

270784

27



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS LINEALES DE ELEVADO PESO MOLECULAR", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos polímeros altos, lineales, de cabeza a cola y dotados de estructura estéricamente regular, de aril-N-vinilaminas, más particularmente de difenil-N-vinilamina, y a un procedimiento para prepararlos.

Los polímeros altos, lineales, de diaril-vinilaminas no se habían conocido hasta ahora y en la literatura no puede hallarse ninguna indicación respecto a la posibilidad de preparar productos poliméricos a base de este monómero.

Ahora se ha descubierto que, actuando en presencia

- 2 - 270784 27 55



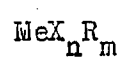
de sistemas catalíticos apropiados, es posible polimerizar la di-fenil-vinilamina transponiéndola a polímeros lineales de peso molecular elevado. El procedimiento para preparar los polímeros que constituyen el objeto de este invento se basa en el uso de catalizadores pertenecientes a la clase de los catalizadores de Friedel-Crafts, de preferencia en presencia de compuestos orgánicos como disolventes del monómero.

5.

Los catalizadores que pueden emplearse en el proceso de polimerización objeto de esta solicitud de patente pueden elegirse en la clase constituida por:

10.

a) Compuestos correspondientes a la fórmula general



15.

en la que Me es boro o un metal polivalente con un radio iónico inferior a 0,85 Angstroms, perteneciente a los grupos II, III, IV o V del Sistema Periódico,

X es un halógeno,

R puede ser alkilo, arilo, alcoxi, acilo u oxígeno,

20.

n es un número entero distinto de cero,

m puede ser 0 o un número entero, y

m + n corresponde a la valencia del metal.

b) Complejos de adición de compuestos a) con bases Lewis que contienen oxígeno.

25.

Pueden emplearse por ejemplo los compuestos siguientes:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ;  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ;  $\text{SnCl}_4$ ;  $\text{ZrCl}_4$ ;  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ ;  $\text{TiCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$ ;  $\text{TiCl}_2(\text{OCOCH}_3)_2$ ;  $\text{VCl}_4$ ;  $\text{VOCl}_3$ .

30.

Las cantidades de catalizadores empleadas son por lo general muy pequeñas y dependen principalmente del

-3- 270784



tipo de catalizador utilizado y de la pureza del monómero. Puede decirse que en general es preferible emplear una concentración del orden de  $10^{-3}$  moles de catalizador por mol de monómero.

5. Las temperaturas de polimerización pueden estar comprendidas entre  $-100^{\circ}\text{C}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia entre  $+20^{\circ}\text{C}$  y  $-80^{\circ}\text{C}$ . Cuando, como en el caso de la di-fenilvinilamina, el monómero es sólido a la temperatura ambiente, la polimerización se efectúa convenientemente en presencia de un compuesto orgánico que sea líquido en las condiciones de polimerización y pueda actuar como disolvente del monómero. Con tal fin pueden emplearse, por ejemplo, compuestos orgánicos tales como los hidrocarburos alifáticos o, de preferencia, los hidrocarburos aromáticos. Los éteres tales como el éter dietílico pueden utilizarse también como disolventes.
- 10.
- 15.

- Además de la di-fenilvinilamina, por el procedimiento que constituye el objeto de este invento pueden polimerizarse también los monómeros siguientes: naftil-fenilvinilaminas (alfa o beta), dinaftilvinilaminas (alfa o beta), tolil-fenilvinilaminas (orto, meta o para), di-tolilvinilaminas (orto, meta o para), dimetilfenil-fenilvinilaminas o los correspondientes derivados alifáticos superiores, bis-(dimetilfenil)vinilaminas o los correspondientes derivados alifáticos superiores y vinilaminas heterocíclicas secundarias tales como, por ejemplo, el N-vinilpirrol y el N-vinilindol.
- 20.
- 25.

- Por el procedimiento que constituye el objeto de este invento es posible alcanzar elevada conversión del monómero a polímeros lineales de peso molecular elevado en el curso de unas pocas horas.
- 30.

270784 27 SEP.



En el caso de di-fenil-vinilamina, cuando la polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente aromático, el polímero obtenido al final de la polimerización es soluble en el medio disolvente empleado y puede precipitarse y purificarse de los residuos del catalizador, si los hay, por ejemplo mediante tratamiento con metanol y ácido clorhídrico.

5.

El polímero desecado es una masa pulverulenta, sólida y de color blanco, que por lo general aparece amorfa al examen con los rayos X.

10.

Por tratamiento con tolueno o xileno a temperatura de 80 a 120°C aproximadamente, el polímero obtenido en la forma antes descrita se inbibe completamente y solo se disuelve en parte.

