

309490

PATENTE DE INTRODUCCION

SC. 965 - Polymères O.V.D.A.



Memoria Descriptiva
sobre

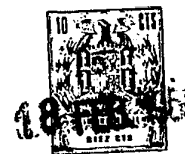
"Procedimiento de obtención de productos polimeros"

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en 22
Avenue Montaigne, Paris, Francia.

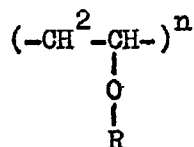
Se ha indicado ya (Kline, Modern Plastics
23,169, 1946) que los éteres vinílicos de los amino-al
coholes, y en especial el óxido de vinilo y de dietila
minoetilo, son susceptibles de polimerizarse bajo la
5. acción del anhídrido sulfuroso.

3 09490

- 2 -



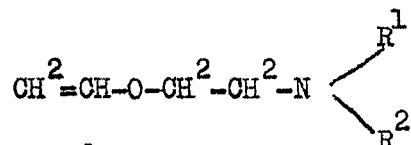
Sin embargo, los polímeros así obtenidos no corresponden sencillamente a la fórmula:



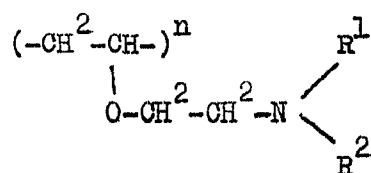
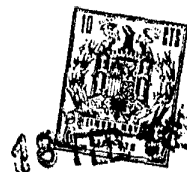
- en la que R será el radical del amino-alcohol considerado. El análisis demuestra, en efecto, que los productos así preparados, contienen, incluso después de la eliminación del anhídrido sulfuroso por los procedimientos corrientes, cantidades notables de azufre combinado en la molécula, por ejemplo alrededor del 10%. Además, mientras que los monómeros tienen una basicidad muy acusada, los polímeros obtenidos son sensiblemente neutros.

La presencia del azufre en su molécula, - impide a estos polímeros una serie de empleos.

- Se ha comprobado ya, y esto es lo que constituye el objeto de este invento, que si se tratan los éteres vinílicos aminados de fórmula:



- en la que R^1 y R^2 representan hidrógeno o radicales hidrocarburo alifáticos, saturados o no, idénticos o distintos, o pueden constituir con el átomo de nitrógeno un núcleo eterocíclico- por medio del fluoruro de boro en proporción superior a una molécula, por ejemplo 1,05 a 1,10 moléculas por molécula de óxido aminado, - se obtienen polímeros básicos que se ajustan prácticamente a la fórmula



o sea que contiene como máximo trazas de elementos distintos a los que corresponden a esta fórmula.

- Es sobre todo ventajoso emplear el fluoruro de boro en forma de un complejo con un éter especialmente en forma del complejo fluoruro de boro/óxido de etilo. Generalmente es ventajoso añadir el éter aminado monómero en solución en un disolvente orgánico, el agente de condensación también en forma de solución orgánica. El éter vinílico y el fluoruro de boro se utilizan en su forma comercial corriente.
- La reacción es exotérmica. Puede dejarse que la temperatura se eleve por sí misma o se enfríe por el contrario, para retardar la reacción. El producto de reacción puede ser soluble o no en el medio reaccional, según su naturaleza y la del disolvente. Cuando el producto de reacción es soluble, puede seguirse la marcha de la reacción por el aumento de la viscosidad del medio. Cuando el producto de reacción es insoluble, la reacción se ha terminado cuando cesa de precipitar.
- Se destruye el fluoruro de boro por tratamiento alcalino. Después de eliminar el disolvente, se obtiene el polímero seco con un rendimiento muy bueno. Este resultado es tanto más sorprendente cuando que en la patente francesa nº 792.721 se ha indicado que prácticamente no podían polimerizarse los éteres vinílicos



aminados, en presencia de agentes de condensación ácidos.

5. Los polímeros obtenidos exigen, para su neutralización la misma cantidad de ácido necesaria para un mismo peso de monómeros. No contienen en su molécula, ningún otro elemento en cantidad superior a trazas, más que los correspondientes a la fórmula teórica.

10. Los polímeros así obtenidos, pueden utilizarse como productos intermedios en la fabricación de productos farmacéuticos, como apresto, agentes de encolado o de imprimación, plastificantes, etc.

15. Los ejemplos siguientes, en los que las partes son ponderables, se facilitan a título indicativo y no limitativo, para aclarar este invento.

