



269760

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE ISOPROPE-
NILPIRIDINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, do-
miciliada en MILAN (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

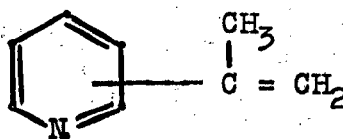
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros de isopropenilpiridina y a un procedimiento para prepararlos.

El invento proporciona polímeros de isopropenilpiridinas de la fórmula general:

5.



10.

tales como la 2- y 4-isopropenilpiridina, de peso molecu-
lar elevado y que son polímeros lineales, de cabeza a cola,



269760

con punto de reblandecimiento elevado y que al examen con los rayos X presentan gran regularidad estructural. Pueden obtenerse polimerizando los monómeros con empleo como catalizador de un compuesto de un metal perteneciente al grupo I, II o III del Sistema Periódico, elegido entre:

5.

a) los compuestos de alkilo o arilo, con inclusión de hidruros o haluros de alkilo, de metales del grupo II del Sistema Periódico, de preferencia el magnesio o el berilio,

10.

b) los compuestos de alkilo o arilo de metales del grupo I del Sistema Periódico,

c) los hidruros de metales pertenecientes al grupo I, II o III del Sistema Periódico, y

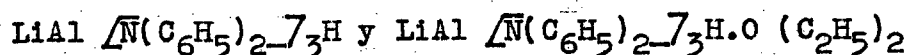
15.

d) los compuestos de metales del grupo I, II o III del Sistema Periódico en que existen enlaces entre los metales y los grupos orgánicos por medio de átomos de nitrógeno.

20.

Compuestos particularmente aptos para polimerizar las 2- y 4-isopropenilpiridinas son: el bromuro de amida de dietilmagnesio, el bromuro de fenilmagnesio, el n-butil-litio, el dietil-berilio, el dietil-magnesio, el N-carbamil-litio, la bis-(dimetilamida) de berilio, el bromuro de metilamida de fenilmagnesio, la tris-(dimetilamida) de aluminio, el hidruro de litio-aluminio y los complejos del tipo

25.



que pueden prepararse por el método descrito en la solicitud Nº 259.187 de la solicitante, presentada en 24 de Junio 1960.

30.

La polimerización de acuerdo con este invento se efectúa de preferencia a temperaturas entre 0 y 60°C, en



- escasamente tingibles, tales como las poliolefinas, de fibras textiles con gran afinidad para los colorantes ácidos o substantivos de la lana. Por ejemplo, los polímeros de este invento pueden mezclarse con polímeros alfa-olefínicos
5. (por ejemplo, el polipropileno) y la mezcla así obtenida puede extruirse en estado de fusión para formar fibras textiles que, a pesar de su bajo contenido de poliisopropenilpiridina (2 a 15%), son fáciles de teñir. Comparados con
10. las polivinilpiridinas conocidas, que tienen la misma aplicación en el campo de las fibras textiles, los polímeros de las isopropenilpiridinas, a causa de una menor basicidad de los átomos de nitrógeno piridínico, tienen menos solubilidad en los baños de colorante ácido. En consecuencia, pueden prepararse con un contenido más bajo de polímero
15. piridínico fibras textiles que tengan una receptividad determinada para los colorantes ácidos.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento.

E J E M P L O 1.

20. 0,35 g de $(C_2H_5)_2NMgBr$, suspendidos en 20 cc de tolueno anhidro, se introducen, bajo nitrógeno, en un matraz de 100 cc., provisto de embudo de llave, agitador y baño termostático. Se calienta el baño termostático a
25. $45^{\circ}C$ y, mientras se agita, se introduce lentamente una solución de 10 g de 2-isopropenilpiridina en 10 cc de tolueno anhidro. Se agita la mezcla durante 2 horas y luego se la vierte en 200 cc de ácido clorhídrico al 5%. Se separa la solución acuosa y se le añaden 200 cc de una
30. solución que contiene 5% de amoníaco (NH_3) y 5% de cloruro amónico (NH_4Cl). El polímero se precipita en forma de



202760
grumos blancos, se extracta con benceno y, luego de concentrar la solución bencénica hasta volumen reducido, se vuelve a precipitar por adición de n-heptano.

5. Se obtienen 9,5 g de polímero de 2-isopropenilpiridina, en forma de un polvo blanco, insoluble en éter y en hidrocarburos alifáticos, pero soluble en hidrocarburos aromáticos o clorados y en alcoholes. Al calentarlo en un tubo capilar, el polímero empieza a reblandecerse alrededor de los 190°C. La viscosidad intrínseca, determinada en dimetilformamida a 30°C, es de 0,1. El polímero es lineal y tiene gran regularidad de estructura, según resulta del espectro infrarrojo, representado en la fig. 1, en el que las abscisas son longitudes de onda en micras (abajo) y números de onda en cm^{-1} (arriba), mientras las ordenadas representan el porcentaje de transmisión.
10. La poli-(2-isopropenilpiridina) puede emplearse para preparar una mezcla constituida, por ejemplo, por 5% en peso de poli-(2-isopropenilpiridina) y 95% en peso de polipropileno isotáctico. Esta mezcla, hilada a temperatura de 220-240°C y estirada según los procedimientos empleados para preparar fibras de polipropileno orientadas, proporciona fibras textiles que, junto con las excelentes propiedades mecánicas de las fibras de polipropileno, tienen también buena capacidad de tinción con los colorantes ácidos
15. substantivos para la lana.

E J E M P L O 2.

20. Procediendo como en el ejemplo 1, pero empleando como catalizador 0,3 g de $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{MgBr}$, se obtienen 9,6 g de polímero de 2-isopropenilpiridina, dotado de propiedades semejantes a las que se han expuesto antes y con una viscosidad intrínseca de 0,15.
- 30.



269760

EJEMPLO 3.

Procediendo como en el ejemplo 1, pero empleando como catalizador 0,15 g de $\text{Li}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, se obtienen 9,6 g de poli-(2-isopropenilpiridina) dotada de propiedades semejantes a las que se han manifestado antes.

5.

EJEMPLO 4.

Se polimerizan 10 g de 4-isopropenilpiridina empleando 0,35 g de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NMgBr}$ en un aparato semejante al descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 6,5 g de un polímero blanco, pulverulento y con una temperatura de reblandecimiento de 220-230°C.

10.

La solubilidad de este producto es semejante a la de la poli-(2-isopropenilpiridina), salvo para la acetona, en la que la poli-(4-isopropenilpiridina) es completamente insoluble, mientras que el polímero de 2-isopropenilpiridina se imbebe y en parte se disuelve. Al examen con los rayos X, el polímero de 4-isopropenilpiridina aparece muy ordenado, pero todavía es amorfo. La linealidad y la regularidad de su estructura química están confirmadas por el espectro infrarrojo, expuesto en la fig. 2, en la que las abscisas son los números de onda en cm^{-1} (arriba) y las longitudes de onda en micras (abajo), mientras que las ordenadas son el porcentaje de transmisión. La viscosidad intrínseca, determinada en dimetilformamida a 30°C, es de 0,12. También este polímero puede proporcionar, en mezcla con polipropileno isotáctico, fibras textiles dotadas de buena afinidad para los colorantes ácidos.

15.

20.

25.

EJEMPLO 5.

Procediendo como en el ejemplo 4, pero empleando como catalizador 0,2 g de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}$, se obtienen 7 g de

30.

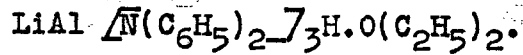


269760

polímero de 4-isopropenilpiridina, dotado de una viscosidad intrínseca de 0,17.

EJEMPLO 6.

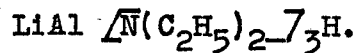
5. Procediendo como en el ejemplo 1, se polimerizan 10 g de 2-isopropenilpiridina en presencia de 0,8 g de



El polímero obtenido tiene propiedades semejantes a las ya descritas en el ejemplo 1.

