

31



279701

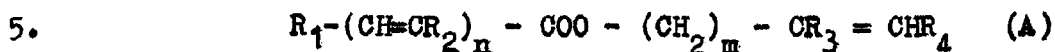
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ESTERES DE ACIDOS IN-
SATURADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA
GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en
MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros, dotados
de gran regularidad de estructura, de ésteres de ácidos
insaturados y alcoholes insaturados, del tipo:



en que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son iguales o diferentes y
pueden ser átomos de hidrógeno o radicales alkilo,
arilo o cicloalkilo que contengan de 1 a 10 átomos

10. de carbono, \underline{n} es 1 o 2, y cuando $\underline{n} = 2$, R_2 es hidró-



279701 34

geno; y m es un número entero comprendido entre 0 y 6

- Los polímeros objeto de este invento se preparan a partir de los monómeros antes descritos por polimerización en el enlace doble (cuando $n = 1$) o en el sistema de los enlaces dobles conjugados (cuando $n = 2$) del radical ácido del éster. Presentan estructura lineal de cabeza a cola y tienen por lo menos un sustituyente lateral constituido por el radical alcoxi-carbonílico insaturado. La presencia de esta insaturación, comprobada por examen con los rayos infrarrojos, demuestra que los polímeros obtenidos de los monómeros comprendidos en la fórmula (A) con los métodos de polimerización que se describen en este invento no tienen estructura cíclica, contrariamente a lo que ocurre con frecuencia en el caso de los monómeros que poseen más de una función insaturada no conjugada.
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre los monómeros comprendidos en la fórmula general (A) que pueden usarse de acuerdo con este invento, cabe mencionar como ejemplo ilustrativo los ésteres del ácido acrílico, metacrílico, crotonico, cinámico, pentadienónico, sórbico o beta-estiril-acrílico con el alcohol vinílico, alílico o metilílico o con el 3-butenol-1, el 4-pentanol-1, etc.
- 20.

- Un segundo objeto de este invento consiste en un método para polimerizar dichos monómeros. Este método estriba en efectuar la polimerización en presencia de un catalizador de tipo aniónico, a temperatura baja, comprendida entre -120° y $+20^{\circ}\text{C}$, y de preferencia entre -70° y -20°C .
- 25.

- Los catalizadores más apropiados están compren-
- 30.

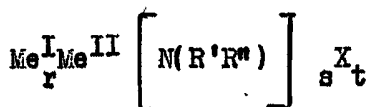
-3-

279701



didos en las clases siguientes:

- I) compuestos metaloorgánicos de metales pertenecientes al grupo I del Sistema Periódico de Mendeleiev, y más particularmente los alquilos de litio o los arilos de litio (por ejemplo, butil-litio o fluorenil-litio, etc.).
- 5.
- II) compuestos metaloorgánicos de metales del grupo II, con inclusión de los monohaluros metaloorgánicos, y más particularmente los haluros de arilmagnesio (por ejemplo, bromuro de fenilmagnesio)
- 10.
- III) compuestos provistos de enlaces metal-a-nitrógeno, comprendidos en la fórmula general



- 15. en que R' y R'' son grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilarilo, iguales entre si o distintos uno de otro, o pueden formar un anillo heterocíclico con el átomo de nitrógeno, Me^I es un metal alcalino, Me^{II} es un metal del grupo I, II o III del sistema Periódico, X es hidrogeno o un halógeno, r es 0 o un número entero y s+t (siendo números enteros tanto s como t) equivale a la suma de las valencias de Me^I y Me^{II}. (Por ejemplo, amida de dietil-litio, monobromuro de amida de dietilmagnesio)
- 20.

- 25. IV) complejos obtenidos de los compuestos a que se refieren los párrafos I, II o III con bases Lewis



279701

(por ejemplo, butil-litio y éter dietílico o tributilamina).

