



267422.

267422

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE ETHERES HALOGENADOS INSATURADOS DE GRAN REGULARIDAD ESTERICA", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros de éteres halogenados insaturados de gran regularidad estérica y a un procedimiento para prepararlos.

5. La síntesis de polímeros que presentan gran regularidad de estructura, a base de monómeros de la fórmula general $R^I R^{II} C=CR^{III} R^{IV}$ que pueden existir en las dos formas isoméricas cis y trans y dar, en la polimerización, unidades monoméricas que contienen en la cadena principal 2 átomos de carbono terciarios y pueden, por lo tanto existir en formas diastereoisoméricas, se ha descrito ya en nuestra solicitud de patente N^o 254 114.
- 10.



En la misma patente se mencionaban como ejemplos de polímeros de dicho tipo los derivados de monómeros $\text{CH}_2\text{-CH=CHD}$, alfa-deutero-beta-metil-etileno o propileno-1d₁.

5. De las formas cis y trans del monómero se obtuvieron dos polímeros diferentes, en los que nosotros reconocimos una estructura que hemos dado en llamar "diisotáctica" (o sea una estructura en que pueden identificarse órdenes estéricos del tipo isotáctico para cada una de las dos series de átomos de carbono terciarios diversamente substituídos).

10. La mencionada solicitud de patente revela también polímeros obtenidos a base de monómeros de etileno substituídos en las posiciones 1 y 2. Estos polímeros se obtuvieron de compuestos del tipo $\text{R}^{\text{I}}\text{-CH=CH-OR}^{\text{V}}$, en que R^{I} y R^{V} son grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

15. De la forma trans de dichos monómeros se obtuvieron polímeros cristalinos a los que se atribuyó una estructura "treo-di-isotáctica" (o sea una estructura en que, si nos representamos una porción de la cadena principal polimérica extendida en zig-zag sobre un plano, todos los substituyentes R^{I} y OR^{V} se hallan en el mismo lado del plano).

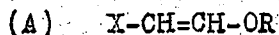
20. Ahora se ha descubierto por el solicitante, de manera sorprendente, que también es posible polimerizar, en presencia de catalizadores catiónicos dotados de actividad catalítica estereoespecífica, monómeros del tipo X-CH=CH-OR (en que X es un átomo de halógeno y R es un grupo alifático, cicloalifático o aromático, substituído o no, que contiene hasta 10 átomos de carbono), obteniéndose polímeros de peso molecular elevado dotados de gran regularidad estérica y que aparecen cristalinos al examen con los rayos X.

25. 30. Un objeto de este invento es, por consiguiente, un pro-

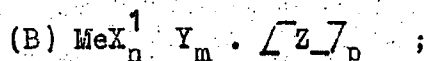
267422



cedimiento para polimerizar monómeros del tipo (A)



5. (en que X es un átomo de halógeno y R es un grupo alifático, cicloalifático o aromático, sustituido o no, que contiene hasta 10 átomos de carbono) para formar polímeros de peso molecular elevado que presentan gran regularidad estérica, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico constituido por uno o más compuestos del tipo (B)



10. en que Me representa un elemento perteneciente al grupo 2º o 3º, 4º o 5º del Sistema Periódico de Mendeleiev, X¹ es un átomo de halógeno, Y es un grupo alkilo, alcoxi, arilo, ariloxi, alkilarilo, arilalcoxi, cicloalkilo, cicloalcoxi o un grupo derivado de un ácido orgánico, Z es un compuesto orgánico básico según Lewis, m y n son cero o números enteros, m+n es igual a la valencia de me y p es cero o un número entero.
- 15.

La polimerización se lleva a cabo en general en presencia de un disolvente inerte a temperatura comprendida entre +20° y -120°C, y de preferencia -50° y -100°C.

20. El catalizador se emplea de preferencia en cantidades comprendidas entre 0,1% y 20% en relación al monómero. Entre los compuestos comprendidos en la fórmula (B) que se comprobó son particularmente activos en la polimerización de éteres insaturados halogenados conforme a este invento, cabe mencionar los trialkilos de aluminio, los monohaluros de dialkilaluminio, los dihaluros de monoalkilaluminio, el eterato de trifluoruro bórico, los di-halogendialcóxidos de titanio, zir-
- 25.



conio o vanadio, los dihalogendiacetatos de titanio, zirconio y vanadio, los dihalodociclopentadienilos de titanio y sus complejos con compuestos alquílicos de aluminio, haluros alquílicos de aluminio y tricloruro de aluminio.