15.

Al cabo de 1 hora aproximadamente, una porción del polímero se disuelve en tolueno y otra porción permanece sin disolver.

20.

La porción no disuelta puede separarse por métodos físicos y, después de secada, se presenta cristalina al examen con los rayos X. En la figura 1 se reproduce la gráfica Geiger (CuK alfa) del espectro de difracción de un polímero de difenil-vinilamina insoluble en tolueno, obtenido en las condiciones antes mencionadas.

25.

La fracción soluble en tolueno puede precipitarse por adición de hidrocarburos alifáticos y, después de separación y secado, se presenta también cristalina, pero la cristalinidad de esta fracción es por lo general inferior a la del polímero insoluble en tolueno.

30.

En las condiciones más típicas del procedimiento objeto de este invento y actuando en presencia de un catalizador constituido, por ejemplo, por eterato de trifluoruro

270784

278



bórico, la proporción de polímero insoluble en tolueno caliente corresponde al 60% aproximadamente del polímero total producido.

5. La cristalinidad de los nuevos polímeros de di-fenil-vinilamina demuestra que constan de macromoléculas dotadas de estructura estérica regular, por lo menos en porciones largas de la cadena principal.

10. Los polímeros cristalinos de di-fenil-vinilamina, insolubles en tolueno caliente, mantienen, por lo menos en parte, su cristalinidad incluso a temperaturas muy elevadas.

15. Examinando con el microscópio polarizador hemos observado que estos polímeros pierden completamente su cristalinidad tan solo a temperaturas superiores a 300°C. Según el procedimiento que constituye el objeto de este invento es por lo tanto posible preparar nuevos polímeros lineales dotados de temperatura de fusión elevada y que contienen un átomo de nitrógeno del tipo amídico por cada unidad monomérica. La presencia de este átomo de nitrógeno imparte una reactividad química particular a las macromoléculas.

20. La elevada temperatura de fusión permite emplear los polímeros cristalinos obtenidos por este procedimiento en campos de aplicación para los que no son aptos los polímeros que tienen temperaturas de fusión bajas y considerable plasticidad en las condiciones de uso. La presencia de grupos aromáticos imparte al polímero lineal propiedades aislantes, incluso para el aislamiento de cables de alta tensión.

25. Para estas aplicaciones no son aptos, en cambio, los polímeros cristalinos de los hidrocarburos alifáticos.

30. El hecho de que el polímero no cristalizado pueda moldearse con facilidad y luego cristalizarse por revenido,

270784

27 SEP



permite obtener artículos moldeados efectuando las operaciones de moldeo a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión.

5. Otra característica que es interesante desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas, es la gran dureza del polímero, superior a la de los polímeros isotácticos de alfa-olefina.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento sin implicar limitación para su alcance.

10. EJEMPLO 1.

En un matraz de 3 cuellos y 100 cc de capacidad, provisto de agitador y de embudo de llave, se introducen bajo nitrógeno 10 g de difenil-vinilamina (punto de fusión, 54°C) y 70 cc de tolueno anhidro.

15. La solución toluénica así obtenida se enfría hasta -30°C y por el embudo de llave se añade, removiendo, una solución de 0,02 g de dietileterato de trifluoruro bórico en 10 cc de tolueno anhidro.

20. La solución se vuelve rojo-parda y entonces se la agita durante unas 2 horas a -30°C y se la vierte en 400 cc de metanol que contiene 5% de ácido clorhídrico concentrado.

25. En estas condiciones se precipita un polvo blanco, constituido por poli-(di-fenil-vinilamina), que se filtra y se lava, primeramente con metanol que contiene 2 a 3% de NH<sub>3</sub>, luego con metanol puro y por último con acetona. Después de secar bajo presión reducida a 100°C, la cantidad de polímero es de 8,7 g.

30. La viscosidad intrínseca, determinada en cloroformo a 30°C, es de 0,22. Al examen con los rayos X el polímero aparece amorfo. Con el fin de favorecer la cristalización,