5. La polimerización puede efectuarse en presencia o ausencia de disolventes. Estos pueden ser inertes respecto al sistema catalítico, por ejemplo hidrocarburos (tolueno, heptano, etc.) o bien puede usarse como disolvente un exceso de formador de complejo (por ejemplo, éter etílico).
10. La regularidad de estructura de los polímeros que constituyen el objeto de este invento se demuestra por las características fisicoquímicas.
- Algunos de los polímeros descritos aparecen cristalinos en el examen con los rayos X incluso en estado de polvos crudos no orientados.
15. Esta cristalinidad aumenta si se somete los polímeros a tratamientos de revenido y orientación.
- Por ejemplo, el poliacrilato de alilo presenta estructura isotáctica, con la cadena principal enrollada en forma de una espiral que tiene un paso de 3:1 y un período de identidad de 6,5 Å .
20. También los polímeros obtenidos a partir del sorbato de metalilo y a partir del sorbato de 4-pentenilo, en los que se ha reconocido mediante el examen infrarrojo un encañamiento trans-1,4, aparecen cristalinos. Hasta por el solo examen con los rayos infrarrojos es posible determinar la regularidad de estructura de los polímeros objeto de este invento.
25. El polimetacrilato de alilo obtenido en presencia de butil-litio, por ejemplo, no manifiesta ninguna
- 30.



-5- 279701

banda de absorción en 9,3 micras, banda que está normalmente presente en los polimetacrilatos sindiotácticos y atácticos.

- Aplicando el método empírico de cálculo citado
5. por W.E. Goode y colaboradores (J. Polymer Science 46, 317, 1960) para determinar la estructura estérica de los polimetacrilatos, en el caso del polímero antes descrito se obtiene un valor de 26-27, correspondiente a una estructura isotáctica.
10. Desde el punto de vista químico, los polímeros objeto de este invento se caracterizan por la presencia de una insaturación considerablemente reactiva en la cadena lateral alcoxicarbonílica. El polímero puede, por consiguiente, modificarse empleando los reactivos típicos del enlace doble C=C (por ejemplo, Cl₂, Br₂, H₂, perácidos, O₃, etc.).
15. Se comportan como polímeros termoplásticos, que pueden moldearse varias veces (el proceso de fusión es reversible), extruirse en fibras orientables por estiramiento o someterse a los procesos usuales de los polímeros termoplásticos, ya sea por fusión o a partir de soluciones.
20. En estos artículos manufacturados puede efectuarse luego la reticulación transversal, con lo que se modifican considerablemente las características del producto, más particularmente su solubilidad, la resistencia al calentamiento, la dureza, la elasticidad, etc.
25. Estas operaciones de reticulación transversal pueden acelerarse o retardarse mediante medios adecuados y efectuarse según diversas técnicas conocidas, empleando
30. iniciadores de naturaleza radicalica, radiaciones, etc.;



279701

tales operaciones pueden efectuarse en los polímeros solos o bien en presencia de otros monómeros y/o cargas.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

5. EJEMPLO 1

4,5 g de sorbato de metalilo y 20 cc de tolueno anhidro se introducen en un tubo de ensayo seco, bajo hidrógeno. Después de enfriar hasta -70°C , se introducen 5 milimoles de butil-litio. Agitando enérgicamente, se aumenta la temperatura del baño hasta -50°C .

Durante 60 horas se mantiene el baño a temperatura entre -50° y -30°C . Después de coagular con metanol, filtrar y secar en vacío y en frío, se obtienen 0,5 g de polímero cristalino.

15. EJEMPLO 2

Se procede como en el Ejemplo 1, pero empleando 2,8 g de sorbato de 4-pentenilo, 2 milimoles de butil-litio y 15 cc de tolueno. Al cabo de 4 horas a -50°C , se interrumpe la polimerización mediante la adición de metanol.

Se obtienen 1,32 g de polímero cristalino.

EJEMPLO 3

Procediendo como en el Ejemplo 2, pero con 3 g de acrilato de alilo, al cabo de 40 horas se obtienen 0,53 g de un polímero cristalino, que tiene un punto de fusión de 91°C aproximadamente.



EJEMPLO 4

279701

Procediendo como en el Ejemplo 2, pero con 2,7 g de metacrilato de alilo, se obtienen al cabo de 12 horas 2,1 g de polímero.

5. EJEMPLO 5

2,7 g de metacrilato de alilo a -70°C se añaden a 19 cc de una suspensión de 0,5 g de bromuro fenílico de magnesio, exento de éter, en tolueno. Al cabo de 1 hora y media se obtienen 0,5 g de polímero.

