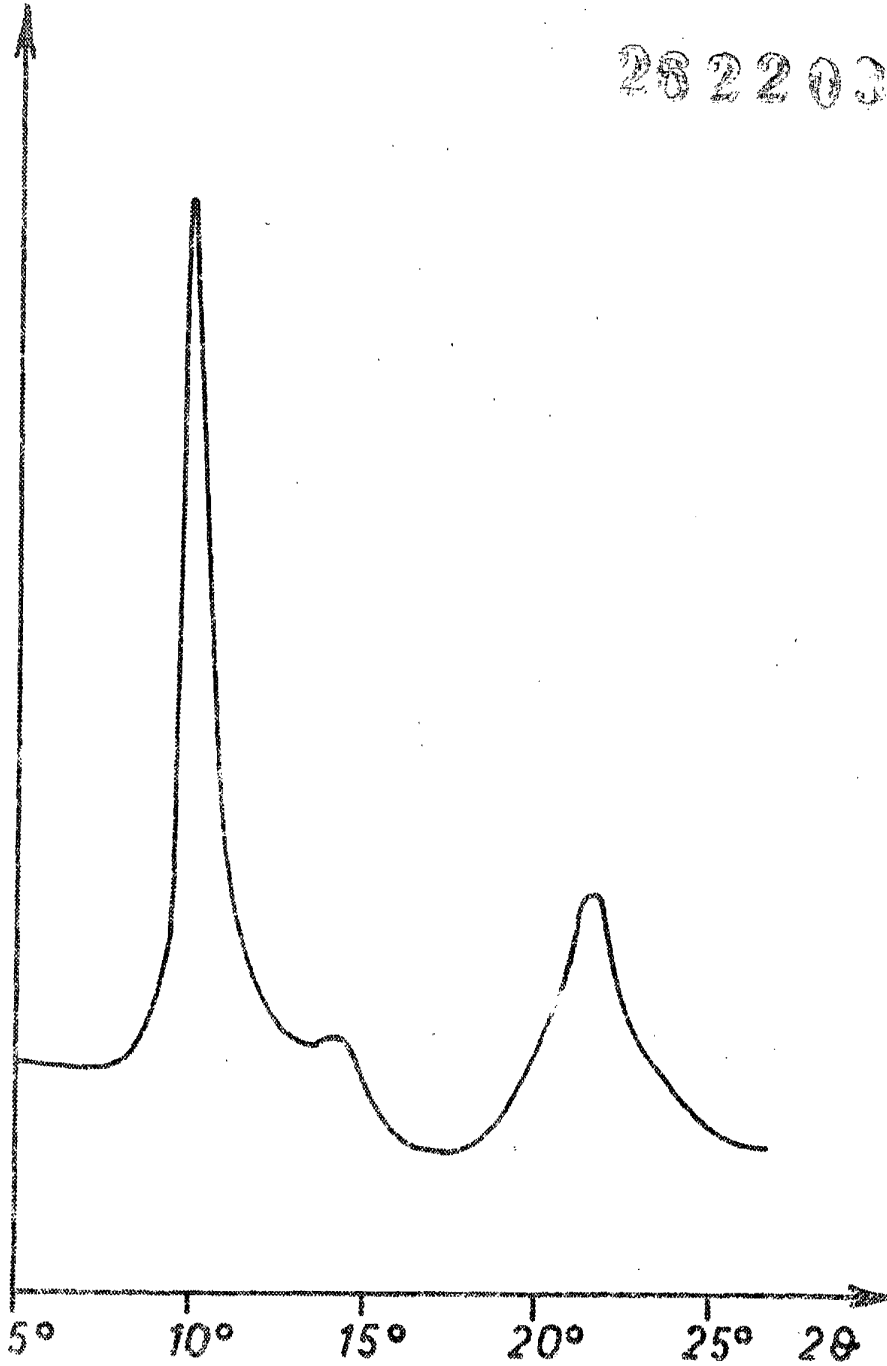