270784

- 3 g de poli-difenil-vinilamina se mantienen en 100 cc de tolueno hirviente durante cosa de 1 hora y luego se separa el producto insoluble (1,8 g) por decantación, se le suspende en otra cantidad de tolueno, se le filtra y se le seca bajo presión reducida a 160-170°C.
5. La poli-(di-fenilvinilamina) así tratada aparece cristalina al examen con los rayos X.
- En la figura 1 se presenta la gráfica Geiger (CuK alfa) del espectro de difracción de este polímero.
10. La fracción de poli-(di-fenil-vinilamina) disuelta en tolueno hirviente, se precipita por adición de n-heptano y se mantiene en esta mezcla de n-heptano/tolueno a 100°C durante algunas horas; por último se filtra y se seca bajo presión reducida 160-170°C.
15. Esta fracción también es cristalina al examen con los rayos X, pero en menor grado que la fracción mencionada antes.
- La poli-(di-fenil-vinilamina) cristalina es soluble en cloroformo y cloruro de metileno, parcialmente soluble en benceno y tetracloruro de carbono e insoluble en hidrocarburos alifáticos, alcoholes, éter dietílico, dimetilformamida y acetona. El polímero puede calentarse en presencia de aire hasta 160°C sin ninguna descomposición apreciable. A temperaturas superiores a 250°C, permanece inalterado únicamente en ausencia de oxígeno.
20. EJEMPLO 2.
25. Procediendo como en el ejemplo 1, 5 g de di-fenil-vinilamina disueltos en 50 cc de tolueno se polimerizan, a -30°C y en presencia de 0,02 g. de  $Al(C_2H_5)Cl_2$ , en 10 cc de tolueno. El polímero se aísla en la forma indicada en el ejemplo anterior.
- 30.

270784 27 SEP 1954



5. Se obtienen 4 g de polímero con una viscosidad intrínseca (determinada en cloroformo a 30°C) de 0,12. Por tratamiento con xileno a 100°C, el polímero experimenta gran esponjamiento. La porción que permanece insoluble, después de secar bajo presión reducida a 170°C, aparece cristalina al examen con los rayos X y da una gráfica de recuento Geiger idéntica a la de la figura 1. También la poli-(di-fenil-vinilamina) soluble en xileno aparece cristalina después de precipitación.

10. EJEMPLO 3.

5 g de di-fenil-vinilamina disueltos en 150 cc de tolueno se polimerizan a -78°C en presencia de 0,03 g de  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

15. Se obtienen 3,8 g de poli-(di-fenil-vinilamina) con una viscosidad intrínseca de 0,20, que, después del tratamiento ya descrito en los ejemplos precedentes, aparece cristalina al examen con los rayos X.

EJEMPLO 4.

20. Procediendo como en el ejemplo 1, 5 g de di-fenil-vinilamina, disueltos en 50 cc de tolueno anhidro, se polimerizan a -30°C en presencia de 0,04 g de  $\text{TiCl}_2(\text{OCOCH}_3)_2$  suspendidos en 10 cc de tolueno. Se obtienen 2 g de un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0,15 y, después de los tratamientos descritos en el ejemplo 1, aparece cristalino al examen con los rayos X.

25. EJEMPLO 5.

30. El procedimiento es el mismo que se ha descrito en el ejemplo 1, pero se emplean 20 cc de éter dietílico anhidro (en lugar de 10 cc de tolueno anhidro) como disolvente del monómero en la polimerización.

27 SEP



0784

Se obtienen 6,7 g de poli-(di-fenil-vinilamina)  
con una viscosidad intrínseca (determinada en cloroformo a  
30°C) de 0,21.

El polímero puede cristalizarse por el procedimien-  
5. to ya descrito en el ejemplo 1.



270784

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 16785/60 del 28 de septiembre de 1960.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de polímeros lineales de elevado peso molecular, y con estructura estéricamente regular, de di-aril-vinil-aminas, o con estructura estéricamente regular, de di-fenil-vinilamina, que tienen un punto de fusión no inferior a 300°C, caracterizado por el hecho de que el monómero se polimeriza en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts elegidos en la clase constituida por:
10. a) Compuestos correspondientes a la fórmula general  $MeX_nR_m$ , en la que
15. Me es boro o un metal polivalente con radio iónico inferior a 0,85 Å, perteneciente a los grupos II, III, IV o V del Sistema Periódico de Mendeleiev,
- X es un halógeno,
- R puede ser alkilo, arilo, alcoxi, acilo u oxígeno,
20.  $n$  es un número entero distinto de 0,
- $m$  puede ser 0 o un número entero y
- $n+m$  es igual a la valencia del metal, y
- b) complejos de adición de los compuestos a) con bases Lewis que contienen oxígeno,
25. procediendo en ausencia, o de preferencia en presencia, de un compuesto orgánico que sea líquido en las condiciones de



270784

polimerización y actúe como disolvente del monómero.

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de llevarse a cabo a temperatura comprendida entre  $-100^{\circ}\text{C}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia entre  $+20^{\circ}\text{C}$  y  $-80^{\circ}\text{C}$ .