10. EJEMPLO 6

2,7 g de metacrilato de alilo se añaden a una suspensión de 5 milimoles de amida de dietil-litio en 20 cc de heptano. Al cabo de 12 horas, se obtienen 1,15 g de polímero.

15. EJEMPLO 7

Procediendo como en el ejemplo 4, pero empleando como catalizador 3,5 milimoles de complejo de butil-litio con tetrahidrofurano (1:1), se obtienen al cabo de 12 horas 1,52 g de polímero

20. EJEMPLO 8

Procediendo como en el Ejemplo 1, pero empleando 0,9 g de acrilato de alilo, 5 cc de tolueno y 1 milimol



279701

de un complejo de butil-litio con tributilamina (1:1), se obtienen al cabo de 12 horas 0,18 g de polímero cristalino.

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

4

31 J

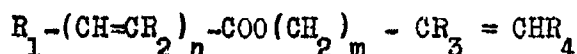


NOTA

279701

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 14.270/61 del 4 de Agosto de 1961.

- 5. 1. Procedimiento de polimerización de ésteres de ácidos insaturados, convirtiéndolos en polímeros con gran regularidad de estructura, caracterizado porque se tratan con alcoholes insaturados, del tipo



- 10. en que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son iguales uno a otro o diferentes entre si y pueden ser átomos de hidrógeno o radicales alquilo, arilo o cicloalquilo que contengan de 1 a 10 átomos de carbono, n es un número entero y puede ser 1 o 2, siendo R_2 hidrógeno cuando $n = 2$, y m es un número entero comprendido entre 0 y 6.

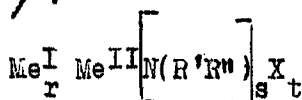
- 15. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los polímeros obtenidos son cristalinos.

- 20. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que R_1 , R_2 y R_3 son iguales uno a otro o diferentes entre si y pueden ser átomos de hidrógeno o radicales metilo o fenilo, mientras que R_4 es un átomo de hidrógeno.



279701

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se obtiene poli-(metalil-sorbato) que tiene encañamiento trans-1,4.
- 5; 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se obtiene poli-(4-pentenil-sorbato) que tiene un encañamiento trans-1,4.
10. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el poli-(alilacrilato) obtenido tiene un período de identidad de 6,5 Å.
15. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 3 caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa á temperatura comprendida entre -120°C y +20°C, en presencia de un catalizador elegido en el grupo constituido por:
20. I) compuestos metaloorgánicos de metales pertenecientes al grupo I del Sistema Periódico de Mendeleiev, y más particularmente alquilos de litio o arilos de litio (por ejemplo, butil-litio o fluorenil-litio, etc.)
25. II) compuestos metaloorgánicos de metales del grupo II, con inclusión de los monohaluros metaloorgánicos, y más particularmente haluros de arilmagnesio (por ejemplo, bromuro de fenilmagnesio)
- III) compuestos provistos de enlaces de metal-a-nitrógeno, comprendidos en la fórmula general



279701

5. en que R' y R'' son grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilarilo, iguales o diferentes entre si, o pueden formar un anillo heterocíclico con el átomo de nitrógeno, Me^I es un metal alcalino, Me^{II} es un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico, X es hidrógeno o un halógeno, r es cero o un número entero y s+t (siendo números enteros tanto s como t) equivale a la suma de las valencias de Me^I y Me^{II}
10. IV) complejos obtenidos de los compuestos referidos en los párrafos I, II y III con bases Lewis, y más particularmente éteres y aminas terciarias.
15. 8. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se efectua a temperatura comprendida entre -70° y -20°C.
20. 9. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por hecho de que se emplea butil-litio como catalizador.
10. 10. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se emplea bromuro de fenilmagnesio como catalizador.
25. 11. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se emplea amina de dietil-litio como catalizador.
25. 12. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se



279701

como catalizador el complejo formado tratando butil-litio con tetrahidrofurano.

13. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se usa como catalizador el complejo formado tratando butil-litio con tributilamina.

14. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado por el hecho de que se efectua en presencia de un disolvente hidrocarburo, elegido en el grupo constituido por el heptano y el tolueno.

15. Procedimiento de polimerización de ésteres de ácidos insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 31 de Julio de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JUAN DE IGURRA BARALLAS

P.P.