5. Por vía de ejemplo, que se entiende ilustrativo sin implicar limitación, cabe mencionar los siguientes monómeros, comprendidos en la fórmula (A), que pueden polimerizarse conforme al invento: éter beta-clorovinil-metílico, éter beta-clorovinil-etílico, éter beta-clorovinil-isopropílico, éter beta-clorovinil-butílico, éter beta-clorovinil-isobutílico, éter beta-clorovinil-ciclohexílico, éter beta-clorovinil-bencílico, éter beta-bromo-vinil-metílico, éter beta-bromovinil-etílico, éter beta-bromovinil-isobutílico, éter beta-bromovinil-tolílico, éter beta-bromovinil-ciclohexílico, éter beta-bromovinil-fenílico, éter beta-yodovinil-metílico, éter beta-yodovinil-etílico, etc.
- 10.
- 15.

- Otro objeto de este invento está representado por polímeros de peso molecular elevado, en general cristalinos, dotados de gran regularidad de estructura esteroide, obtenidos a base de monómeros comprendidos en la fórmula general (A)
- 20.



en la que X representa un átomo de halógeno y R representa un grupo alifático, cicloalifático o aromático, substituído o no, que contiene hasta 10 átomos de carbono.

- Los monómeros del tipo (A), tales como, por ejemplo, los éteres beta-cloro-(o respectivamente bromo, yodo)-vinil-alkílicos (o arílicos, cicloalkílicos o aralkílicos), que pueden definirse también como 1-cloro-(respectivamente bromo, yodo)-2-alcoxi(ariloxi, cicloalcoxi, arilalcoxi)-etilenos,
- 25.

267422



pueden existir en dos formas estereoisómericas cis y trans, y por consiguiente, conforme a lo que se ha afirmado en la patente italiana nº 599 950, por polimerización estereoespecífica pueden dar, por lo menos en teoría, polímeros diferentes dotados de estructura estérica diversa.

5.

Debe tenerse en cuenta que en los polímeros derivados de monómeros etilénicos disustituídos no cíclicos pueden preverse tres formas estructurales estereoregulares simples, conocidas como treo-isotáctica, eritro-diisotáctica y di-sindiotáctica.

10.

La estructura di-isotáctica se ha definido antes; análogamente, puede definirse como di-sindiotáctica una estructura en que pueden reconocerse órdenes estéricos del tipo sindiotético para cada serie de átomos de carbono terciarios sustituidos diferentemente.

15.

Los prefijos eritro y treo se introdujeron para distinguir los dos posibles tipos de estructuras di-isotásticas y se emplean según el sentido normal de dichos términos (conforme a Newman M.S. "Steric Effects in Organic Chemistry" ("Efectos estéricos en química orgánica"), N.Y. 1956, página 10; se designa por "eritro" el diastereoisómero que, cuando se observa en la proyección Newman en una de las formas eclipsadas, presenta como sobrelapado por lo menos dos series de sustituyentes iguales o similares, mientras que "treo" se define como el isómero opuesto).

20.

25.

Las estructuras treo-di-isotáctica, eritro-di-isotáctica y di-sindiotáctica se representan en la figura 1 con a), b) y c), respectivamente, considerando arbitrariamente extendida en zig-zag sobre un plano la cadena principal del polímero, y en la figura 2 en la proyección Fischer, llamándose

30.

267422



R^I y R^{IV} los substituyentes laterales.

5. También se ha descubierto, sorprendentemente, que no solamente los polímeros derivados de la forma trans de los monómeros, sino también los derivados de la forma cis, presentan cristalinidad cuando se extruyen en fibras y se someten a extensión.

10. Otro hecho interesante es que los dos polímeros cristalinos obtenidos, el uno de la forma cis y el otro de la forma trans del éter beta-clorovinil-butílico son diferentes entre sí: en efecto, presentan espectros distintos al examen con los rayos infrarrojos y al examen con los rayos X.

15. Para el polímero del éter trans-beta-clorovinil-isobutílico se ha reconocido una estructura del tipo treo-di-isotático; las fibras extendidas obtenidas de este polímero presentan, al ser examinadas con los rayos X, un período de identidad de $20,8 \text{ \AA}$ aproximadamente y una cadena espiralizada del tipo $10/3$, o sea con 10 unidades monoméricas a cada 3 vueltas de espiral.

20. Para el polímero de éter trans-beta-cloro-vinilbutílico se ha reconocido una estructura del tipo treo-di-isotático y la cadena presenta, en estado cristalino, un período de identidad de $6,5 \text{ \AA}$ y una cadena espiralizada del tipo $3/1$.

25. El polímero de éter cis-beta-cloro-vinil-n-butílico posee, en cambio, una cadena helicoidal del tipo $4/1$, con un período de identidad de $8,6 \text{ \AA}$. A este tipo de cadena corresponde, a base de cálculos termodinámicos, una estructura eritro-di-isotática.

30. Los polímeros halogenados obtenidos según este invento son termoplásticos, presentan punto de fusión elevado y pueden volverse a transformar a la forma cristalina (después



- de fusión y enfriamiento) con una cristalinidad que depende de la duración y las condiciones del proceso de revenido. Los polímeros en cuestión pueden dar películas y fibras orientadas mediante estiramiento, dotadas de buenas características mecánicas y térmicas y con un conjunto de propiedades interesantes desde el punto de vista técnico aparte de su notable transparencia, que no es frecuente en el caso de los polímeros cristalinos dotados de punto de fusión elevado. Estos polímeros cristalinos pueden emplearse también como materiales plásticos utilizando los procedimientos normales de matrizado, moldeo por inyección, extrusión, laminación, etc.

5. Para obtener polímeros muy cristalinos dotados de estructura estérica muy regular es necesario emplear los monómeros en sus formas estereoisoméricas puras o por lo menos mezclas sumamente ricas en uno de los dos isómeros y cuidadosamente purificadas antes de su uso.

10. A base de mezclas de monómeros cis-trans se obtienen polímeros, menos regulares desde el punto de vista estérico, que presentan cristalinidad más baja.

15. Variando la variedad estérica, se producen variaciones correspondientes en las propiedades físicas y mecánicas (por ejemplo, punto de fusión, dureza, etc.); de ese modo es posible obtener una serie muy amplia de productos útiles para diversas aplicaciones.

20. Las fracciones poliméricas dotadas de mayor regularidad estérica pueden separarse de las fracciones predominantemente atácticas o escasamente cristalinas mediante extracción con disolventes, tanto fríos como hirvientes.

25. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar este invento y no se consideran limitantes del mismo.

- 30.



EJEMPLO 1.

5. Se polimerizan a -78°C , en atmósfera inerte y en presencia de 0,25 cc de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, empleando tolueno como disolvente (40 cc), 5,6 g de éter beta-clorovinil-butílico que contiene 96% de isómero cis.

Al cabo de 15 horas se coagula el polímero con metanol; se obtiene así un sólido fibroso blanco (5,6 g), del que pueden obtenerse con facilidad láminas y fibras; una fibra extendida presenta gran cristalinidad al examen con los rayos X.

10. La viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C , es de 0,8 (100 cc/g); el punto de fusión es $>200^{\circ}\text{C}$.

Una lámina prensada a 220°C presenta las características siguientes:

15. dureza Rockwell, escala R a 20° = 45
resistencia a la tracción a 23°C = 320 kg/cm²

EJEMPLO 2.

Se polimerizen, en la forma descrita en el Ejemplo 1, 2,5 g de éter beta-clorovinil-butílico (96% trans).

20. Se obtienen 2,3 g de un polímero que aparece cristalino al examen con los rayos X y resulta distinto del logrado en el Ejemplo 1). El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C) de 0,64.

EJEMPLO 3.

25. Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1, pero polimerizando 2,7 g en lugar de 5,6 g de éter beta-clorovinil-isobutílico (97% trans).

Se obtienen 2,7 g de un polímero cristalino ($[\eta] = 0,66$).

EJEMPLO 4.

30. Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1,



pero polimerizando 7,0 g de éter beta-clorovinil-isobutílico (95% cis).

Se obtienen 6,5 g de un polímero cristalino ($[\eta] = 0,40$).

5. EJEMPLO 5.

Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1, pero polimerizando 2,4 g de éter beta-clorovinil-etílico (98% cis).

Se obtienen 2,3 g de polímero ($[\eta] = 0,59$).

10. EJEMPLO 6.

Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1, pero polimerizando 1,3 g de éter beta-clorovinil-etílico (97% trans).

Se obtienen 1,2 g de polímero ($[\eta] = 1,39$).

15. EJEMPLO 7.

Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1, pero polimerizando 8,0 g de éter beta-bromovinil-metílico en presencia de 0,2 cc de $Al(C_2H_5)_2Cl$. Se obtienen 6,1 g de polímero.

20. EJEMPLO 8.

Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1, pero polimerizando 6,0 g de éter beta-clorovinil-isobutílico en presencia de 0,25 cc de $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Se obtienen 4,7 g de un polímero blanco.

25. EJEMPLO 9.

Se efectúa la polimerización como en el Ejemplo 1, pero empleando 1,6 g de éter beta-clorovinil-etílico (97% trans) en presencia de 1 cc de $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Se obtienen 50 mg de un polímero cristalino.



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana núm 8756/60 del 17 de Mayo de 1960:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros de éteres halogenados insaturados de gran regularidad estérica, que comprende polimerizar monómeros del tipo



- 10. en que R es un átomo de halógeno y R un grupo alifático, cicloalifático o aromático, sustituido o no, que contiene hasta 10 átomos de carbono, para formar polímeros de peso molecular elevado dotados de gran regularidad estérica, el cual proceso se caracteriza por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico constituido por uno o más compuestos del tipo



- 15. en que Me es un elemento perteneciente al grupo 2º, 3º, 4º o 5º del Sistema Periódico de Mendeleiev, X' es un halógeno, Y es un grupo alkilo, alcoxi, arilo, ariloxi, aralkilo, cicloalkilo, cicloalcoxi o un grupo derivado de un ácido orgánico, Z es un compuesto orgánico básico según Lewis, n y m son cero o un número entero, m + n es igual a la valencia de Me y p es cero o un número entero.

- 20. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en



207424

la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura comprendida entre +20° y -120°C.

5. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura comprendida entre -50°C y -100°C.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de efectuarse en presencia de uno o más disolventes inertes.

10. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4 caracterizado por el hecho de emplearse tolueno como disolvente.

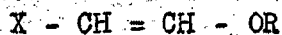
15. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el catalizador se emplea en cantidades comprendidas entre 0,1 y 20% en peso en relación al monómero.

7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de emplearse como catalizador bicloruro de mono-etil-aluminio.

20. 8. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se emplea como catalizador monocloruro de distilaluminio.

9. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se usa como catalizador eterato de trifluoruro bórico.

25. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 en el que los polímeros de peso molecular elevado dotados de gran regularidad estérica son obtenidos de monómeros del tipo



30. en que X es un átomo de halógeno y R es un grupo alifático, cicloalifático o aromático, substituído o no, que contiene hasta



207422

10 átomos de carbono.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, en el que los polímeros son caracterizados por el hecho de que X es cloro.

5. 12. Procedimiento en el cual los polímeros en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, están caracterizados por el hecho de que X es bromo.

10. 13. Procedimiento en el que los polímeros en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes se hallan caracterizados por el hecho de que R es metilo.

14. Procedimiento en el que los polímeros en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes están caracterizados por el hecho de que R es etilo.

15. 15. Procedimiento en el que los polímeros en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes están caracterizados por el hecho de que R es n-butilo.

16. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes en el que los polímeros están caracterizados por el hecho de que R es isobutilo.

20. 17. Procedimiento en el que el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes es a base de éter beta-clorovinil-etílico.

25. 18. Procedimiento en el cual el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes es de éter beta-clorovinil-butílico.

19. Procedimiento en el cual el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones está constituido a base de éter beta-clorovinil-isobutílico.

30. 20. Procedimiento en el que el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes está rea-



267422

lizado a base de éter trans-beta-clorovinil-isobutílico dotado de estructura treo-di-isotáctica.

5. 21. Procedimiento en el cual el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes comprende éter trans-beta-clorovinil-n-butílico dotado de estructura treo-di-isotáctica.

10. 22. Procedimiento en el cual el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, de éter cis-beta-clorovinil-n-butílico dotado de estructura eritro-di-isotáctica.

23. Procedimiento en el que el polímero en conformidad con lo definido en las reivindicaciones anteriores comprende éter beta-bromovinil-metílico.

15. 24. Procedimiento para la preparación de polímeros de éteres halogenados insaturados de gran regularidad estérica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 16 de Mayo de 1961

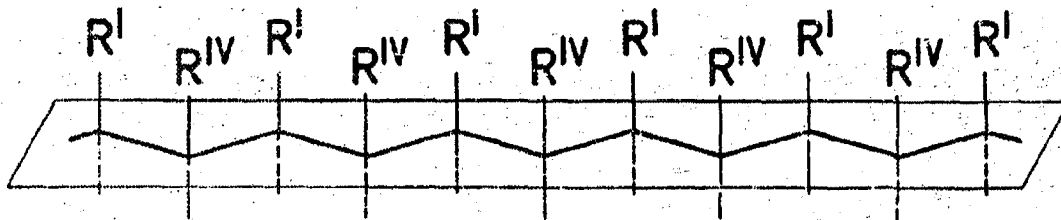
20. MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

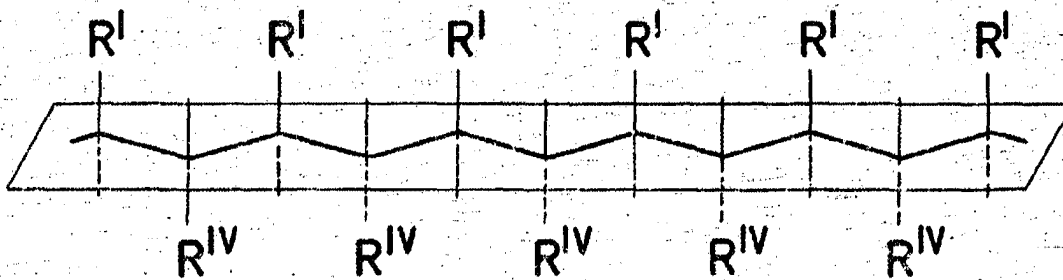
JOSE IBERN GONZALEZ
E.P.

tr: sb
R/rm.

a) 207428



b)



c)

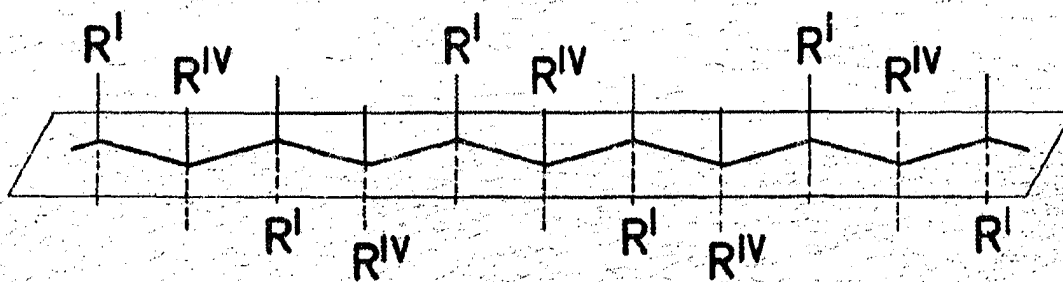


Fig. 1

Madrid, 16 Mayo 1961
Jaime Isern

p.p.

267422

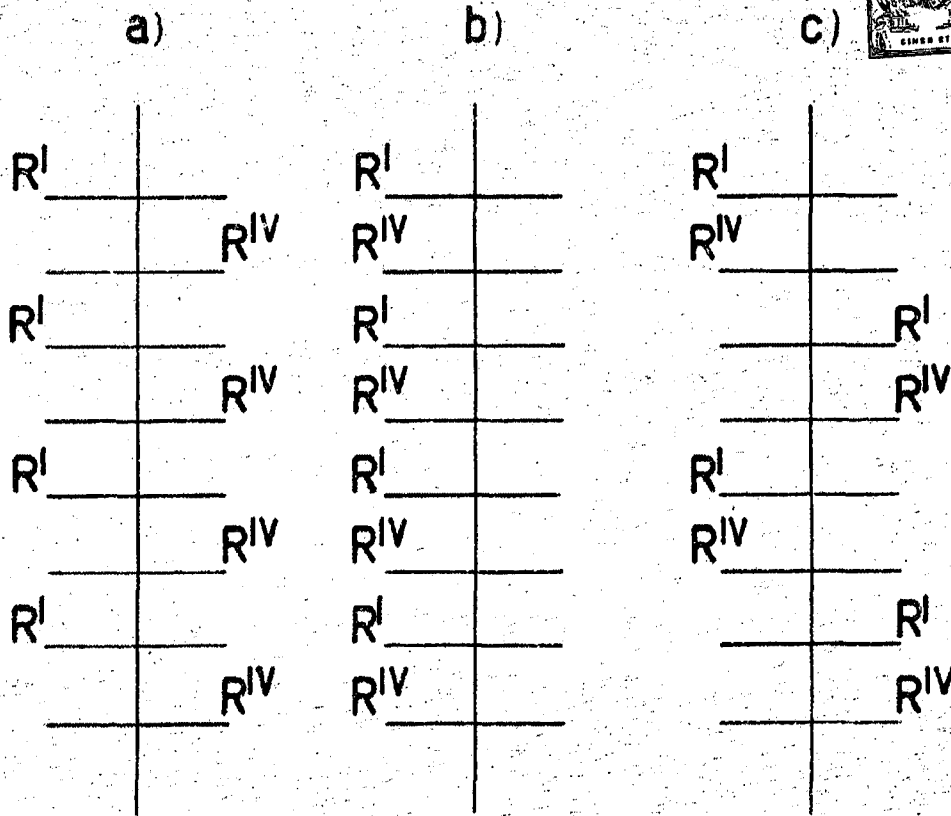


Fig. 2

Madrid, 16 Mayo 1961
Jaime Isern

p.p.