6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador es dietileterato de trifluoruro bórico,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

10. 7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador es bicloruro de etilaluminio.

15. 8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador es  $\text{TiCl}_2 (\text{OCOCH}_3)_2$ .

9. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado por el hecho de que se emplea, como disolvente, un hidrocarburo alifático, o de preferencia aromático, o un éter.

20. 10. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se emplea como disolvente tolueno.

25. 11. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se emplea como disolvente éter dietílico.

12. Un procedimiento para la preparación de polímeros lineales de elevado peso molecular.

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

Madrid, a 27 de septiembre de 1961.

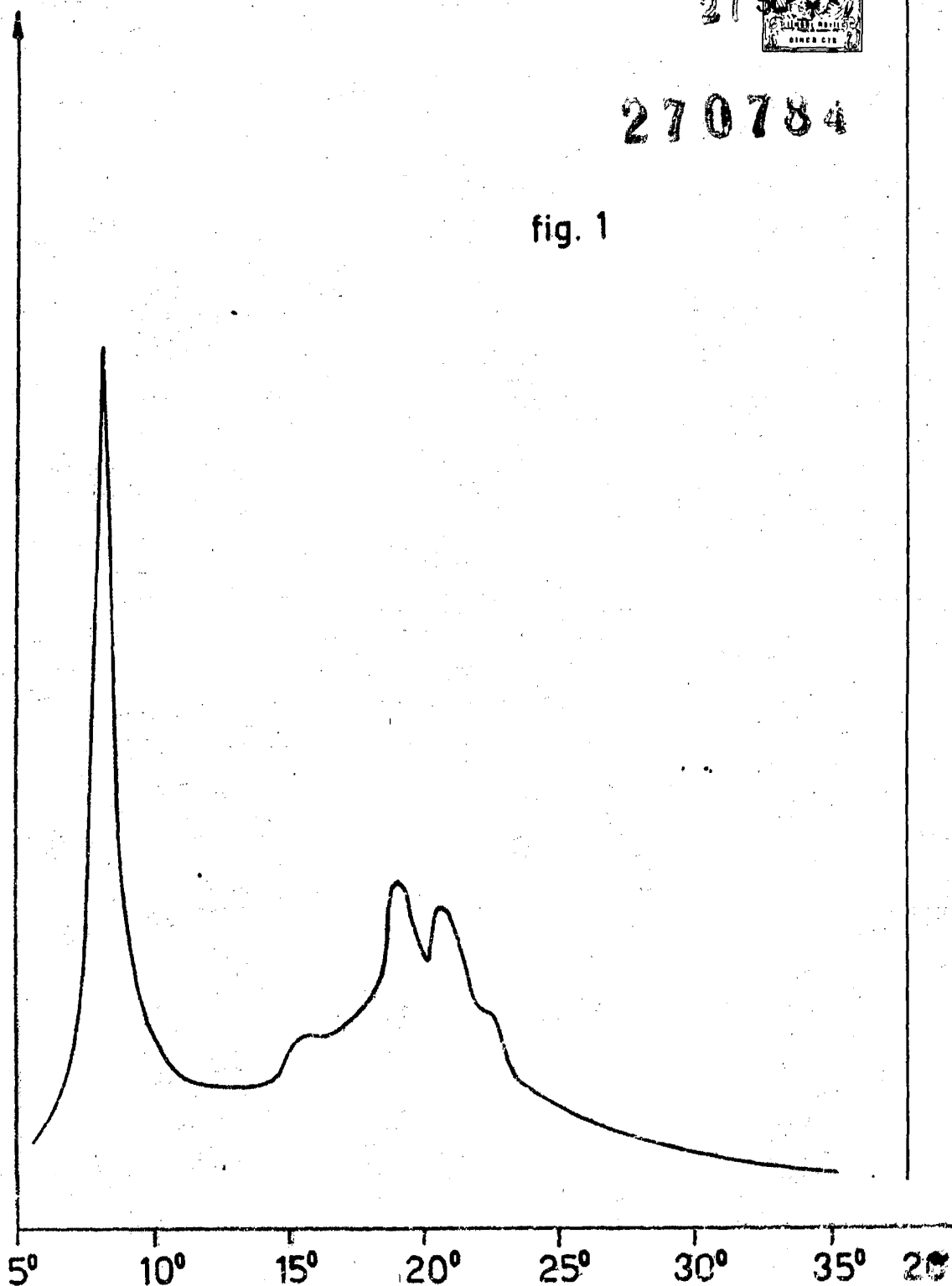
p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES  
P. P.



270784

fig. 1



Madrid  
Jaime Isern  
P.P.