10. EJEMPLO 7.

Procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 4, se polimerizan 10 g de 4-isopropenilpiridina empleando 0,5 g de



15. La viscosidad intrínseca del polímero producido es de 0,11.

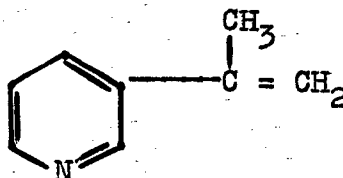


269760

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 12774/60 del 19 de julio de 1.960.

5. 1. Un procedimiento para preparar polímeros de isopropenilpiridinas, de la fórmula general



10.

de peso molecular elevado, que son polímeros lineales, de cabeza a cola, con punto de reblandecimiento elevado y que al examen con los rayos X revelan gran regularidad estructural; caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo empleando como catalizador un compuesto de un metal perteneciente al grupo I, II o III del Sistema Periódico, elegido entre:

15.

a) los compuestos alquílicos o arílicos, con inclusión de los hidruros alquílicos o los haluros alquílicos, de metales del grupo II del Sistema Periódico,

20.

b) los compuestos alquílicos o arílicos de metales del grupo I del Sistema Periódico,

c) los hidruros de metales pertenecientes al grupo I, II o III del Sistema Periódico, y

25.

d) los compuestos de metales del grupo I, II o III del Sistema Periódico en que existen enlaces entre los grupos orgánicos por medio de átomos de nitrógeno.

269760



2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura entre 0° y 100°C.

5. 3. Un procedimiento para preparar polímeros de isopropenilpiridinas.

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

Madrid, a 17 de julio de 1.961.

10.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIME ISERN

B. D.

M. Isern

R/pp
tr:sb.



269760

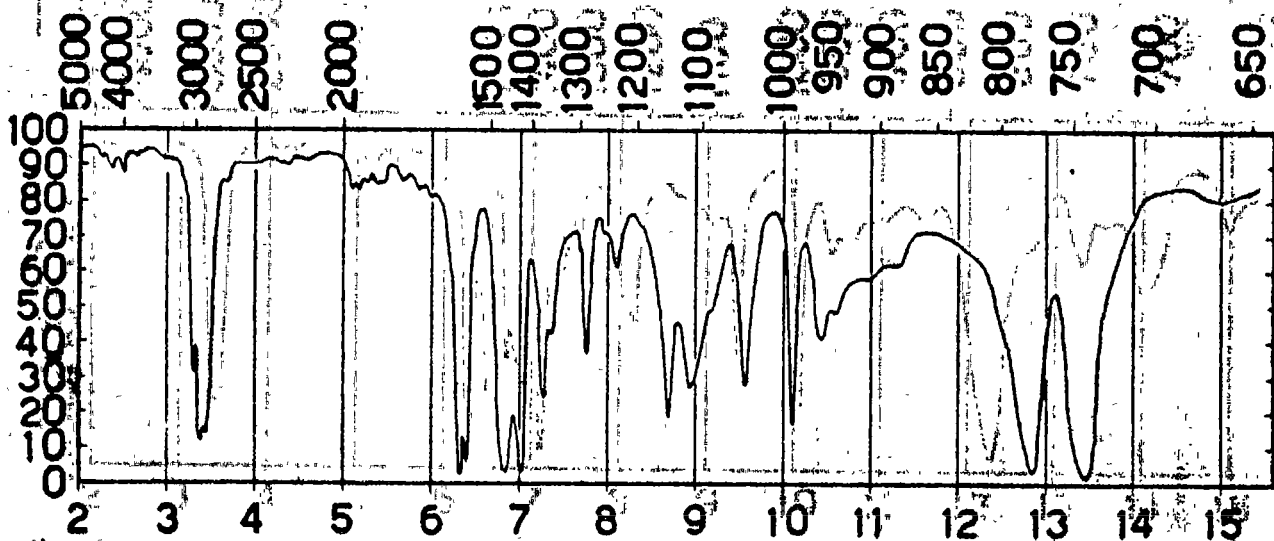


Fig. 1

Madrid, 17 JUL 1961
Jaime Isern

p.p. *[Signature]*