



P.- 31.066

9-128 Spain

321955 321955

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 19 de Enero de 1.966, con el nº 321.955

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de S.A. ARGUS CHEMICAL N.V., entidad belga, establecida en 33 Rue d'Anderlecht, Drogenbos, Bélgica, por:

* UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION REDOX DE MONOMEROS DE VINILO *

La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar monómeros vinílicos, y más en particular, a un procedimiento para la polimerización redox de monómeros vinílicos, usando oxaziranos como componente oxidante de los sistemas de polimerización redox.

5

En 1939 y 1940 se descubrió que ciertos agentes reductores se pueden usar con catalizadores tipo peróxido, para obtener velocidades de polimerización de compuestos vinílicos muy aceleradas. Se ha reconocido siempre que la

321955

9 MAR



Patente U.S. nº 2.168.808, de F.K. Schoenfeld, ha estimulado este descubrimiento. Schoenfeld indicó que el oxígeno retardaba la polimerización vinílica, al calentar con catalizadores tipo peróxido. Se descubrió rápidamente que el oxígeno inhibía también la polimerización del metacrilato de metilo, acrilonitrilo, y otros monómeros vinílicos activos. Después se demostró que la polimerización y la autooxidación están muy relacionadas, y que el compartimiento de la polimerización puede depender de muy pequeñas cantidades de oxígeno molecular, peróxidos, e inhibidores antioxidantes, o agentes reductores.

En la copolimerización en emulsión del butadieno con peróxido de hidrógeno, por ejemplo, Stewart mostró, en las Patentes U.S. nº 2.380.473, 2.380.474, 2.380.475, 2.380.476, y 2.380.477, que la polimerización se puede acelerar mucho incluyendo pequeñas cantidades de una variedad de agentes reductores, tales como sulfato amónico ferroso, cloruro cuproso, ácido levulinico, beta-mercaptoetanol, y otros compuestos de azufre, y ciertos compuestos esteroides. Otras patentes posteriores indicaron como aceleradores la diciandiamidina, sales de hierro con derivados de aminoácido, o ácido succinico y compuestos de azufre, junto con peróxido de hidrógeno, peryodato sódico y persulfato potásico (Patentes U.S. nº 2.380.710, 2.388.372, 2.388.373 y 2.380.905).

Bacon y Morgan, en la Patente británica nº 573.366, aumentaron la velocidad de polimerización del cloruro de vinilo, en medio acuoso, por la presencia de un persulfato soluble en agua, junto con un agente reductor soluble en agua, como activador. Los agentes reductores más satisfactorios resultaron ser el dióxido de azufre, sulfitos y bi-



sulfitos alcalinos, sulfoxilatos, hiposulfitos y tiosulfatos.

Meunier y Vaissiere, Comp. rend., 206 677 (1938), mostraron que el oxígeno molecular inhibe o retarda la polimerización del acetato de vinilo, cuando se calienta a temperaturas menores de 120°C. También en este caso, Bacon y otros, Patente británica nº 574.449, y Patente U.S. nº 2.497.828, mostraron que los activadores de reducción, tales como bisulfito sódico, hacen posible la polimerización de emulsiones de acetato de vinilo a menores temperaturas.

Bacon y Morgan hicieron un trabajo más extenso con el acrilonitrilo, Trans. Far. Soc., 42 y 169 y 140 (1946), Patente británica nº 586.881, Patente U.S. nº 2.370.010, Patente británica nº 578.209, Patente U.S. nº 2.453.788. Usando la combinación de persulfato potásico y bisulfito sódico, Bacon pudo obtener una conversión de acrilonitrilo a polímero igual al 90%, a 30°C, en 30 min. Entre los activadores adicionales que Bacon encontró útiles estaban los siguientes compuestos: ácido sulfuroso, sulfitos, bisulfitos, metasulfitos, sulfoxilatos, tiosulfatos, sulfuro de hidrógeno, hidroxilamina, hidrazina, fenoles polivalentes (especialmente para y meta), bisulfito de sodio acetona, sulfoxilato de sodio formaldehído, ácidos sulfónicos, sulfóxidos, hidroquinona, nitrato de plata, sales de cobre o hierro, y otras sales de valencia inferior de metales polivalentes.

Se han usado muchos tipos de percompuestos como componentes oxidantes de tales sistemas redox, en la polimerización de todos los tipos de monómeros vinílicos y parecidos, incluyendo, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, ácido peracético, diversos persulfatos, peróxido de benzoilo, peróxido de

321955

9 MAR



5 cloroacetilo, e hidropéroxido de cumeno. Además, de peróxidos se han usado compuestos azo alifáticos, tales como alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo, y otros compuestos, que contienen nitrógeno, que producen radicales libres, tales como hiponitrito de bencilo, N-nitroso-acilarilaminas, y diazoaminobenceno. Estos productos forman fragmentos de radicales libres, con pérdida de nitrógeno, según la Patente británica nº 618.168.

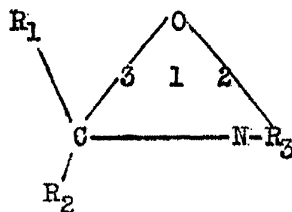
10 Según la presente invención, se proporcionan nuevos sistemas de polimerización redox, para monómeros vinílicos y monómeros parecidos, basados tales sistemas en un oxazirano como componente oxidante. El componente reductor de los sistemas catalíticos de la invención puede ser cualquiera de los conocidos agentes reductores en tales sistemas. Los
15 sistemas de catalizador redox de la invención son aplicables a polimerizaciones vinílicas redox de todas clases, y son eficaces, independientemente del método de polimerización empleado.

20 En el procedimiento de la presente invención, se polimeriza un monómero vinílico bajo condiciones redox, usando un sistema de polimerización redox que consiste esencialmente en un oxazirano y un agente de reducción redox. El procedimiento se efectúa a una temperatura a la que transcurre la polimerización, pero debido a la actividad del sistema
25 catalítico de la invención, es particularmente eficaz a temperaturas bajas, comprendidas entre 0 y aproximadamente 80°C, condiciones bajo las que se obtienen, con rendimientos excepcionalmente altos, compuestos polivinílicos, o polímeros vinílicos, que tienen cristalinidad, estereorregularidad y propiedades mecánicas perfeccionadas.
30



Los compuestos de oxazirano de la invención, que se emplean en estos sistemas catalíticos redox, se definen por la fórmula:

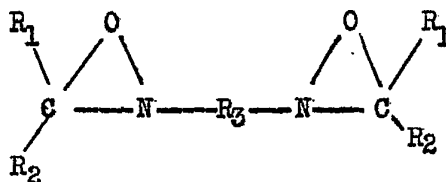
5



(1)

Estos oxaziranos se caracterizan por tener al menos un anillo de 3 miembros constituido exclusivamente por átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno. Los sustituyentes de este anillo están representados por R_1 , R_2 y R_3 , que son hidrógeno o radicales orgánicos hidrocarbonados que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, hasta un total de aproximadamente 30 átomos de carbono en la molécula de oxazirano. Los radicales R_1 , R_2 y R_3 pueden ser radicales carbonílicos alifáticos, o aromáticos, cicloalifáticos, tales como por ejemplo, alcohilo, alqueno, arilo, cicloalcohilo, alcarilo, aralcohilo, alcohilcicloalcohilo y cicloalcohilalcohilo. R_1 y R_2 y R_1 o R_2 y R_3 se pueden tomar también conjuntamente, formando un anillo cicloalcohílico tal como cicloalcoholeno, o un anillo heterocíclico incluyendo el nitrógeno. Además, dos radicales R_3 y dos o cuatro radicales R_1 y R_2 se pueden tomar conjuntamente, formando un dioxazirano, es decir:

25



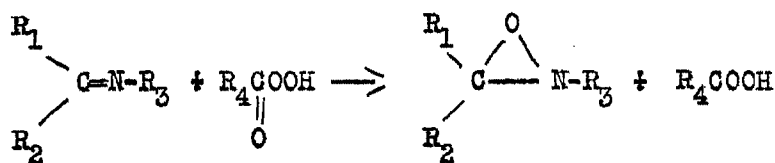
(2)

30

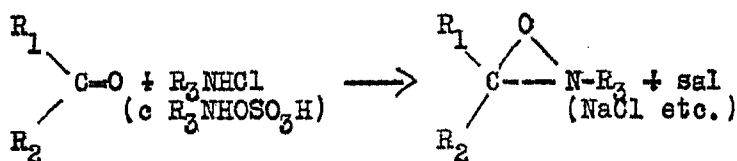


perbenzoico. La cetona o aldehido correspondientes se pueden hacer reaccionar también con sulfonato de hidroxilamina o cloramina, en presencia de álcali. Estas reacciones se ilustran mediante las siguientes ecuaciones:

5



10



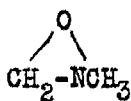
15

En las fórmulas anteriores, R_1 , R_2 y R_3 son iguales que antes, R_4 representa el radical del perácido, y puede ser cualquiera de los radicales hidrocarburo antes definidos como R_1 , R_2 y R_3 .

20

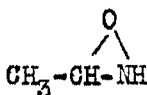
Los siguientes oxaziranos son típicos de aquellos que se pueden emplear en los sistemas catalíticos redox de la invención:

1.



25

2.

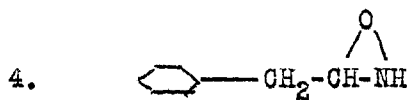


3.

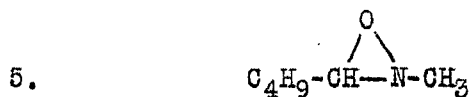


30

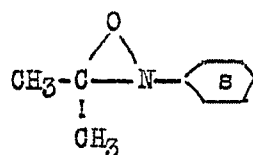
321955



5

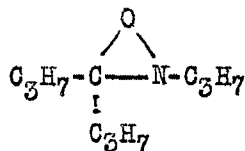


6.

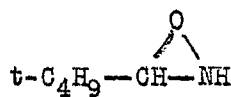


10

7.

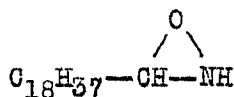


8.



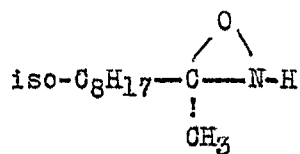
15

9.

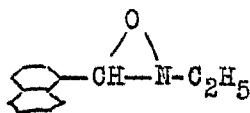


20

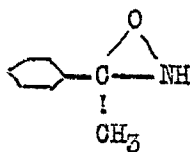
10.

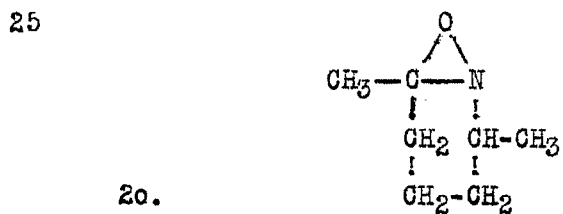
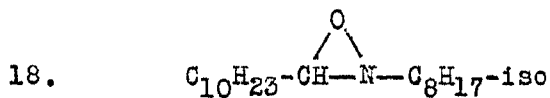
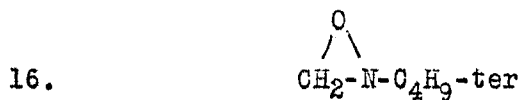
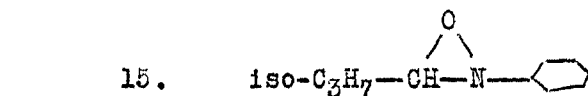
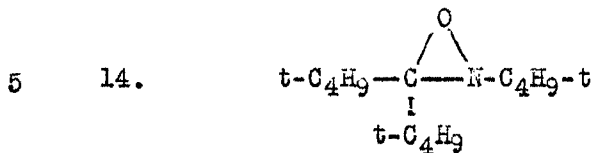
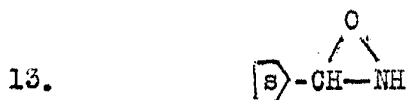


11.

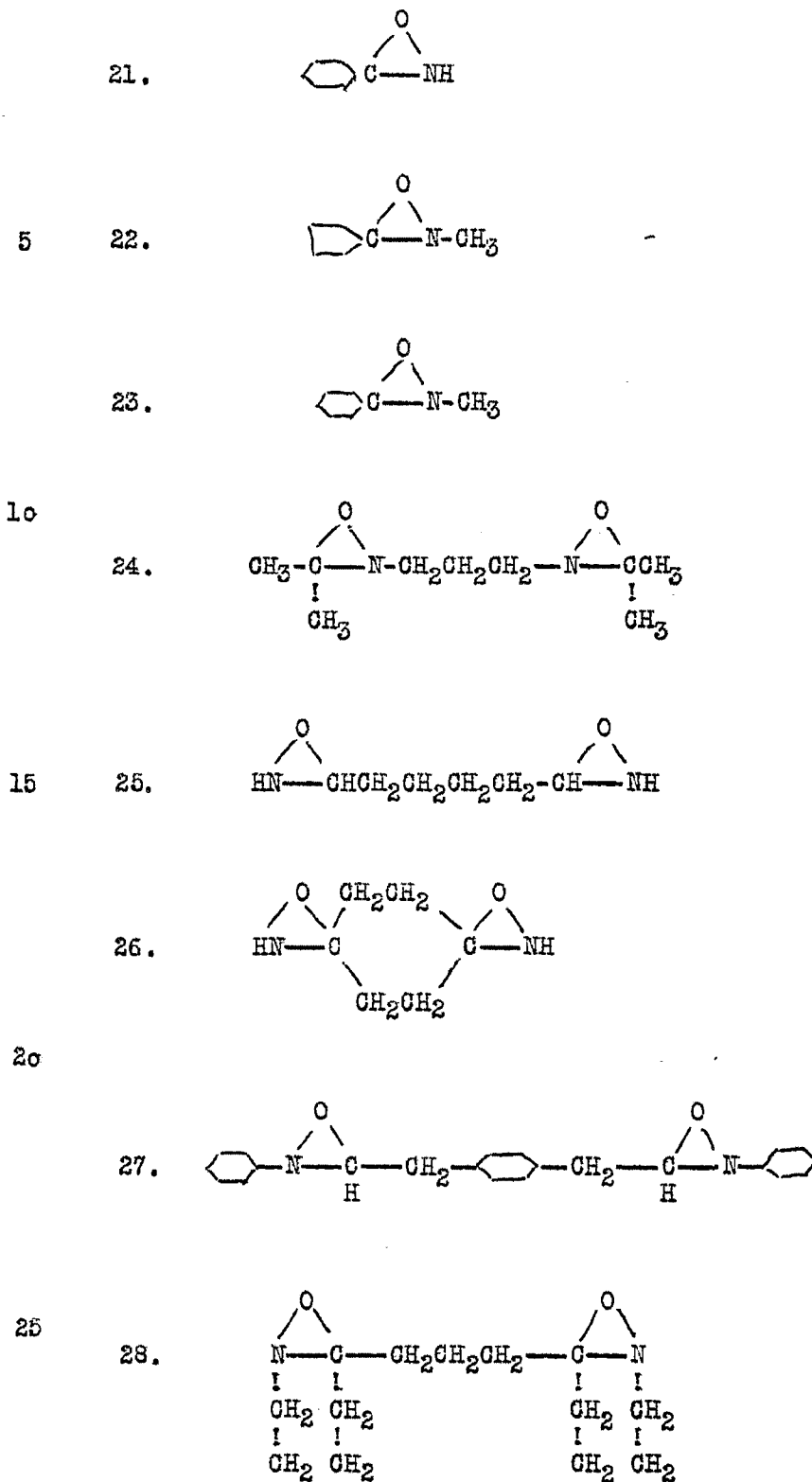


25



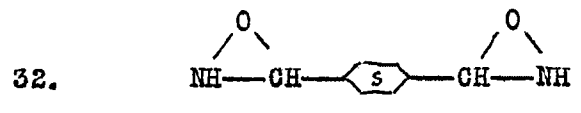
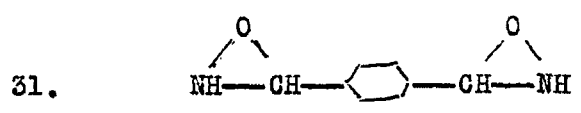
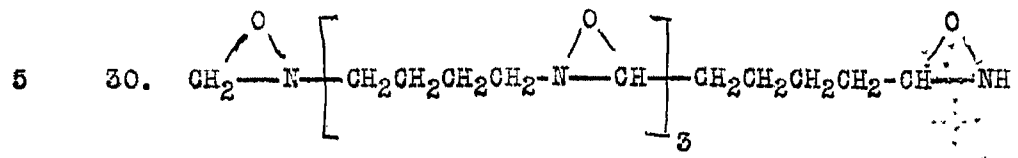
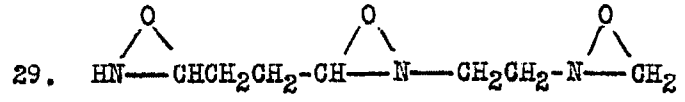


321955





321955



Los compuestos de oxarizano de la invención se pueden emplear en combinación con cualquiera de los agentes reductores redox conocidos. Entre estos agentes reductores se pueden citar como ejemplos el cloruro ferroso, dicloruro de titanio, sulfito sódico ácido, sulfito potásico ácido, ácido ascórbico, acetaldehído y otros aldehídos, ácido sulfuroso, sulfitos, bisulfitos, metasulfitos, sulfoxilatos y tiosulfatos de metales alcalinos, sulfuro de hidrógeno, hidroxilamina, hidrazina, bisulfito de sodio acetona, sulfoxilato de sodio formaldehído, ácidos sulfínicos, sales de cobre o hierro, otras sales de valencia inferior de metales polivalentes, ácido levulínico, azúcares reductores tales como glucosa, beta-mercaptoetanol, diciandiamida, sales de hierro de los aminoácidos, succinato de hierro y sulfato de cobre pentahidrato.

Las proporciones relativas de compuesto de oxazirano y compuesto reductor se determinan, como es sabido, por tanteo empírico, usando el monomero vinílico que se desee poli-



321955

merizar. Los mecanismos implicados en las polimerizaciones redox no se entienden del todo aún, y, desde luego, variarán con el monómero vinílico y el sistema concreto de polimerización al que se aplica el sistema catalítico redox, así como
5 con las condiciones de reacción. Por tanto, es habitual efectuar varias experiencias de ensayo, en la mayoría de los casos, para determinar las proporciones óptimas de oxazirano y agente reductor redox. En general, las proporciones relativas pueden variar mucho entre aproximadamente 0,1 y 10 moles
10 de compuesto reductor por mol de oxazirano, sin afectar materialmente a la velocidad de polimerización, pero las proporciones determinarán en cierto grado las propiedades del polímero acabado.

El sistema de polimerización redox de la invención se
15 puede añadir al monómero vinílico en cualquier etapa de la polimerización, al principio o en una etapa intermedia, con ventajosos efectos sobre el transcurso posterior de la polimerización.

La polimerización transcurre en un amplio intervalo de
20 temperaturas. Se obtienen polimerizaciones satisfactorias a temperaturas relativamente bajas, comprendidas entre aproximadamente -100 y aproximadamente 80° C. A estas temperaturas se obtienen polímeros que tienen grados óptimos de cristalinidad, estereorregularidad y propiedades físicas, y la reacción trans-
25 curre con grandes rendimientos. Se pueden emplear mayores temperaturas de reacción, de hasta 100 o 120° C, según el monómero. A temperaturas excesivamente altas, la polimerización puede transcurrir a una velocidad demasiado grande, y producirá una terminación prematura de la cadena, en muchos casos, de
30 forma que se obtiene un material de bajo peso molecular. En



cualquier caso, la polimerización se efectúa a una temperatura menos que aquella a la que las propiedades del polímero son afectadas de modo adverso.

El tiempo de reacción es el suficiente para efectuar la polimerización con buen rendimiento. Generalmente, es
5 adecuado un tiempo desde tan poco como 10 min. hasta aproximadamente 5 horas. A menores temperaturas de reacción pueden ser necesarios mayores tiempos de reacción, y a temperaturas de aproximadamente -100 a aproximadamente 40°C pueden necesitarse tiempos de reacción de 10 a 50 horas. Por otra parte,
10 a temperaturas elevadas, del orden de 80 a 120°C , los tiempos de reacción tan cortos como 10 min., y en algunos casos incluso menos, son generalmente más que adecuados.

Las proporciones relativas entre el sistema de polimerización redox según la invención y el monomero vinílico, dependerán de las condiciones de reacción y del monomero vinílico concreto. En general, es suficiente una cantidad comprendida entre aproximadamente $0,01$ y aproximadamente 10% en peso de monomero vinílico. Generalmente, las cantidades comprendidas entre $0,1$ y aproximadamente 2% dan resultados óptimos, y se prefieren. Se pueden usar cantidades mayores de aproximadamente 10% , pero normalmente no mejoran el rendimiento o la calidad del polímero, y, por tanto, pueden ser un derroche.
20

La reacción se puede efectuar según cualquiera de las técnicas conocidas en el ramo. Usando los sistemas redox de la invención se puede efectuar la fotopolimerización, polimerización en suspensión o granular, polimerización en emulsión, polimerización en líquidos de colada, polimerizaciones en solución en un disolvente orgánico inerte, y polimerización en
25 masa, en ausencia de cualquier disolvente o diluyente. Algunas
30

321955

59 MAR



técnicas de polimerización son más eficaces con ciertos monomeros que con otros. Por ejemplo, actualmente se prefieren las técnicas de emulsión y suspensión en la polimerización de homopolímeros copolímeros de cloruro de vinilo y, con otros monomeros vinílicos. Dado que la técnica concreta de polimerización no forma parte de la presente invención, es innecesario dar más detalles. Este aspecto de la invención es ilustrado en los ejemplos prácticos, de manera que se sugieren los tipos de reacciones que se pueden usar.

10 La invención es aplicable a cualquier tipo de monomero vinílico, y monomeros parecidos, incluyendo, por ejemplo, estireno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, maleato de dialilo, furoato de alilo, combinaciones de estireno con otros monomeros, tales como sistemas estireno/1,4-divinil-2,3,5,6-
15 tetraclorobenceno, estireno/anhidrido metacrilico, estireno/crotonato de vinilo, estireno/1,3,5-trivinilbenceno, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de metilo, estireno/cloruro de vinilideno y estireno/butadieno; ácido metacrilico, ácido acrilico, sus ésteres, amidas y sales, tales como acrilato de metilo, acrilato de laurilo, metacrilato de octadecilo, acrilamida, acrilato de etilo, acrilato de amilo, metacrilato de metilo, acrilato sódico, y mezclas de ellos con otros monomeros polifuncionales y monofuncionales, tales como monomeros de dimetacrilato de etileno, dimetacrilato de metileno,
25 ftalato de dialilo, metacrilato de crotilo, maleato de dialilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilonitrilo y ácido acrilico y copolímeros formados con otros monomeros, tales como ácido itaconico, acrilato de metilo, clorotrifluoretileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo e isobutileno; acetato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, octoato de vinilo y estearato
30

321955

9M



de vinilo; copolimeros formados con mezclas de acetato de vinilo y estearato de vinilo, acetato de vinilo y cloruro de vinilo, acetato de vinilo y anhídrido maleico, acetato de vinilo y acrilato de metilo, acetato de vinilo y cloruro de alilo, acetato de vinilo y acetato de isopropenilo, acetato de vinilo y cloruro de metalilo, acetato de vinilo y estireno, acetato de vinilo y cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y mezclas de cloruro de vinilo con bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo y yoduro de vinilo; éteres vinilalcohólicos, tales como éter vinilisobutilico, éter viniloetilico, éter vinildodecilico y éter viniltetradecilico; cloruro de vinilideno, y copolimeros de cloruro de vinilideno con otros monomeros tales como clorotrifluoretileno, tetrafluoretileno y otros polihaloetilenos, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo y acrilato de etilo; acrilonitrilo, y copolimeros del mismo, formados con otros monomeros tales como acrilato de metilo y N-vinilcarbazol; etileno, propileno, isobutileno, cloropreno, butadieno, y diversos copolimeros formados a partir de isobutileno, isopreno, isobutileno y butadieno, isobutileno y 2-etilbutadieno-1,3, y materiales similares. Las personas versadas en la materia idearán otras aplicaciones del procedimiento, a partir de la anterior enumeración de monomeros vinilicos. También son posibles las terpolimerizaciones, y otras polimerizaciones que comprenden tres o más de los monomeros antes mencionados.

Los polimeros obtenidos usando los sistemas catalíticos redox de la invención son polimeros conocidos, en general, que pueden tener propiedades perfeccionadas, debido a las propiedades funcionales especiales del oxazirano, en combinación con el agente reductor redox.

321955



La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que, en la opinión de los inventores, representan realizaciones preferidas de la invención.

Ejemplo 1

5

Bajo una atmósfera exenta de oxígeno se mezclaron 24 partes de etanol, 3 partes de metacrilato de metilo, 1 % en moles de 2-terc-butil-3-isopropiloxazirano, y 1 % en moles de cloruro ferroso, por mol de metacrilato de metilo. Luego se efectuó la polimerización a -35°C , durante 24 horas. El polimero obtenido se precipitó por adición de etanol a la mezcla fría de reacción. El precipitado se separó y secó. Se obtuvo un rendimiento del 41 % de polimetacrilato de metilo.

15

En un control, exactamente bajo las mismas condiciones, efectuado usando 1 % en moles de peróxido de hidrógeno, en vez de oxazirano, se obtuvo un rendimiento del 2 %. Esto muestra la eficacia de los oxaziranos de la invención, para reducir la temperatura a la que se puede efectuar la polimerización.

20

Ejemplos 2 a 10

Se efectuó una serie de polimerizaciones de acrilamida, empleando agua como disolvente de reacción, de 0,025 a 1 % en moles del 2-terc-butil-3-isopropiloxazirano del Ejemplo 1, y de 0,025 a 1 % en moles de cloruro ferroso, por mol de acrilamida. La temperatura de reacción se indica en la siguiente Tabla 1, y también se indica en la tabla de tiempo de reacción, así como el rendimiento.

25

321955



Tabla 1

Ejem- plo nº	Polimerización (concentración de monomero, 2 moles/litro)						
Monómero	Disol- vente	Oxazi- rano ^{&} % en moles	FeCl ₂ ^{&} % en moles	Temp. °C	Tiempo min.	Rendimiento %	
5	2	Acrilamida Agua	1,00	1,00	40	15	86,6
	3	Acrilamida Agua	1,00	1,00	40	30	88,2
	4	Acrilamida Agua	1,00	1,00	40	60	84,2
	5	Acrilamida Agua	0,25	0,25	40	15	88,9
	6	Acrilamida Agua	0,025	0,025	0	40	0,1
10	7	Acrilamida Agua	0,025	0,025	0	90	14,0
	8	Acrilamida Agua	0,025	0,025	0	150	72,9
	9	Acrilamida Agua que contie- ne eti- lénгли- col ^{&&}	1,00	1,00	-15	30	99,9
15	10	Acrilamida Agua que contie- ne eti- lénгли- col ^{&&}	1,00	1,00	-30	20	94,2

20 [&] % en moles respecto al monómero, por mol

^{&&} 10 ml de H₂O + 90 ml de etilénглиcol

25 Por los resultados de la Tabla 1 es evidente que se obtienen los rendimientos óptimos a temperaturas menores de 0° C. Sin embargo, a 40° C se pueden obtener excelentes ren-
30 dimientos. Se obtienen buenos rendimientos en una variedad de proporciones de catalizador, comprendidas entre 0,25 % de oxazirano y cloruro ferroso, en el Ejemplo 5, hasta 1 % en los Ejemplos 2 a 4 y 9 y 10. Con la muy pequeña cantidad de 0,025 % de catalizador de oxazirano y cloruro ferroso, solo se obtiene un rendimiento bueno tras un tiempo de reacción

321955

91



bastante largo, de 2,5 horas en el Ejemplo 8. Por tanto, los datos muestran que para obtener los resultados óptimos la cantidad de catalizador debe ser de al menos 0,25% en moles, y la temperatura de reacción puede estar comprendida entre
 5 -15 y + 40°C. Bajo estas condiciones se obtienen buenos rendimientos en de 15 min a 1 hora de tiempo de reacción.

Ejemplo 11

Se efectuó una serie de tres polimerizaciones, A, B y
 10 C, usando metacrilato de metilo como monómero vinílico, en el ejemplo 11, con 2-terc-butil-3-isobutiloxazirano combinado con cloruro ferroso, y en un control con peróxido de hidrógeno combinado con cloruro ferroso, para fines de comparación. En todos los casos, en el sistema catalítico redox se
 15 usó 1% en moles de agente oxidante por mol de metacrilato de metilo, y 1% en moles de cloruro ferroso por mol de metacrilato de metilo. Las temperaturas de reacción estuvieron comprendidas entre -78 y + 27°C. Los resultados se indican en la Tabla 2. Los tiempos de reacción se indican en la ta-
 20 bla, así como el rendimiento y la naturaleza del polímero.

Tabla 2

Expe- riencia, n ^o	Temp., °C	Tiempo min	<u>Ejemplo 11</u>		<u>Control</u>	
			Rendi- miento %	Sindiotac- ticidad, %	Rendimien- to, %	Sindiotacti- cidad, %
A	27,0	9,0	27,4	71	26,3	72
B	-35	24,7	27,1	78	1,0	78
C	-78	72,0	12,8	88	2,0	82



La sindiotacticidad de este producto se calculó a partir de la intensidad de absorción de luz infrarroja, a 1069 cm^{-1} . Así, el polimetacrilato de metilo obtenido tuvo una cristalinidad excelente. Los rendimientos que se pueden obtener usando oxazirano son muy superiores, especialmente a las menores temperaturas.

Ejemplo 12

Se mezclaron bajo atmósfera de nitrógeno 100 partes en peso de metacrilato de metilo, 1% en moles de 2-terc-butil-3-isopropiloxazirano, por mol de metacrilato de metilo, y 2% en moles de butiraldehído, y se polimerizó, en masa a 35°C durante 10 horas. Se precipito el polímero por adición de metanol, y el precipitado se seco a 60°C bajo vacío de 15 mm Hg. Se obtuvieron 70 partes en peso de polimetacrilato de metilo.

La sindiotacticidad de este producto se calculó a partir de la intensidad de absorción de luz infrarroja, a 1069 cm^{-1} , y resultó ser igual al 70%. Por tanto, el polimetacrilato de metilo obtenido tenía excelente cristalinidad.

Ejemplo 13

Se mezclaron 25 partes en peso de acetato de vinilo 100 partes en peso de agua, 2 partes en peso de oleato sódico, y 1 partes en peso de 2-terc-butil-3,3-dimetiloxazirano, tras eliminar el aire, por presión reducida. Luego se añadió con agitación 1 partes en peso de sulfito sódico ácido, bajo atmosfera de nitrógeno. La polimeración se efectuó en esta emulsión a 10°C , durante 10 horas. El polímero se separó añadiendo cloruro cálcico, y luego se seco el

321955

9 MAR



precipitado a 60°C, bajo un vacío de 15 mm Hg. Se obtuvieron 18,5 partes de poliacetato de vinilo de buena cristalinidad.

Ejemplo 14

5

Se mezclaron, en ausencia de oxígeno, 3 partes en peso de acrilato de metilo, 17 partes en peso de etanol, 1% en moles de 3-butil-2-metiloaxirano, por mol de acrilato de metilo, y 1% en moles de cloruro ferroso, por mol de acrilato de metilo, y la polimerización se efectuó a -50°C, con agitación, durante 5 días. El polímero se precipitó por adición de hexano, y el precipitado se secó a 60°C, bajo vacío. Se obtuvo un rendimiento de poli(acrilato de metilo) igual al 36%.

15

Ejemplo 15

Se mezclaron 5 partes en peso de metacrilato de metilo 15 partes en peso de metanol, y 0,075 partes en peso de 2-isobutil-3,3-dimetiloaxirano. Se eliminó el aire, y luego se añadieron 0,05 partes en peso de sulfito sódico ácido. La polimerización se efectuó, con agitación, a -78°C, durante 3 días. Se obtuvo un rendimiento de polimetacrilato de metilo igual al 10%. La sindiotacticidad de este producto fué de 83%, determinada usando la técnica del Ejemplo 12.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón el 24 de Enero de 1.965, con el número 2.885/65 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



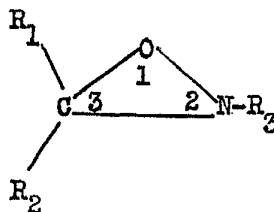
N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.º.- Un procedimiento para la polimerización redox de monómeros de vinilo que comprende polimerizar el monómero en presencia de un oxazirano que tiene de 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono y un agente de reducción redox.

2.º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el oxazirano está definido por la fórmula:

15



20

en la que R_1 , R_2 y R_3 son elegidos del grupo que consiste en hidrógeno y radicales de hidrocarburos orgánicos que tienen de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

25 3.º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual los radicales hidrocarburos son elegidos del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquileno, arileno, cicloalquilo, cicloalquileno, alcarilo, alcarileno, aralquilo, aralquileno, alcacicloalquilo, alcacicloalquileno, cicloalcalquilo, y cicloalcalquileno.

321955 9M



4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxazirano tiene desde 1 hasta 5 grupos oxazirano.

5 5^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la polimerización se efectúa a una temperatura dentro del intervalo desde aproximadamente -100 hasta aproximadamente 120°C.

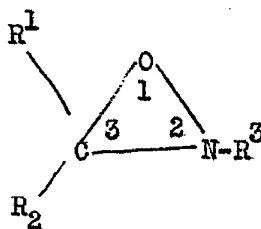
10 6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual la polimerización se lleva a efecto a una temperatura dentro del intervalo desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 80°C.

15 7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la cantidad total de oxazirano y agente de reducción redox está dentro del intervalo entre aproximadamente 0,01 a hasta aproximadamente 10% en peso del monómero de vinilo.

20 8^a.- Un procedimiento para la polimerización redox de monómeros de vinilo en que un sistema de polimerización redox consiste esencialmente en un oxazirano que tiene desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y un agente de reducción redox.

9^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el oxazirano está definido por la fórmula:

25



30

321955

9 MAR



en que R_1 , R_2 y R_3 son elegidos del grupo que consiste en hidrógeno y radicales de hidrocarburos orgánicos que tienen desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

5 4 10^a. - Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual los radicales de hidrocarburo son elegidos del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquileno, arileno, cicloalquilo, cicloalquileno, alcarilo, alcarileno, aralquilo, aralquileno, alcocicloalquilo, alcocicloalquileno, cicloalcalquilo, y cicloalcalquileno.

10 11^a. - Un procedimiento según la reivindicación 8, en que el sistema de polimerización redox contiene desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 moles de agente de reducción redox por mol de oxazirano.

15 12^a. - Un procedimiento para la polimerización redox de monómeros de vinilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 9 MAR 1955

P.A.
Alberto de Ezaburo
Por Poder.