EJEMPLO - I

20. A una solución de 283 partes de óxido de vinilo y de dietilaminoetilo en 270 partes de benceno, se añaden progresivamente en 15 minutos, 300 partes del complejo fluoruro de boro/óxido de etilo en solución en 270 partes de benceno. El medio de reacción se agita mecánicamente durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno, y la temperatura se mantiene entre 25. y 50°.

30. A la mezcla viscosa de reacción, se agregan 720 partes de benceno y se agita durante 10 minutos. A la solución limpia así obtenida, se añaden 2.000 partes de solución acuosa de acetato potásico al 25%, conteniendo 200 partes de potasa y se agita:

3 09490

- 5 -



durante 30 minutos. Se obtienen entonces 2 capas líquidas, una capa acuosa incolora que contiene en su suspensión un abundante precipitado blanco y una capa bencénica amarilla, ligeramente turbia.

5. Se decanta y se filtra la capa bencénica. Después de eliminar el benceno por destilación, se obtienen 230 partes de polímero.

10. Este polímero es una masa amarillo-rojiza muy viscosa. Es soluble en la acetona, el benceno, los ácidos minerales diluidos y los ácidos fórmico y acético. Por el contrario es insoluble en el agua y en la dimetil-formamida. Una molécula de ácido clorhídrico neutraliza 145 g. de polímero (frente a 143 g. para el monómero).

15. A título de comparación, puede observarse que el polímero obtenido a partir del mismo monómero, de acuerdo con la técnica de la patente francesa 792.721, es decir, con ayuda del anhídrido sulfuroso, contiene 10% de azufre, es soluble en el agua y no fija prácticamente ácido clorhídrico.

20. EJEMPLO - II

25. Se prepara una solución A de 100 partes de óxido de vinilo y de dimetilamino-etilo en 400 partes de éter, y una solución B de 135 partes del complejo fluoruro de boro/óxido de etilo, en 216 partes de éter. Se añaden progresivamente 340 partes de la solución B en la solución A conservando el medio de reacción entre -4° y -8° y luego, después de calentar este último a 34° , se añade el resto de la solución B. Se precipita entonces una resina insoluble en el medio de reacción.



Se decanta la capa etérea, limpia e incolora y luego se disuelve la resina en 400 partes de acetona. La solución acetónica obtenida se lleva a la ebullición durante algunos minutos, formándose dos capas líquidas, una capa superior acetónica, ligeramente amarillenta y una capa inferior, resinosa muy viscosa.

Se elimina la capa superior acetónica y se disuelve la capa resinosa en 500 partes de agua, luego se vierte esta solución acuosa limpia y rojiza, en 2000 partes de una solución acuosa de acetato potásico al 25 % que contenga 50 partes de potasa. Agitando, se separa en la superficie una capa muy viscosa que sobrenada y una solución acuosa incolora que contiene el fluor empleado.

La capa superior se disuelve después en 900 partes de metiletiletona. Después de eliminar esta por destilación, quedan 90 partes de polímero.

Este polímero es una masa menos viscosa que la del ejemplo I. Es soluble en el agua, la dimetil-formamida y la acetona.

N O T A

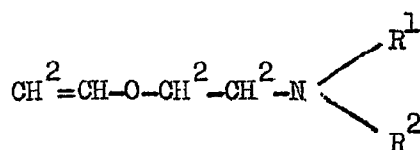
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO DE

3 09490-7-

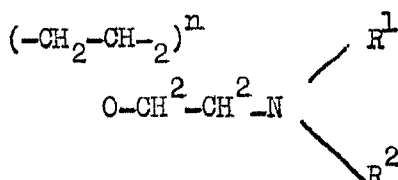


OBTENCION DE PRODUCTOS POLIMEROS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1a.- Procedimiento de obtención de productos polímeros, que se ajustan prácticamente a la fórmula



caracterizada porque se obtienen tratando los éteres vinílicos aminados de fórmula



10. en la que R^1 y R^2 que representan hidrógeno o radicales hidrocarburoados alifáticos, saturados o no, idénticos o distintos o pueden constituir con el átomo de nitrógeno un núcleo heterocíclico, por medio del fluoruro de boro en proporción superior a una molécula, por molécula de óxido aminado, y el aislar el polímero formado después de separar los productos que contienen el fluor utilizado.
15. lizado.

2a.- Procedimiento de obtención de productos polímeros; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

3 094 90 - 8 -



Esta Memoria consta de ocho hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 FEB 1935

RHONE-POULENC, S.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER