

407943

Cas U. 1603

25



F.C. 4-1-75

Int. Cl.: C08G//C09D

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

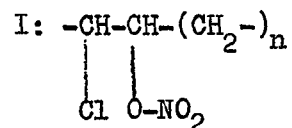
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIALCAMEROS SUBSTITUIDOS DE PESO MOLECULAR ALTO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A, residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos polímeros solubles, cuyas macromoléculas estén constituidas esencialmente por una o más unidades iterativas, iguales o diferentes, de la fórmula

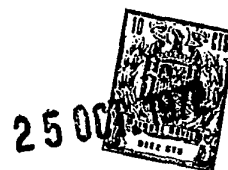
5.



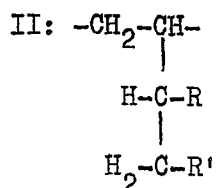
en la que

n es un número entero por valor de 2 a 10,

407943 = 2 =



y/o de la fórmula



5. en la que

R y R' son Cl o -O-NO₂ y R es siempre diferente de R'.

Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para obtener dichos polímeros y el uso de ellos en diversos campos de aplicación. Otros objetos más se desprenderán de la descripción detallada de este invento.

Polímeros solubles constituidos esencialmente por unidades que contienen un grupo de cloro y un grupo de éster orgánico, ligados a dos átomos de carbono adyacentes, han sido ya descritos en dos solicitudes anteriores de patente de los mismos inventores (nº 395.970 depositada en España el 14 de Octubre de 1971 y patente Italiana nº 918.366). Dichas solicitudes de patente describen más particularmente polímeros cuyos grupos de éster se derivan de ácidos orgánicos monobásicos provistos de 1 a 18 átomos de carbono. Los grupos de éster orgánico imparten propiedades especiales a dichos polímeros; por ejemplo, solubilidad en ciertos disolventes, temperaturas de transición a vidrio comprendidas en un intervalo determinado o características mecánicas particulares.

407943 = 3 =



5. En cambio, no se conocían hasta ahora, en cuanto alcanza el conocimiento de los inventores, otros polímeros de esta clase cuyas macromoléculas contuvieran grupos de nitroéster esencialmente en todas las unidades iterativas.

10. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener polímeros, solubles en los disolventes orgánicos corrientes, cuyas unidades iterativas están constituidas esencialmente por una o más de las fórmulas I y/o II. Este resultado es tanto más sorprendente si se considera que otros polímeros de este tipo cuyos grupos de éster se componen, por ejemplo, de residuos del ácido sulfúrico o fosfórico no dan polímeros solubles, sino, por el contrario, polímeros reticulados e insolubles.

15. Este resultado es también sorprendente si se tiene en cuenta que el ácido nítrico empleado para la síntesis de dichos polímeros ejerce de ordinario acción oxidante y destructora sobre el polímero durante la preparación de éste o después de ella.

20.

25. La presencia de los citados grupos de nitroéster imparte a los polímeros de este invento una serie de propiedades capaces de distinguirlos considerablemente de productos análogos anteriores, mencionados antes. Características peculiares de los polímeros conformes a este invento son: excelente resistencia a los agentes químicos, tanto ácidos como básicos, buena adhesión a las superficies metálicas, óptima transparencia y gran solubilidad en una serie de disolventes corrientes.

407943 = 4 =



tes. Estas propiedades sitúan dichos polímeros en el campo de los filmógenos para barnices, en particular para pinturas resistentes de los ácidos.

5. Los polímeros de este invento, y en particular los de peso molecular muy alto (viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C, no inferior a 1,5 dl/g), manifiestan también características mecánicas elevadas, especialmente en lo que atañe a la resistencia a la tracción. Además, se los puede moldear fácilmente en prensa
10. caliente o por calandrado, con lo que se forman películas o placas transparentes, no quebradizas y de excelente resistencia mecánica,

- Otras características de estos polímeros son la fácil inflamabilidad y la rapidez de combustión, que los vuelve interesantes como explosivos de
15. combustión lenta o como mechas.

- Los polímeros de esta clase, cuando su peso molecular es menos alto (viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C, alrededor de 0,1 - 0,5 dl/g), son generalmente
20. materiales oleosos, cerosos o semisólidos. Se los puede usar con facilidad para rellenar moldes o cavidades y son por tanto explosivos plásticos.

- Aunque es posible obtener cloro-nitro-polialcámeros cuyas macromoléculas estén constituidas esencialmente por una o más unidades de la fórmula I y/o II en las que n sea un número entero cualquiera, se prefieren los cloro-nitro-polialcámeros en los que n tiene el significado que se le ha atribuido antes. Cloro-nitro-polialcámeros particularmente preferidos son aque-
- 25.

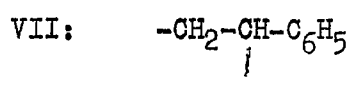
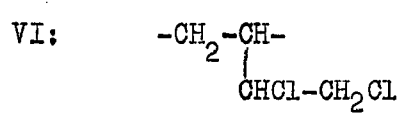
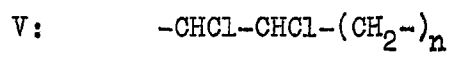
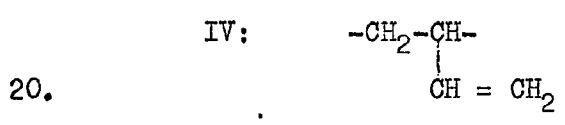
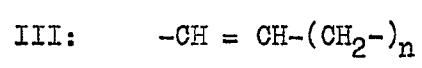
407943



llos en los que n = 2, 3, 6 ó 10, ya sea solos, ya sea en mezcla con los otros.

5. Disolventes particularmente aptos para disolver los polímeros de este invento en concentración elevada son, por ejemplo, el cloruro de metileno, el nitrobenzeno, el acrilonitrilo, el acetonitrilo, el nitrometano, la metil-n.hexil-cetona, el tetrahydrofurano, la acetona, el dioxano, la dimetilformamida y la ciclohexanona.

10. Los polímeros de este invento cuyas macromoléculas están constituidas esencialmente por una o más unidades según la fórmula I y/o II pueden contener también pequeñas cantidades de otras unidades derivadas de la inconclusión de la reacción formadora o de reacciones secundarias. Las más representativas de estas unidades son las de las fórmulas:



25. Las insaturaciones olefínicas de las estructuras III y IV pueden utilizarse para vulcanizar los polímeros o introducir otros grupos, como, por ejemplo, los des-

407943 = 6 =



critos en las dos solicitudes de patentes (nº 395.970 depositada en España el 14 de Octubre de 1971 y patente Italiana nº 918.366) de los solicitantes que han sido mencionadas antes.

5. En la tabla que sigue se expone una serie de propiedades de dos ejemplos típicos de polímeros altos conformes a este invento

Propiedades	Unidad de medida	Estructura de las unidades predominantes	
		$\begin{array}{c} \text{-CH-CH-(CH}_2\text{-)} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH-(CH}_2\text{-)}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$
Contenido de cloro	% en peso	25.5	22.8
Índice de yodo	-	< 0.5	< 0.5
Viscosidad intrínseca en ciclohexanona a 30°C	dl/g	2.5	1.7
Temperatura de transición a vidrio	°C	56	31
Densidad a 30°C	g/cm ³	1.44	1.38
Absorción de agua (norma ASTM D 570/63)	%	< 0.1	< 0.1
Transparencia (norma ASTM D 1003/61)	%	91.5	92.5
Difusión (norma ASTM D 1003/61)	%	1.3	0.8
Transparencia a 4500 Å	%	92	90.5
Módulo flexional sobre lámina	kg/cm ²	41,000	-
Resistencia a la tracción	"	630	-
Velocidad de combustión	in/seg.	0.25	0.30
Límite de estabilidad térmica en corriente de aire (pérdida de peso: 10 %)	°C	160	155

407943 = 7 =



- Es sorprendente no sólo la existencia de los polímeros solubles de este invento, sino también el procedimiento para prepararlos. Como materiales de partida se emplean polímeros constituidos esencialmente por una
5. o más unidades iterativas de las formulas II, IV o VII expuestas antes. Soluciones de estos polímeros en disolventes orgánicos (de preferencia, en cloruro de metileno) se hacen reaccionar, con agitación intensa, con ácido nítrico e hipoclorito de butilo terciario.
10. Es necesario emplear ácido nítrico acuoso de concentración no superior al 85%. Si se usa ácido nítrico de concentración más alta (como, por ejemplo, ácido nítrico anhidro) para evitar la formación de emulsiones resultantes de la mixturación del cloruro de
15. metileno con el agua del ácido nítrico, se producen reacciones indeseadas, como, por ejemplo, oxidación de la cadena polimérica y degradación consiguiente a productos alquitranados de naturaleza indefinida. En cambio, actuando con ácido nítrico acuoso al 65%, por ejemplo,
20. no se produce prácticamente más que la reacción deseada, o sea la formación de cloro-nitroésteres de polialcámeros. Esto resulta tanto más sorprendente si se considera que, contrariamente a cuanto se había descrito en las dos solicitudes de patente mencionadas antes a favor de los mismos solicitantes, no se actúa en fase
25. puramente orgánica, sino en una emulsión de cloruro de metileno y agua (esta última procedente del ácido nítrico), y que, en consecuencia, tanto el polímero de partida como el hipoclorito de butilo terciario están

407943 = 8 =

25 OCT. 

contenidos en la fase orgánica, mientras el ácido nítrico se halla esencialmente en la fase acuosa.

5. A pesar de esto, la reacción puede efectuarse hasta saturación prácticamente completa de los enlaces dobles actuando a temperaturas comprendidas entre -50 y $+50^{\circ}\text{C}$ (preferentemente, entre -30 y $+35^{\circ}\text{C}$) y con tiempos de reacción que varían, según la temperatura, entre 2 y 24 horas (preferentemente, 2 a 10 horas), con cantidades de hipoclorito de butilo terciario comprendidas entre 1 y 1,5 moles (preferentemente, entre 1 y 1,3 moles) por mol de enlaces dobles del polímero y con
10. cantidades de ácido nítrico comprendidas entre 1 y 1,5 moles (preferentemente, entre 1 y 1,25 moles) por mol de enlaces dobles del polímero.

15. Para la obtención de dichos polímeros no se necesita el empleo de ningún catalizador particular.

- Las soluciones del polímero de partida en cloruro de metileno tienen generalmente concentraciones comprendidas entre 0,2 y 20% (de preferencia, entre 1 y 10 %) respecto al cloruro de metileno (u otro disolvente). En caso de emplearse polímeros de partida oleosos, de peso molecular relativamente bajo (viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C : alrededor de 0,1 a 0,5 dl/g), pueden emplearse concentraciones todavía
20. más altas.
- 25.

Como la reacción de cloro-nitroesterificación es muy exotérmica, se necesita enfriar intensamente la mezcla reaccional, sobre todo en el caso de concentraciones altas de polímero.

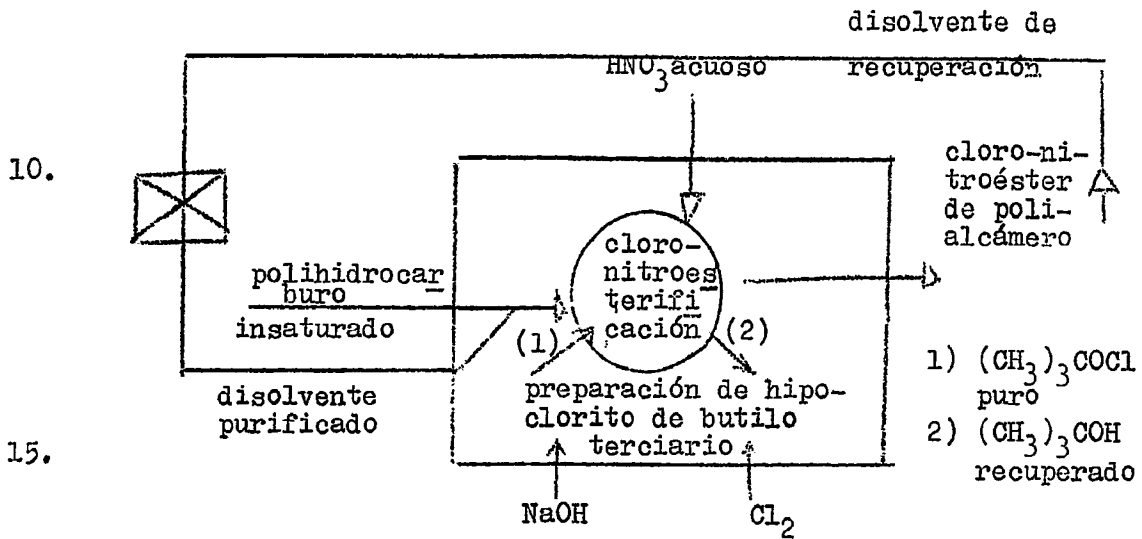
407943

= 9 =



Con el fin de acelerar y controlar mejor la reacción de cloro-nitroesterificación, es necesario agitar intensamente la mezcla reaccional o hacerla circular rápidamente.

5. El esquema de reacción en continuo del proceso es el siguiente:



10. Este esquema demuestra que del hipoclorito de butilo terciario puesto en reacción se regenera esencialmente alcohol butílico terciario, el cual se utiliza para la preparación de nuevo hipoclorito de butilo terciario.

15. También se recicla fundamentalmente el disolvente. Se consumen así las materias siguientes: polímero de partida, ácido nítrico, sosa cáustica y cloro; los productos son polímero cloro-nitroesterificado y cloruro sódico.

Los polímeros usados como polímeros de par-

407943

= 10 =

2500



- tida son aquellos cuyas unidades monoméricas corresponden a las fórmulas III y/o IV o VII. En el caso de III, se prefieren aquellos en los que n es uno o más números enteros elegidos entre 2, 3, 6 y 10. Ejemplos
5. de estos polímeros son el polibutadieno cuyas unidades monoméricas tienen predominantemente estructura 1,4-cis o 1,4-trans o 1,2 o de tipo mixto, el polipentenámero, el polioctenámero y el polidodecenámero que tienen enlaces dobles predominantemente del tipo cis o trans
10. o mixto, y el copolímero de butadieno-estireno. Dichos polímeros pueden ser de peso molecular alto o también de peso molecular bajo.

- Aunque es posible transformar todos los enlaces dobles de acuerdo con cuanto se ha explicado
15. antes, puede procederse también con un defecto de ácido nítrico y de hipoclorito butílico terciario, lo que da polímeros que contienen, además de las unidades especificadas en la fórmula I o II, cierta cantidad también de enlaces dobles.

20. La viscosidad intrínseca de los cloro-nitroésteres de los polialcámeros es siempre alta, con tal de que se actúe en las condiciones que se han indicado antes. Esto demuestra que el polímero no experimenta degradación del peso molecular, o solo la experimenta
25. muy limitadamente, durante la cloro-nitroesterificación.

Después de la cloro-nitroesterificación, los polímeros se separan generalmente de la mezcla reaccional por coagulación con precipitantes, como el metanol. Se presentan en forma de polvos blancos o ama-

407943 = 11 =



rillentos.

Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar este invento industrial, sin constituir no obstante limitación de él.

5. EJEMPLO 1

Se disuelven en 3 litros de cloruro de metileno 30 g de 1,4-cis-polibutadieno comercial que contiene 92,4 % de enlaces dobles cis, 4% de enlaces dobles trans y 3,6 % de unidades butadiénicas y que presenta una viscosidad intrínseca en ciclohexanona, a 30°C, de 2,20 dl/g.

Con agitación y a la temperatura del ambiente, se añaden 50 cc de ácido nítrico al 65 %.

15. Por medio de un embudo goteador, se instalan en 15 minutos 75 cc de hipoclorito de butilo terciario.

Durante la reacción, la temperatura sube hasta 35°C.

20. Se deja reaccionar todo durante 4 horas, en agitación, y se coagula en metanol el producto de la reacción.

Se obtienen 76 g de un polímero blanco pulverulento, de las características siguientes:

- 25.
- viscosidad intrínseca en ciclohexanona, a 30°C, 2,50 dl/g
 - temperatura de transición a vidrio 56° C
 - densidad a 30°C 1,44 g/cm³
 - índice de yodo < 0,1

Este polímero es soluble en los disolven-

407943 = 12 =



tes clorados y en disolventes polares como la acetona o el acetonitrilo.

No existen insaturaciones.

Contenido de cloro = 25,5 %.

5. EJEMPLO 2

Se disuelven en 250 cc de cloruro de metileno 2,5 g del mismo polibutadieno del Ejemplo 1.

10. A la temperatura del ambiente y con agitación, se mezclan 35 cc de ácido nítrico al 80% y, por medio de un embudo goteador, 10 cc de hipoclorito de butilo terciario.

Se deja reaccionar todo ello por 4 horas y luego se coagula en metanol.

15. Se obtienen así 6,0 g de polímero en forma de un polvo blanco.

Este polímero es soluble en los disolventes clorados (por ejemplo, cloruro de metileno) y en los disolventes polares (por ejemplo, acetona) y muestra las características siguientes:

20. - contenido de cloro 25,3 %
- índice de yodo < 0,5
- viscosidad intrínseca, medida en ciclohexanona a 30°C 2,13.

EJEMPLO 3

25. Se disuelven en 2 litros de cloruro de metileno 20 g de polipentenámero trans (que contiene 20 % de enlaces dobles cis y 80 % de enlaces dobles trans y que presenta una viscosidad de 1,89 dl/g en tolueno a 30°C).

1407943

= 13 =



A la temperatura del ambiente y con agitación, se mezclan 30 cc de ácido nítrico al 65 % y, por medio de un embudo goteador, 45 cc de hipoclorito de butilo terciario en 15 minutos.

5. Se deja reaccionar todo ello durante 4 horas, en agitación, y luego se coagula en metanol.

Se obtienen así 43 g de un polímero blanco pulverulento, de las características siguientes:

- | | | |
|-----|--|---------|
| | - temperatura de transición a vidrio | 31°C |
| 10. | - densidad a 30°C | 1,38 |
| | - viscosidad intrínseca en ciclohexanona | |
| | a 30°C | 1,68 |
| | - insaturaciones | ninguna |
| | - contenido de cloro | 22,7 % |

15. EJEMPLO 4

Se disuelven en 2 litros de cloruro de metileno 30 g de polidodecenámero que contiene 85 % de enlaces dobles trans y 15 % de enlaces dobles cis y que presenta una viscosidad intrínseca de 1,8 dl/g en ciclohexanona a 30°C.

20.

Con agitación y a la temperatura del ambiente, se añaden 20 cc de ácido nítrico al 65%. A continuación se instilan por un embudo goteador, en 10 minutos, 25 cc de hipoclorito de butilo terciario. Durante la reacción, la temperatura sube hasta 35°C.

25.

Después de 6 horas de agitación intensa, se aísla el polímero por coagulación en metanol. Se obtienen así 44 g de un polímero blanco pulverulento, de las características siguientes:

407943

= 14 =



- viscosidad intrínseca en ciclohexanona a 30°C 1,95 dl/g
- temperatura de transición a vidrio +2° C

Este polímero es soluble en disolventes tales como el cloruro de metileno y el acetonitrilo.

5. EJEMPLO 5 (Ejemplo de aplicación)

- Cuatro láminas de acero común, de 0,5 mm de espesor, se recubren a la mitad por ambos lados con una película de 50 micras de espesor del cloro-nitroéster de polibutámero descrito en el Ejemplo 1. Esta película se aplica por sumersión repetida de una mitad de las láminas en una solución del polímero al 10% en acetona y evaporación consecutiva del disolvente. Después de secar las películas, las cuatro láminas así tratadas se sumergen por completo en los reactivos químicos siguientes:
- 10.
- 15.

- 1) sosa cáustica acuosa al 5%
- 2) ácido clorhídrico acuoso al 5% .
- 3) ácido nítrico acuoso al 5%
- 4) ácido acético acuoso al 5 %.

20. Después de 48 horas de sumersión, se lavan las láminas con agua. Las cuatro láminas presentan todas corrosiones profundas en las partes no recubiertas, mientras que las partes cubiertas con la película de polímero están todavía perfectamente especulares.

25. Después del tratamiento, se desprenden las películas de las láminas. Todas las películas resultan todavía perfectamente solubles en los disolventes mencionados antes como disolventes de los polímeros de este invento.

= . =

407943



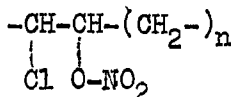
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 30.314 A/71 del 26 de Octubre de 1971.

5.

1. Procedimiento para preparar polialcámeros substituidos de peso molecular alto, constituidos esencialmente por una o más unidades iterativas, iguales o diferentes, de la fórmula

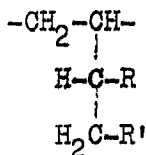
10.



en la que

n es un número entero por valor de 2 a 10, y/o de la fórmula

15.

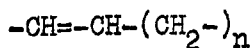


en la que

R y R' son Cl o -O-NO₂ y R es siempre diferente de R',

20.

caracterizado por hacerse reaccionar un homopolímero cuyas macromoléculas estén constituidas esencialmente por una o más unidades iterativas.

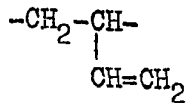


407943

= 16 =

407943

y/o



5. en solución en un disolvente orgánico, con hipoclorito de butilo terciario y con ácido nítrico acuoso en concentración no superior al 85%.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse a temperaturas comprendidas entre -50°C y $+50^{\circ}\text{C}$, y preferentemente entre -30°C y $+35^{\circ}\text{C}$.
15. 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por actuarse con cantidades de hipoclorito de butilo terciario comprendidas entre 1 y 1,5 moles, y preferentemente entre 1 y 1,3 moles, por mol de enlaces dobles del polímero de partida.
20. 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado por actuarse con cantidades de ácido nítrico comprendidas entre 1 y 1,5 moles, y preferentemente entre 1 y 1,25 moles, por mol de enlaces dobles del polímero de partida.
5. Procedimiento para preparar polialcámeros substituidos de peso molecular alto.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

407943

= 17 =

407943



Madrid, a 25 de Octubre de 1972

MONTECATINI EDISON S.p.A.

p.a. p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO