

374.535

374535



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION POR PRECIPITACION DE ALFA-METILESTIRENO"

- - - - -

Memoria descriptiva

Contrariamente al estireno, el alfa-metilestireno no puede ser polimerizado radicalmente sino en productos de bajo peso molecular. Los homopolímeros de elevado peso molecular de alfa-metilestireno pueden ser obtenidos empleando catalizadores de Friedel-Craft, desde luego sólo con empleo de bajas temperaturas (-75° C. y menos).

Son ventajosos los procedimientos en los cuales la polimerización es ejecutada en presencia de metales alcalinos en estado de fina distribución, como se describe en



10 las Patentes USA 2.621.171 y 2.658.058. A temperaturas de
preferiblemente 0 a 30^o C., se obtienen polímeros de ele-
vado peso molecular, pero son necesarios tiempos de reac-
ción de más de 10 horas, y a veces de 100 horas y más, pa-
ra conseguir elevados grados de transformación. Los tiem-
15 pos de reacción han podido ser acortados mediante la adi-
ción de éteres dialquílicos de glicol etilénico (Patente
USA 2.920.065), éteres cíclicos o acetales (Patente Fede-
ral Alemana 1.065.611) o fenoles oxialquilados (Patentes
Federales Alemanas 1.169.134 y 1.191.103) como acelerado-
res de la reacción.
20

En los procedimientos mencionados, el alfa-meti-
lestireno es polimerizado en el material o en la solución,
lo cual implica varios inconvenientes. En la polimeriza-
ción en el material, es difícil la eliminación de un exce-
so de catalizador o de un exceso de alfa-metilestireno, y
25 respectivamente tiene que verificarse mediante disolución,
filtración y sucesiva precipitación del polímero. Después
de la separación del polímero, hay que tratar grandes can-
tidades de mezcla de disolventes. El mismo inconveniente
30 existe, naturalmente, también para la polimerización en so-
lución. Por fin, en los procedimientos descritos, es difi-
cil regular el peso molecular del poli-alfa-metilestireno
formado.

El objeto de la invención está constituido por

374535



35 un procedimiento para la polimerización por precipitación de alfa-metilestireno, eventualmente sustituido, de la fórmula general



- 40 donde R puede significar H, CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, caracterizado por añadirse el monómero a una mezcla constituida por
- a) un hidrocarburo inerte frente a los metales alcalinos y en el cual el poli-alfa-metilestireno no es soluble o es sólo poco soluble,
 - 45 b) un metal alcalino en estado de fina distribución o una mezcla de dos o más metales alcalinos en forma de fina distribución, en una cantidad del 0,01 al 5,0% en peso, y preferiblemente del 0,1 al 1,0% en peso, referido al monómero,
 - 50 c) una amida de ácido fosfórico de la fórmula general O=P(NR₂)₃ o una mezcla de una amida de ácido fosfórico y de un éter de la fórmula general R'(OCH₂CH₂)_nOR'', pudiendo representar R, R' y R'' grupos alquilo iguales o distintos con C = 1 a 8, o grupos arilo, n = 0 a 20 y/o un
 - 55 éter cíclico, mono- o polivalente de 5 ó 6 miembros, y eventualmente un hidrocarburo aromático polinuclear, preferiblemente naftalina, antraceno o fenantreno, en una cantidad 0,1 hasta 40% en peso, y preferiblemente del

374535



309

60 3 al 25% en peso, referido al hidrocarburo mencionado
en a),
y polimerizarse a temperaturas de -20 a +60º C., y prefe-
riblemente de -10º a +20º C.

65 El procedimiento según la invención ofrece las
conocidas ventajas de una polimerización por precipitación,
es decir que se obtiene el poli-alfa-metilestireno en for-
ma finamente granulosa, es decir fácil de agitar y de fil-
trar. Se consigue, además, transformar en 5 a 10 minutos
alfa-metilestireno en polímeros de elevado peso molecular;
en los procedimientos mencionados de polimerización en el
70 material y en solución, se necesitan para ello horas o días.
Después de interrumpir la polimerización, por ejemplo me-
diante adición de poco alcohol o la introducción de aire,
se puede obtener el polímero mediante una sencilla filtra-
ción del disolvente.

75 Como se necesitan sólo cantidades mínimas de ca-
talizador, es innecesario eliminar los productos de trans-
formación del catalizador que quedan después de detenerse
la reacción. Un resto, que aun queda, de alfa-metilestire-
no se encuentra disuelto en el disolvente y es eliminado
80 con éste. En general, no es necesaria una nueva precipita-
ción del polímero obtenido. El tratamiento de mezclas de
disolventes resulta superfluo, ya que el filtrado corres-
ponde en su composición a la mezcla inicial necesaria para

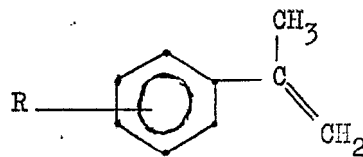


374535

la polimerización, es decir que puede volver a ser utilizado.

85

Compuestos iniciales monómeros para el procedimiento de la invención son compuestos de la fórmula



90

siendo R = -H, -CH₃, -C₂H₅ o -CH(CH₃)₂. Con preferencia, se polimeriza alfa-metilestireno. Estos compuestos tienen que estar exentos de impurezas susceptibles de reaccionar con los metales alcalinos y de conducir, así, a una interrupción de la reacción. Los mejores resultados se obtienen cuando los compuestos de alfa-metilestireno son destilados antes de la polimerización bajo gas inerte y con adición de, por ejemplo, LiAlH₄ o Al(iC₄H₉)₃. En caso de un largo almacenamiento, deberían ser protegidos de la acción del aire y respectivamente del oxígeno.

95

100

El procedimiento según la invención es ejecutado en presencia de disolventes inertes a los metales alcalinos y en los cuales el poli-alfa-metilestireno no es soluble, o es sólo poco soluble, de modo que, cuando se emplean las condiciones de reacción descritas, el polímero es obtenido en forma granulosa, es decir filtrable.

105

374535



110 Naturalmente, pueden también emplearse mezclas de disolventes que disuelvan y no disuelvan, con lo cual, durante la polimerización, pueden disolverse - y por tan
115 to separarse - cantidades mayores o menores de partes de bajo peso molecular, es decir de más fácil solución. Como disolventes adecuados, menciónense por ejemplo: los hidrocarburos de parafina o sus mezclas, como pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano y aceites
120 minerales ligeros. Como adiciones de acción disolvente son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el tolueno, el xileno, y similares. La relación volumétrica entre el disolvente y el monómero puede variar entre 20 : 1 y 0,5 : 1, y preferiblemente entre 8 : 1 y 1 : 1.

125 La cantidad de metal alcalino que se añade como catalizador puede oscilar dentro de amplios límites. Referida a la cantidad de alfa-metilestireno para polimerizar, se emplea un 0,01 a 5% en peso, y preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso. A través de la cantidad de metal alcalino empleado, se regula el peso molecular del poli-alfa-metilestireno (véanse los ejemplos 3 a 7). Los otros parámetros (temperatura, cantidad de amida de ácido fosfórico, disolvente y alfa-metilestireno) tienen que ser mantenidos constantes,
130 ya que ellos también influyen en el rendimiento y en el peso molecular (ejemplos 10 a 17). El tratamiento preliminar

374535



135 y la distribución del metal alcalino desempeñan un papel decisivo en el procedimiento según la invención. En el interés de una rápida y posiblemente cuantitativa reacción, el diámetro de las partículas metálicas tiene que ser inferior a 1 mm, y posiblemente de 0,1 mm y menos. Tales metales en estado de fina distribución pueden ser obtenidos por procedimientos conocidos. El sodio metálico puede, por ejemplo, ser dispersado en tolueno caliente, petróleo, xileno u otro hidrocarburo inerte mediante una vigorosa agitación, y el metal líquido puede sin embargo también ser expelido por toberas en los hidrocarburos. Además, pueden introducirse en hidrocarburos de parafina soluciones de metales alcalinos, por ejemplo en una mezcla de tridimetilamida de ácido fosfórico/tetrahidrofurano, obteniéndose el metal en una forma muy fina y altamente activa. De tenerse que emplear dispersiones de metal alcalino del comercio, es ventajoso "atacar" el metal, por ejemplo en mezclas de trisdimetilamida de ácido fosfórico y heptano con elevado contenido de amida de ácido fosfórico. Este "ataque" puede ser acelerado mediante el empleo de elevadas temperaturas. Si, a continuación, se diluye con más heptano, se obtiene una mezcla adecuada para la polimerización. Todas las operaciones descritas tienen que ejecutarse con exclusión de aire.

140

145

150

155 Para los procedimientos según la invención, pueden utilizarse todos los metales alcalinos, siendo particularmente

374535



509

preferido, por su facilidad de obtención, el sodio, por ejemplo en forma de dispersión sódica en aceites minerales, o en hidrocarburos aromáticos.

- 160 Una dispersión sódica en hidrocarburos alifáticos, por ejemplo en heptano, no reacciona prácticamente, a 0°C., con alfa-metilestireno, sólo cuando se añaden determinados aceleradores de polimerización se polimeriza el alfa-metilestireno. Son particularmente adecuados los compuestos de
- 165 la fórmula $O = P(NR_2)_3$, o mezclas de $O = P(NR_2)_3$ y $R'(OCH_2CH_2)_nOR''$ con $n = 0$ hasta 20, pudiendo estar unidos entre sí en forma de anillo R' y R'' . En ambos casos, R , R' y R'' pueden ser restos alquilo o arilo iguales o distintos, con $C = 1$ a 8. Como ejemplo de $O = P(NR_2)_3$, menciónense:
- 170 La trisdimetilamida de ácido fosfórico, trisdietilamida de ácido fosfórico, trisdi-n-propilamida de ácido fosfórico, trisdiciclohexilamida de ácido fosfórico, para $R'(OCH_2CH_2)_nOR''$ dimetoxietano, éter fenolglucólico, tetrahidrofurano. La relación volumétrica entre la amida de ácido fosfórico
- 175 y el éter puede variar dentro de los límites de 0 : 10 y 8 : 2, y preferiblemente de 0,1 : 9,9 y 2 : 8.

180 El efecto de las amidas fosfóricas o mezclas de amidas fosfóricas y éteres pueden ser aumentado ulteriormente mediante la adición de hidrocarburos aromáticos condensados, como naftalina, antraceno, fenantreno. Al medirse la cantidad de acelerador para añadir, hay que tener en cuenta



374535

que, naturalmente, la cantidad añadida tiene que ser suficientemente grande para que se consiga una elevada velocidad de reacción, no debiendo ser por otra parte demasiado grande, ya que los compuestos mencionados disuelven en parte perfectamente el poli-alfa-metilestireno, es decir que el polímero formado no precipitaría ya o sólo precipitaría en parte. En el caso de la trisdimetilamida de ácido fosfórico, la cantidad más favorable se encuentra entre 0,1 y 40% en peso, y preferiblemente entre 3 y 25% en peso en la mezcla de disolventes de hidrocarburo alifático, por ejemplo heptano y amida de ácido fosfórico.

Para obtener tanto un elevado peso molecular como una elevada velocidad de reacción, es necesario no superar determinados límites de temperatura. El límite de temperatura inferior es determinado por la clase y la cantidad del acelerador de polimerización. En la polimerización catalizada por sodio en una mezcla de 100 g de heptano y 25 g de trisdimetilamida de ácido fosfórico, por ejemplo, es necesario trabajar por encima de -10°C ., ya que de otro modo la velocidad de reacción resulta demasiado baja. Por otra parte, en la misma mezcla, a temperaturas de más de $+30^{\circ}\text{C}$., se obtienen aun sólo compuestos de bajo peso molecular, en parte líquidos. Eventualmente, se está por tanto ligado al campo comprendido entre -10°C . y $+30^{\circ}\text{C}$., y preferiblemente entre 0°C . y 10°C ., si se quiere obtener en un tiempo sufi-



cientemente corto un elevado rendimiento de poli-alfa-me-
tilestireno de alto peso molecular.

Si, por ejemplo, se adiciona una mezcla constitui-
da por 100 g de heptano, 25 g de amida de ácido fosfórico
y 0,075 g de sodio disperso - obtenida de la manera ante-
riormente descrita - a +25 C., con 23 g de alfa-metilesti-
reno, se produce una reacción inmediata con elevación de
temperatura. A los 5 - 10 minutos, la reacción ha conclui-
do prácticamente. Si ahora se interrumpe, por ejemplo me-
diante la adición de poco alcohol metílico o la introducción
de aire, se obtiene con rendimientos de hasta el 93% de la
teoría poli-alfa-metilestireno granuloso que, previa filtra-
ción, lavado con heptano y secado, revela un valor RSV de
0,7 a 1,1 (valores de varios ensayos).

La reacción de polimerización es ejecutada de la
manera mejor introduciendo sucesivamente los distintos par-
ticipantes en la reacción en un recipiente lleno de nitró-
geno, argón u otro gas inerte. Como la reacción se verifica
con desarrollo de calor, es conveniente enfriar para que el
poli-alfa-metilestireno precipitado no se concrecione, di-
ficultando la filtración sucesiva. Además, a una elevada
temperatura empeoran mucho el rendimiento y el valor RSV
(véase el Ejemplo 17).

El procedimiento según la invención, sin embargo,
puede también ser ejecutado de manera continua, eliminándose



374535

235 de manera continua del reactor el polímero formado y ali-
mentando al propio tiempo, separadamente, hidrocarburo ali-
fático, acelerador de polimerización, dispersión sódica y
240 alfa-metilestireno. Como cámara de reacción puede servir,
por ejemplo, un tubo, a un extremo del cual son conducidos
los participantes en la reacción, y sacados por el otro ex-
tremo los productos de la reacción. Variando el volumen del
tubo y la velocidad de paso, puede regularse un tiempo cual-
quiera de reacción.

Los valores RSV indicados en los Ejemplos siguien-
tes han sido determinados por comparación del tiempo de efluen-
cia de una solución benzólica al 1% del polímero (v_1) con
el de benceno puro (v_0).

245
$$RSV = \frac{v_1}{v_0} - 1$$

Ejemplo 1

250 En un matraz de vidrio de 1 litro se añaden bajo
atmósfera de argón, a una mezcla vigorosamente agitada de
100 cm³ de heptano y 100 cm³ de trisdimetilamida de ácido
fosfórico, 0,275 g de sodio, dispersos en aproximadamente
0,5 cm³ de aceite mineral. Se agita durante 10 minutos la
mezcla azul obtenida, luego se diluye con 500 cm³ de hep-
tano, cambiando el color hacia el pardo-rojo. Una vez en-
friado a +2° C., se añaden 100 cm³ de alfa-metilestireno.
255 Enfriando exteriormente, se vela por que la temperatura de
la mezcla no supere +5° C. A los 1 - 2 minutos aproximada-

374535



260 mente de la adición del alfa-metilestireno, el poli-alfa-metilestireno se separa en forma granulosa. Se sigue agitando durante aproximadamente 30 minutos, se destruye el compuesto sodioorgánico mediante adición de 2 cm³ de CH₃OH y se filtra a 0^o C. Se lava con heptano helado. Rendimiento : 81 g de poli-alfa-metilestireno, de un valor RSV de 1,48.

Ejemplo 2

265 Se disuelven 0,075 g de sodio, dispersos en aproximadamente 0,1 g de aceite mineral, en una mezcla constituida por 2,5 cm³ de trisdimetilamida de ácido fosfórico y 2,5 cm³ de tetrahidrofurano. Se añade a gotas esta solución de sodio a una mezcla de 150 cm³ de heptano y 25 cm³ de tris-
270 dimetilamida de ácido fosfórico, separándose por precipitación el sodio en forma muy fina y obteniéndose una dispersión de un color ligeramente rojo. Se enfría la mezcla a +1^o C., luego se adiciona con 25 cm³ de alfa-metilestireno, impidiéndose mediante enfriamiento exterior todo aumento de la
275 temperatura más allá de +5^o C. El poli-alfa-metilestireno se separa por precipitación, en un plazo de 2 a 3 minutos, en forma finamente granulosa. Se sigue agitando otros 30 minutos, se interrumpe con poco metanol la polimerización y se filtra el polímero a 0^o C. Se lava ulteriormente con hepta-
280 no frío. Rendimiento de poli-alfa-metilestireno seco : 20,1 g. Valor RSV : 1,17.

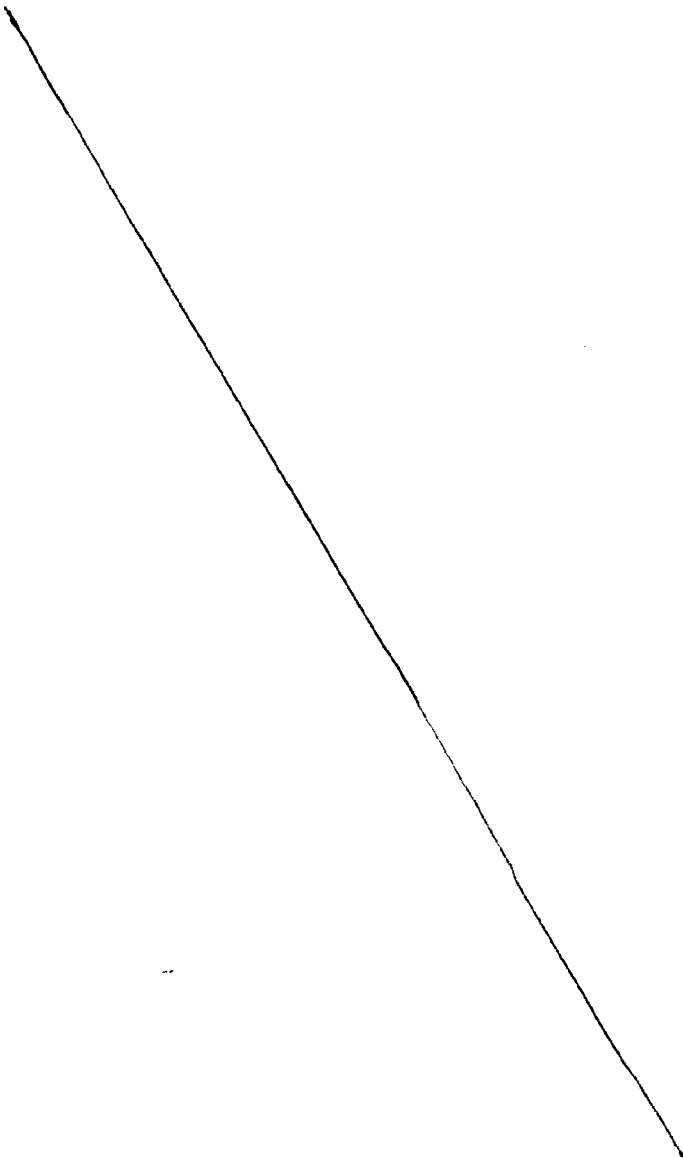


374535

Ejemplos 3 a 17

285

En los ensayos siguientes, se obtiene el catalizador como en el Ejemplo 1, mezclándose la menor cantidad indicada de heptano con la amida fosfórica, añadiéndose luego el sodio - disperso en aceite mineral - agitándose el conjunto durante 10 minutos y diluyéndose a continuación con el resto de heptano.





№	Heptano, cm ³	Trisdimetila- mida de ácido fosfórico, cm ³	Sodio disperso en aceite mi- neral g.	Alfa-metilgs tireno, cm ³ (*)	Temperatura e C.	Duración del ensayo, mi- nutos	Rendimiento g.	Valor ESTV
290	25 + 125	25	0,050	25	+2 bis +4	30	18.9	1.32
	25 + 125	25	0,100	25	+2 bis +5	30	17.8	1.02
	25 + 125	25	0,150	25	+2 bis +4	30	19.6	0.38
295	25 + 125	25	0,200	25	+2 bis +4	30	13.5	0.18
	25 + 125	25	0,250	25	+2 bis +5	30	13.0	0.07
	25 + 125	25	0,075	25	+1 bis +5	5	11.6	0.94
	150 + 750	120	0,350	320	+3 bis +5	10	-	1.79
300						47	-	1.84
						92	-	1.38
						155	-	1.54
						222	-	1.45
305	150 + 135	20	0,075	25	+2 bis +5	30	18.0	0.88
	15 + 135	15	0,075	25	+1 bis +5	30	17.2	0.83
	10 + 140	10	0,075	25	+2 bis +5	30	3.7	1.55
	10 + 140	10	0,150	25	+2 bis +5	30	15.7	0.96
	10 + 140	10	0,075	25	+2 bis +6	30	14.9	0.91
310								
		Dimetoxietano						
		+10						
	5 + 145	5	0,500	25	+1 bis +5	30	10.7	0.93
	25 + 125	20	0,075	60	+2 bis +5	30	49.7	1.26
	25 + 125	20	0,075	25	+8 bis +14	30	3.6	0.14

374535

(*) De no indicarse otra cosa, atendida en un plazo de 1-2 minutos.
 (++) Añadido a gotas en 10 minutos.
 (+++) Después del tiempo de reacción indicado, se tomaron muestras, se adicionaron con alcohol metílico, se filtraron y se secó el residuo (120° C., presión 100 mm Hg).
 (++++) La cantidad total de heptano, de amida de ácido fosfórico y de dispersión sódica fué agitada durante 3 horas a 20° C.



374535

Ejemplo 18

320 En un matraz de 6 litros, se añaden bajo gas inerte, a una mezcla de 910 cm³ de heptano y 725 cm³ de trisdimetilamida de ácido fosfórico, 2,25 g de sodio, disperso en aproximadamente 4 cm³ de aceite mineral. Se agita durante 10 minutos y se diluye la mezcla azul con 2.500 cm³ de heptano. Se pasa entonces el contenido del matraz a un recipiente

325 te con agitador de 12 litros y se diluye con otros 2050 cm³ de heptano. Previo enfriamiento a +3^o C., se añaden, agitando al propio tiempo vigorosamente, 1895 cm³ de alfa-metilestireno, de manera uniforme y en un plazo de 30 minutos, manteniendo mediante enfriamiento exterior la temperatura de la

330 mezcla de reacción por debajo de +6^o C. Después de agitar otros 15 minutos, se adiciona la mezcla con 30 cm³ de alfa-metilestireno y se sigue agitando hasta que el color rojo ha desaparecido por completo. Se filtra en un filtro de vacío, se aspira aire a través de la torta de filtración durante

335 algunas horas para eliminar la mayor parte de heptano y, a continuación, se seca a 120^o C. y a una presión de 100 mm Hg. Rendimiento : 1537 g de poli-alfa-metilestireno blanco y en polvo fino, de un valor RSV de 2,08.

Ejemplo 19

340 En un matraz de vidrio de 250 cm³, se mezclan bajo gas inerte 150 cm³ de heptano, 20 cm³ de trisdimetilamida de ácido fosfórico y 25 cm³ de alfa-metilestireno, se en-

374535



345 frían a +1º C. y se adicionan con una solución de 0,075 g de sodio en una mezcla de 2,5 cm³ de trisdimetilamida de ácido fosfórico y 2,5 cm³ de tetrahidrofurano. Se separa inmediatamente poli-alfa-metilestireno en copos. Mediante enfriamiento exterior, se mantiene la temperatura por debajo de +7º C. 30 minutos después de la adición de la solución sódica, se adiciona con 1 cm³ de alcohol metílico, 350 luego se filtra el poli-alfa-metilestireno y se seca a 120º C. y a una presión de 100 mm Hg. Rendimiento : 15,4 g, valor RSV : 0,42.

Ejemplo 20

355 Se disuelven 0,075 g Na, dispersos en aproximadamente 0,1 g de aceite mineral, en una mezcla de 5 cm³ de tetrahidrofurano y 0,186 g de naftalina. Se añade a gotas esta solución a una mezcla de 75 cm³ de heptano y 25 cm³ de trisdimetilamida de ácido fosfórico. Después de diluir con otros 75 cm³ de heptano, se añaden a 1º - 2º C., 25 cm³ 360 de alfa-metilestireno, se mantiene durante 30 minutos a 0º C. aproximadamente y se filtra después de adicionar con poco de CH₂OH el poli-alfa-metilestireno que se ha formado. Después de lavar con heptano frío y secar, se obtienen 18,1 g de polímero, de un valor RSV de 0,40.

365 Ejemplo 21

En un matraz de vidrio de 250 cm³, se subdividen finamente bajo atmósfera de nitrógeno 0,1 cm³ de aleación

374535



370 Na-K (75% en peso de potasio, 25% en peso de sodio) en 20
cm³ de tetrahidrofurano, durante 5 minutos, con un agita-
dor rápido (10.000 revoluciones por minuto). Se diluye con
375 150 cm³ de heptano, luego se enfría la mezcla a +1^o C. Agi-
tando, se añaden ahora 50 cm³ de alfa-metilestireno. En-
friando exteriormente, se vela por que la temperatura de
la mezcla no supere +5^o C. A los 90 minutos, se interrumpe
la reacción mediante adición de 2 cm³ de metanol, luego se
filtra el poli-alfa-metilestireno que se ha separado en for-
ma granulosa a 0^o C., se lava con heptano helado y se seca
a 150^o C. Rendimiento : 29,4 g de poli-alfa-metilestireno,
de un valor RSV de 0,35.

380 Ejemplos 22 a 35

En los ensayos siguientes, la cantidad indicada
de metal es disuelta en las cantidades que también se indi-
can de trisdimetilamida de ácido fosfórico y de acelerador.
Esta solución es añadida a gotas en la mezcla agitada de
385 150 cm³ de heptano y de acelerador. Previo enfriamiento, se
adiciona en un plazo de 1 a 2 minutos con 50 cm³ de alfa-
metilestireno y se regula mediante enfriamiento exterior la
temperatura indicada. Se sigue agitando durante 30 minutos
(100 minutos en el Ensayo 11), se interrumpe con poco meta-
390 nol la polimerización y se filtra el polímero a 0^o C. apro-
ximadamente. Se lava ulteriormente con heptano frío y se se-
ca a 150^o C.



№	Sodio 1) (disperso en aceite mineral) g	Amida de fósforo fosfórico cm ³	+	cm ²	Acelerador	cm ³	Temperatura 90. 2)	Rendimiento g	Valor ISTV
22	0.075	1.25	1,2-dimetil- xietano	3.75	1,2 Dimetil- xietano	15.0	+2/+4	34.5	1.03
23	0.075	1.25	"	3.75	"	35.0	+2/+4	36.8	0.95
24	0.075	0.6	Tetrahidro- furano	4.4	-	-	(+2)+15/+23	28.7	0.24
25	0.075	0.6	"	4.4	Tetrahidro- furano	20.0	+1/+4	37.8	0.85
26	0.075	2.0	"	3.0	"	5.0	0/+5	21.3	1.35
27	0.075	2.5	"	2.5	"	10.0	+1/+5	32.7	1.12
28	0.075	2.5	"	2.5	"	20.0	+2/+5	38.4	0.96
29	0.075	2.5	"	2.5	"	30.0	+1/+4	36.0	0.87
30	0.050	2.5	"	2.5	"	30.0	+2/+4	35.2	1.24
31	0.075	-	"	20.0	-	-	0/+5	17.2	0.31
32	0.075	1.0	+ Naftalina 1,4-dioxano	0.16 4.0	-	-	(+2)+15/+20	23.4	0.41
33	0.075	1.25	"	3.75	1,4-dioxano	5.0	(+2)+5/+10	23.9	1.20
34	0.075	1.25	"	3.75	"	10.0	(+2)+5/+10	30.4	0.76
35	0.075	2.5	"	2.5	"	15.0	+1/+5	33.7	0.99

1) Bajo nitrógeno, se agitó la cantidad de sodio indicada en forma de dispersión (sodio:aceite 1:2) con la cantidad indicada de trisdimetilamida de fósforo durante unos 10 minutos, luego se diluyó con la cantidad indicada de tetrahidrofurano, etc. En el ensayo II, se agitaron dispersión sódica, naftalina y tetrahidrofurano juntos, durante 15 minutos.

2) 0/+4 significa que la temperatura era de 90C. al empezar el ensayo y que subió durante la polimerización hasta un máximo de +49C. (+2)+15/+20 significa que la temperatura era de +29 C. al empezar el ensayo, pero que no se produjo reacción alguna al subir la temperatura, empezó la polimerización a +159 C.; temperatura máxima de la reacción +209 C.

374535

176

410

395

400

405

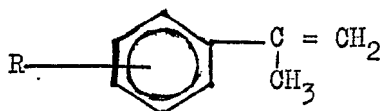
415



425 Esta patente de Invención se corresponde a las depositadas en Alemania (Republica Federal Alemana) con los números P 18 14 870.4 y P 19 38 577.4 y tiene las prioridades de 16 Diciembre 1968 y 30 Julio 1969 respectivamente por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.

R E I V I N D I C A C I O N E S

430 1).- Procedimiento para la polimerización por precipitación de alfa-metilestireno eventualmente sustituido, de la fórmula general



435 -donde R = -H, -CH₃, -C₂H₅ o -CH(CH₃)₂ - caracterizado por el hecho de que el monómero es añadido a una mezcla constituida por:

- 440 a) un hidrocarburo inerte a los metales alcalinos y en el que el poli-alfa-metilestireno no se disuelve o se disuelve sólo poco,
- 445 b) un metal alcalino en estado de fina distribución o una mezcla de dos o más metales alcalinos en estado de fina distribución, en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso, y preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso referido al monómero,



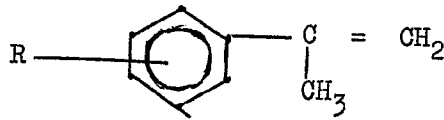
374535

- c) una amida de ácido fosfórico de la fórmula general $O=P(NR_2)_3$ o una mezcla de amida de ácido fosfórico y de
- 450 α) un éter de la fórmula general $R' (OCH_2CH_2)_n OR''$, representando R, R' y R'' grupos alquilo iguales o distintos con 1 - 8 átomos de carbono, o grupos arilo, y siendo n un número entero comprendido entre 0 y 20, o
 - 455 β) un éter de 5 o 6 miembros, cíclico, mono- o polivalente, o
 - γ) uno de los compuestos mencionados bajo α) y β), siendo la relación volumétrica entre la amida de ácido fosfórico y el éter de 2:8 a 8:2, y eventualmente
 - 460 d) un hidrocarburo aromático polinuclear en una cantidad de 0,1 a 40% en peso, y preferiblemente de 3 a 25% en peso, referido al hidrocarburo mencionado en a),
- 465 y polimerizarse a temperaturas de -20° hasta $+60^\circ$ C., y preferiblemente de -10° hasta $+20^\circ$ C..
- 2).- Procedimiento para la polimerización por precipitación de alfa-metilestireno eventualmente sustituido, de la fórmula general



374535

470



donde R = -H, -CH₃, -C₂H₅ o -CH(CH₃)₂ - caracterizado por añadirse el monómero a una mezcla constituida por:

475

a) un hidrocarburo inerte a los metales alcalinos y en el cual el poli-alfa-metilestireno no se disuelve o sólo se disuelve poco,

480

b) un metal alcalino en estado de fina distribución o una mezcla de dos o más metales alcalinos en estado de fina distribución, en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso, y preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso, referido al monómero,

485

c) una amida de ácido fosfórico de la fórmula general O=P(NR₂)₃ o una mezcla de amida de ácido fosfórico, y

α) un éter de la fórmula general R'(OCH₂CH₂)_nOR'', representando R, R' y R'' grupos alquilo iguales o distintos con 1-8 átomos de carbono, o grupos arilo, y n una cifra entera comprendida entre 0 y 20, o

590

β) un éter cíclico de 5 a 6 miembros, mono- o polivalente, o



374535

- 595
- γ) uno de los compuestos mencionados bajo α) y β), siendo la relación volumétrica entre la amida de ácido fosfórico y el éter de 0:10 hasta 2:8, y eventualmente
- d) un hidrocarburo aromático polinuclear, en una cantidad de 0,1 a 40% en peso, y preferiblemente de 3 a 25% en peso, referido al hidrocarburo mencionado bajo a),
- 600
- y polimerizarse a temperaturas de -20º a +60º C., y preferiblemente de -10º a +20º C.

3).- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION POR PRECIPITACION DE ALFA-METILESTIRENO"

Esta memoria consta de 22 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 13 de Diciembre de 1.969

bas