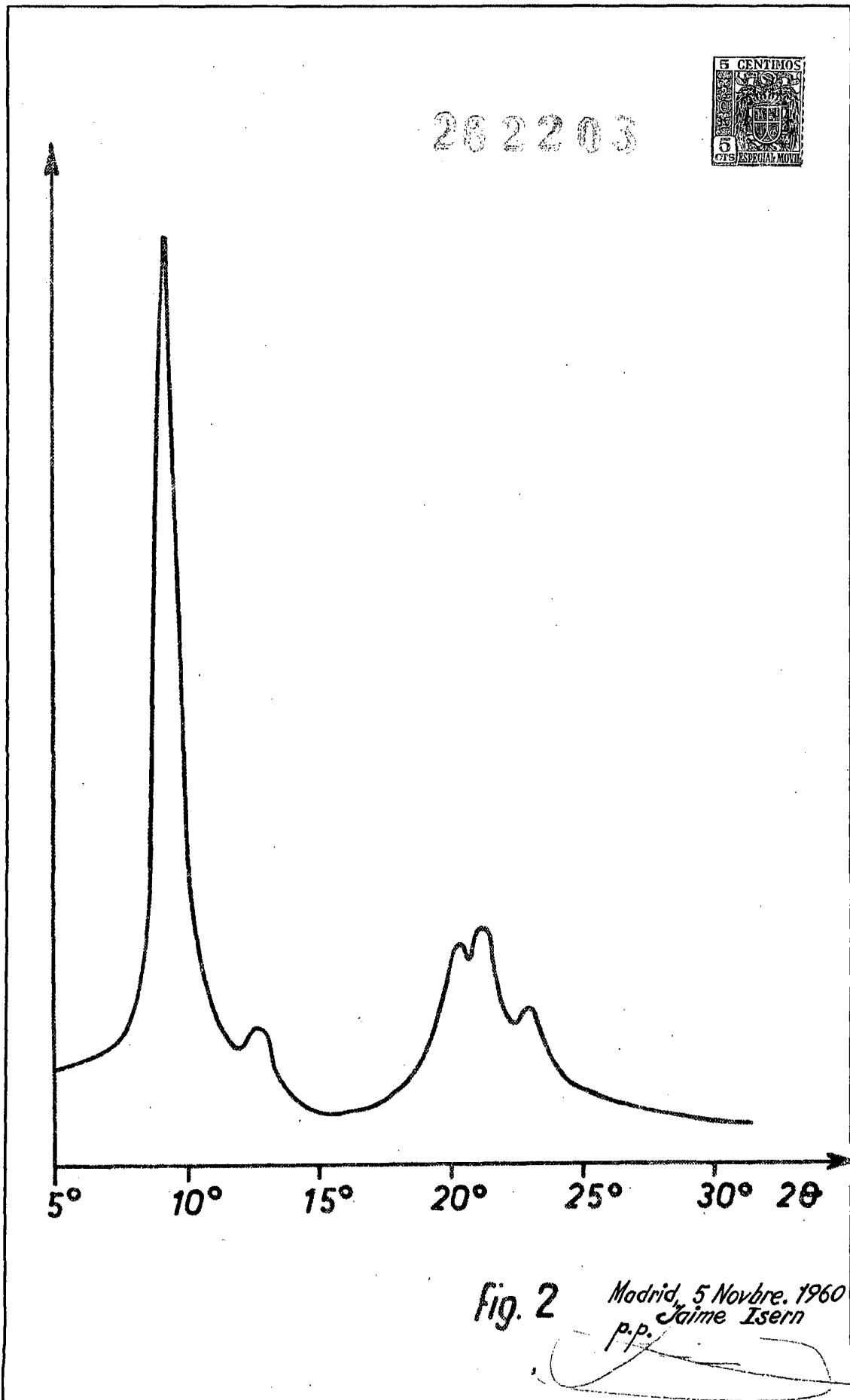


fig. 1

Madrid, 5 Noviembre 1960
Jaime Isern

p.p.



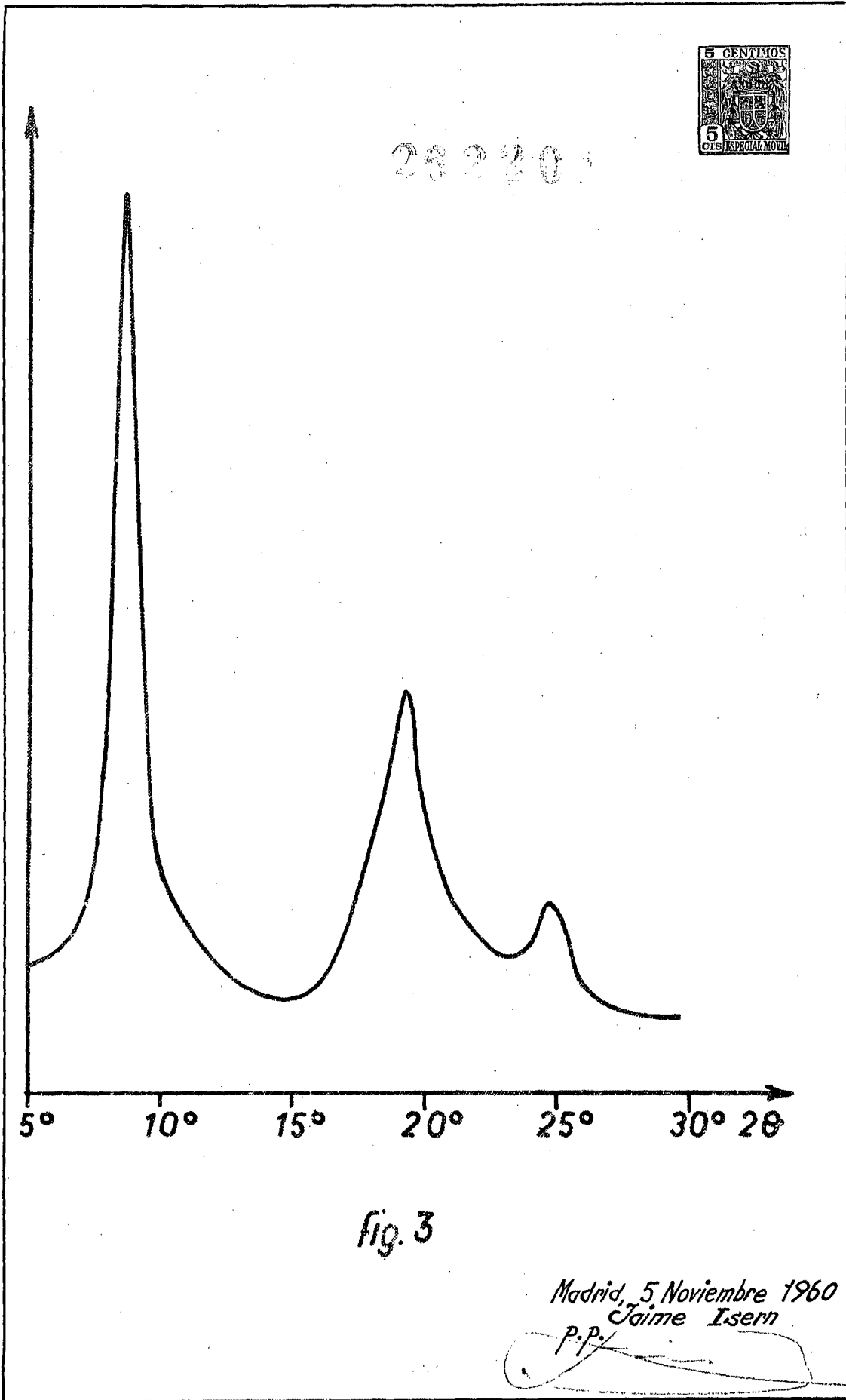


Fig. 3

Madrid, 5 Noviembre 1960
Jaime Isern

P.P.

262203

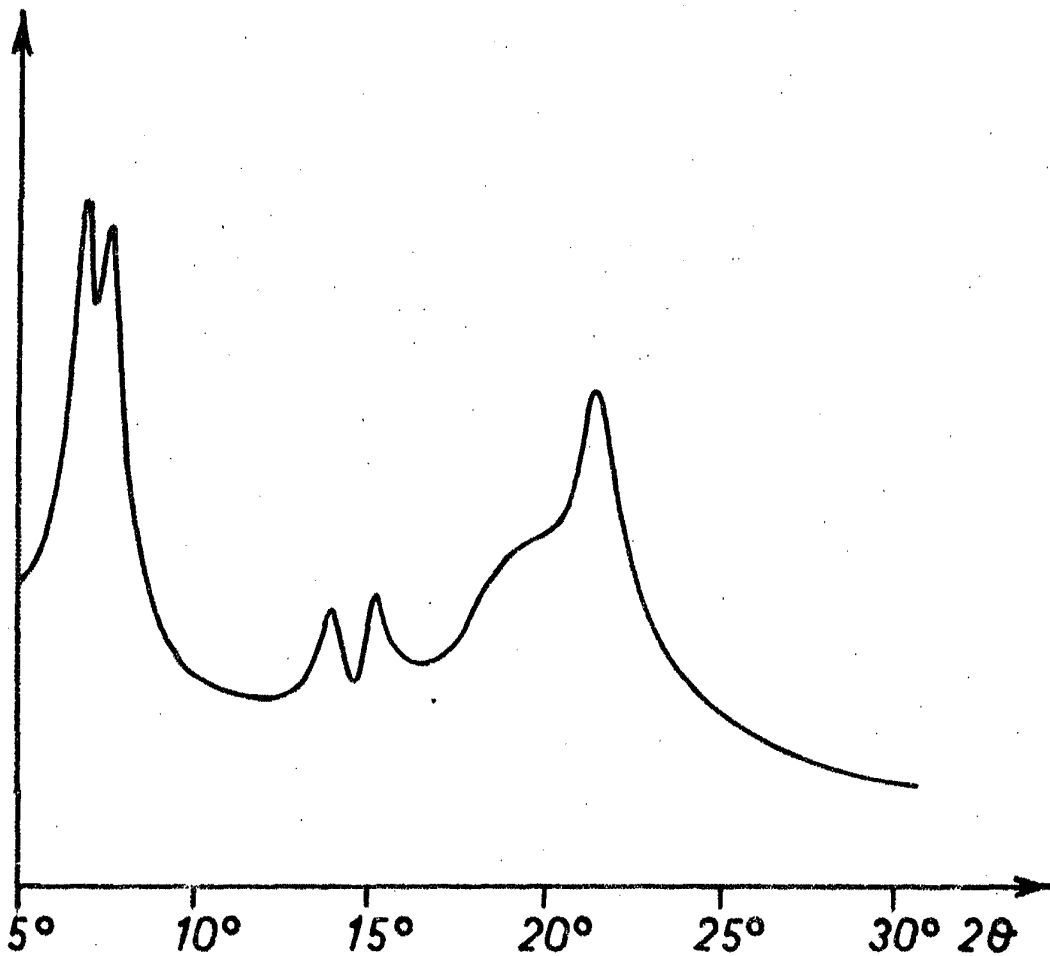


Fig. 4

Madrid, 5 Noviembre 1960

p.p. Jaime Isern