

CASE B. 1718

| |
|------------------------|
| Int. Cl.: <i>CO 8F</i> |
| |
| |

F. C. 29-4-75

415700

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION ANIONICA DE PIRROLIDONA", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A. residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la polimerización aniónica de pirrolidona en presencia de sistemas catalíticos que contienen como "activador" una olefina fluorada o clorofluorada.

5. Por la literatura de patentes, relativa a la polimerización aniónica de pirrolidona en presencia de catalizadores constituidos por pirrolidonato alcalino, se conocen numerosos tipos de "activadores" tales como, por ejemplo, acilactamas, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos, isocianatos, amidas insubstituidas, amidas N-substituidas, N-cianolactamas, derivados de urea, dióxido de carbono, derivados tritílicos, alusilanos.
- 10.

415700



Entre los activadores del arte anterior tan solo unos pocos, como el CO_2 , derivados tritílicos, permiten obtener polímero con elevados rendimientos, cuyo peso molecular sea apropiado para transformar los polímeros

5. de pirrolidona en fibras valiosas.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que también la adición de olefinas fluoradas o clorofluoradas a los catalizadores conocidos utilizados para la polimerización aniónica permite obtener polímeros

10. de pirrolidona dotados de las características antes expuestas.

Las olefinas fluoradas o clorofluoradas, utilizables según el procedimiento del presente invento, son del tipo:

15. $\text{CF}_2 = \text{CFX}$

donde

X representa F, Cl, CF_3 , CF_2Cl , CFCl_2 , CCl_3 .

Para llevar a cabo el procedimiento del presente invento se prefieren, entre las olefinas fluoradas, el

20. tetrafluoroetileno y el hexafluoropropileno, mientras

que el clorotrifluoroetileno se prefiere entre las olefinas clorofluoradas.

Las olefinas fluoradas o clorofluoradas son activas en los sistemas catalíticos constituidos por

25. pirrolidonatos de metal alcalino, así como por pirrolidonatos de amonio cuaternario.

Además se ha descubierto, y esto constituye un objeto ulterior del presente invento, que la actividad

415700



- de las fluoro- y cloro-fluoro-olefinas aumenta considerablemente si se utilizan en mezcla con un activador conocido. El coactivador puede ser, por ejemplo, dióxido de carbono, alosilanos como el trimetilclorosilano, haluros metálicos, como el SnCl_4 , isocianatos, por ejemplo fenilisocianato.
- 5.

- La polipirrolidona así formada muestra valores de viscosidad relativa y de estabilidad térmica deducidos de los valores de T.G.A. (Thermo Gravimetric Analysis) o de las mediciones de la pérdida de viscosidad en el estado fundido, o a partir de pruebas de hilatura, que son siempre comparables y en ciertas ocasiones superiores a los de la polipirrolidona obtenida polimerizando el monómero según el mejor arte anterior.
- 10.

- La cantidad de olefina fluorada o cloro-fluorada, que se utiliza generalmente según el presente invento, está comprendida entre 0,01% y 1% molar, pero de preferencia entre 0,05 y 0,8% molar con respecto al monómero.
- 15.

- El coactivador, siempre que esté presente en adición a la olefina fluorada o cloro-fluorada, está comprendido en cantidades que oscilan entre 0,01% y 5% molar con respecto al monómero.
- 20.

- La polimerización de la pirrolidona según el presente invento se efectúa a una temperatura comprendida, por lo general, entre -10°C y $+70^{\circ}\text{C}$, pero de preferencia comprendida entre 20°C y 60°C . La polimerización puede llevarse a cabo en masa o en suspensión.
- 25.

En el caso de una polimerización en masa el polímero obtenido se moltura muchas veces con agua, por ejemplo en un molino Waring-Blendor, se lava opcionalmente

415700



con acetona y se seca para calcular el rendimiento así como la viscosidad relativa.

En el caso de una polimerización en suspensión se hace polimerizar el monómero mientras está disperso en una sustancia no disolvente. Las sustancias no disolventes incluyen éter de petróleo, gasolina, keroseno, pentano, hexano, octano, isooctano, ciclohexano, ciclohexeno, octeno, penteno y otros hidrocarburos saturados e insaturados.

10. Por lo general se adiciona a la suspensión un surfactante elegido de los aniónicos, no iónicos o catiónicos para mejorar su estabilidad.

El grado de subdivisión del polímero resultante puede regularse variando la relación entre la sustancia no disolvente y la pirrolidona. La relación sustancia no disolvente/pirrolidona está comprendida, por lo general, entre 0,5 y 5 por volumen, de preferencia entre 1 y 3.

Asimismo es posible llevar a cabo la polimerización en la solución del monómero. Los disolventes preferidos para el monómero son el dioxano, benceno, tetrahidrofurano, dimetilformamida.

Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines ilustrativos y no suponen limitación del alcance del invento.

25. En estos ejemplos, mientras no se indique de otro modo, la concentración de los componentes del sistema catalítico se expresa en moles y se refiere a 100 moles de pirrolidona.

415700

8 JUN 1970



EJEMPLO 1

- Se instilan 4 g de cloruro de benciltrimetilamonio, en 10 cc de H_2O , sobre Amberlite IRA-400 (una resina cambiadora de iones de Rohm & Haas), activado con una solución de KOH. El hidróxido de benciltrimetilamonio así obtenido (0,13 g/cc) se adiciona en solución acuosa a 31 g de pirrolidona de modo que la sal de pirrolidonato subsiguientemente formada se encuentre en una concentración molar del 3% con respecto al monómero.
5. La salificación se efectúa separando el agua mediante destilación azeotrópica con 800 cc de xileno a 45°C y bajo una presión residual de 20 mm de Hg y calentando la mezcla durante 2 horas a 60°C y 0,01 mm de Hg.
10. En el recipiente que contiene la pirrolidona y el pirrolidonato al 3% molar se adicionan 0,62 g de C_2F_4 (139 cc bajo condiciones normales) correspondiente al 1,7 % molar con respecto al monómero.
15. La adición se efectúa por medio de un dispositivo dosificador de gas y un tubo capilar sumergido en la masa reaccional, con una salida de gas de 9 minutos.
20. Al cabo de 22 horas a la temperatura ambiente, el polímero así obtenido se moltura repetidamente con agua en un molino Waring-Blendor, se lava con acetona y por último se seca.
25. El rendimiento de polímero es del 49%. La viscosidad relativa es de 4,9 (para una solución de polímero al 1% en m-cresol, a 25°C).

EJEMPLO 2

415700

8 JUN 1958



En las pruebas llevadas a cabo a la temperatura ambiente y que se exponen en la tabla que sigue se evidencia la actividad de las olefinas fluoradas y cloro-fluoradas de este invento en presencia de pirrolidonatos alcalinos obtenidos a partir de hidróxido potásico o de una base de amoníaco cuaternaria, según la modalidad descrita en el ejemplo 1.

5.

Tabla 1

| Prueba | KOH | Base amoniacal cuaternaria | C ₂ F ₄ | C ₂ F ₃ Cl | C ₃ F ₆ | Monómero | Duración de la polimerización (h) | Rendimiento (%) | Viscosidad relativa η_r (g) |
|--------|-----|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------|-----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| (a) | - | 1.7 | 0.84 | - | - | 100 | 20 | 17 | 5.3 |
| (b) | - | 3.0 | 0.6 | - | - | 100 | 22 | 27 | 5.4 |
| (c) | 10 | - | - | 0.3 | - | 100 | 7 | 26 | 3.7 |
| (d) | 10 | - | - | - | 0.4 | 100 | 7 | 26 | 3.3 |

(g) para solución polimérica al 1% en m-cresol, a 25°C.

15.

EJEMPLO 3

Se mezclan, en un matraz 40 g de pirrolidona con 2,7- g de KOH al 85% (8,6% molar con respecto al monómero).

20.

Luego se efectúa la salificación destilando el agua a 115°C bajo un vacío de 4-5 mm de Hg, durante un período de 15 a 30 minutos. Después del enfriamiento se adicionan simultáneamente 0,83 g de CO₂ gaseoso (4% molar) y 0,29 g de C₂F₄ gaseoso (0,62% molar).

La adición de los gases requiere 3 minutos y

415700

8 JUN. 1973



50 segundos.

5. A continuación se mantiene la masa de polimerización en un baño termostático a 55°C durante 21 horas y 30 minutos. Después de moler el polímero, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, el rendimiento es del 50%. La viscosidad relativa es de 9,1 (para una solución polimérica al 0,5% en m-cresol, a 20°C).

EJEMPLOS 4 a 10

10. En un matraz de 500 cc, equipado con agitador, se introducen 255 g (3 moles) de pirrolidona y KOH al 85%.

15. Los dos reactivos salifican a 110-115°C bajo un vacío de 3-5 mm de Hg y se separa el agua por destilación. El tiempo requerido para la salificación depende de la cantidad de KOH introducido. Al cabo de esta operación se restablece la presión en el matraz con nitrógeno puro y luego se hace burbujear una cantidad establecida de tetrafluoroetileno en el medio de polimerización bajo agitación vigorosa. La insuflación del gas termina después de un período de tiempo que oscila entre 1 m y 30 m. Los resultados se exponen en la tabla siguiente.

Tabla 2.

| Ejemplo No | KOH | C ₂ F ₄ | Monómero | Duración de la polimerización (h) | Rendimiento % | M_r (±) |
|------------|-----|-------------------------------|----------|-----------------------------------|---------------|-----------|
| 4 | 3 | 0,0075 | 100 | 21 | 13 | 2.9 |
| 5 | 3 | 0.3 | 100 | 65 | 74 | 2.6 |
| 6 | 3 | 0.3 | 100 | 8 | 30 | 2.2 |
| 7 | 3 | 0.3 | 100 | 23 | 45 | 3.8 |
| 8 | 6 | 0.23 | 100 | 18 | 37 | 2.3 |
| 9 | 1.5 | 0.3 | 100 | 18 | 24 | 2.5 |
| 10 | 3 | 0.8 | 100 | 20 | 55 | 2.3 |

(±) medida en una solución polimérica al 0,5% en H₂SO₄ al 96%, a 20°C.



Los ejemplos evidencian que la velocidad de polimerización de la pirrolidona en presencia de tetrafluoroetileno es lo bastante elevada, si bien ésta depende de la cantidad de gas introducido.

5. Además, los ejemplos expuestos evidencian que el polímero se obtiene con elevados rendimientos y elevado peso molecular utilizando cantidades relativamente reducidas de los componentes del sistema catalítico.

10. El polímero obtenido en el ejemplo 7 se seca a 120°C, bajo vacío, durante 4 horas y luego se hila con una temperatura de la hilera de 270°C y tiempos de permanencia comprendidos entre 1 m 25 s y 2 m 3 s.

15. Con tiempos de permanencia superiores a 2 m 30 s se rompen los filamentos debido a la degradación del polímero.

EJEMPLO 11

20. En este ejemplo la salificación se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 3, pero con 150 g de pirrolidona y 10,2 g (8,6% molar) de KOH. Las cantidades respectivas de CO₂ gaseoso y C₂F₄ gaseoso son del 4% y 0,48%. El C₂F₄ se adiciona después de añadir dióxido de carbono.

25. El rendimiento de polímero, después de 21 horas a 55°C, resulta ser del 50%. La viscosidad relativa es de 8,9 (para una solución polimérica al 0,5% en m-cresol, a 20°C).

EJEMPLOS 12-16 Bis

Esta serie de ejemplos evidencia, asimismo, la actividad del tetrafluoroetileno en el caso en que

415700 - 8 JUN



5. el sistema catalítico esté constituido por KOH, CO₂ y C₂F₄, siendo inferior al 4% molar la cantidad de CO₂ utilizada; la conversión y la viscosidad no sufren alteración apreciable con respecto a los valores expuestos en los ejemplos precedentes.

Estas pruebas se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 50° y 55° C.

Tabla 3

| Ejemplo nº | KOH | CO ₂ | C ₂ F ₄ | Monómero | Duración de la polimerización | Rendimiento | Viscosidad relativa η_r (°) |
|------------|-----|-----------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|-------------|----------------------------------|
| 12 | 10 | 2 | 0.2 | 100 | 14h 30m | 45 | 7 |
| 13 | 10 | 2 | 0.1 | 100 | 4h | 16 | 3.9 |
| 14 | 10 | 2 | 0.1 | 100 | 7h 30m | 26 | 6.1 |
| 15 | 10 | 2 | 0.1 | 100 | 14h 30m | 45 | 8.6 |
| 16 | 10 | 1 | 0.1 | 100 | 14h 30m | 43 | 6.8 |
| 16 bis | 10 | 1.2 | 0.05 | 100 | 15h | 41 | 15.2 |

(°) medida en una solución polimérica al 0,5% en m-cresol, a 20° C.

20. EJEMPLO 17

En este ejemplo la salificación de la pirrolidona se efectúa según el procedimiento descrito en el ejemplo 3, pero con 3,1 g de KOH al 85% (10% molar con respecto al monómero).

25. En la masa constituida por pirrolidona y pirrolidonato potásico se inyecta una cantidad de CO₂ correspondiente al 1% molar (0,206 g).

415700



Después de 20 horas a 55°C, el rendimiento de polímero es de 0,15%. La viscosidad relativa es de 2,6 (en una solución polimérica al 0,5% en m-cresol, a 20°C).

5.

Este ejemplo evidencia claramente la importancia de la presencia de C₂F₄ en el sistema catalítico. Este efecto resulta tanto más evidente si los resultados de este ejemplo se comparan con los obtenidos en los ejemplos 16 y 16 bis.

10.

EJEMPLO 18-22

Los ejemplos expuestos en la Tabla 4 que sigue evidencian el efecto del hexafluoropropileno (CF₃-CF=CF₂) en la polimerización de la pirrolidona en presencia de catalizadores a base de pirrolidonato potásico y CO₂.

15.

Tabla 4

| Ejemplo No | KOH | CO ₂ | C ₃ F ₆ | Monómero | Duración de la polimerización | Rendimiento | Viscosidad relativa η_r (°) |
|------------|-----|-----------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|-------------|----------------------------------|
| 18 | 10 | 4 | - | 100 | 7h 30m | 11.5 | 5.9 |
| 19 | 10 | 4 | 0.4 | 100 | 7h 30m | 62 | 2.8 |
| 20 | 10 | 4 | 0.4 | 100 | 15h | 65 | 3.3 |
| 21 | 10 | 4 | 0.1 | 100 | 15h 30m | 50 | 5.6 |
| 22 | 10 | 2 | 0.2 | 100 | 7h 30m | 59 | 3 |

(°) medida en una solución polimérica al 0,5% en m-cresol, a una temperatura de 20°C

25.

EJEMPLOS 23-27

Los ejemplos que se exponen en la tabla 5 ilus-

415700



tran el efecto del clorotrifluoroetileno (C_2F_3Cl) en la polimerización de la pirrolidona, en presencia de un pirrolidonato alcalino y CO_2 .

Tabla 5

| Ejem- plo No | KOH | CO_2 | C_2F_3Cl | Monómero | Duración de la po- limeriza- ción (h) | Rendimien- to en % | Viscosidad relativa η_r ($^\circ$) |
|--------------------|-----|--------|------------|----------|--|-----------------------|---|
| 23 | 10 | 4 | 0.2 | 100 | 7 | 43 | 4.9 |
| 24 | 10 | 4 | 0.2 | 100 | 15 | 60 | 4.4 |
| 25 | 10 | 2 | 0.2 | 100 | 15 | 52 | 3.3 |
| 26 | 10 | 1 | 0.3 | 100 | 15 | 58 | 3.6 |
| 27 | 10 | 4 | - | | 7 | 11.5 | 5.9 |

($^\circ$) medido en una solución polimérica al 0,5% en m-cresol, a una temperatura de 20°C.

EJEMPLOS 28-32

15. En un matraz de 500 cc, equipado con agitador, se introducen 255 g (3 moles) de pirrolidona y 6,0 g (0,09 mol) de KOH al 85%.

20. Con calentamiento a 110-115 $^\circ$ y 1,5-3 mm de Hg destila el agua debido a la reacción de salificación de los reactivos. Bajo las condiciones descritas el tiempo requerido para la salificación es de unos 10 minutos. Luego se enfría el matraz y se restablece la presión en el matraz con nitrógeno anhidro y exento de oxígeno. Cuando la temperatura desciende a 30 $^\circ$ C se inyecta en el matraz, al tiempo que se agita, la cantidad establecida de trimetilclorosilano (TCS) y luego, bajo agitación, se inyecta el volumen establecido de C_2F_4 . La operación

415700



requiere de 4 m 30 s a 8 m según la cantidad que se utilice de olefina fluorada.

Al término de la adición de tetrafluoroetileno aumenta rápidamente la viscosidad de la masa de polimerización haciendo imposible que pueda agitarse de nuevo.

Luego se lava el matraz con nitrógeno y se introduce en un horno a 50°C.

Los resultados de las pruebas se exponen en la tabla 6 que sigue

10.

Tabla 6

| Ejemplo | KOH | C ₂ F ₄ | TCS | Monómero | Duración de la polimerización (h) | Rendimiento % | Viscosidad relativa η_r (x) |
|---------|-----|-------------------------------|-------|----------|-----------------------------------|---------------|----------------------------------|
| 28 | 2.7 | - | 0.1 | 100 | 24 | 25 | 4.8 |
| 29 | 3.0 | 0.23 | 0.1 | 100 | 24 | 57 | 4.1 |
| 30 | 3.0 | 0.1 | 0.1 | 100 | 24 | 42 | 4.7 |
| 31 | 3.0 | 0.1 | 0.005 | 100 | 24 | 32 | 3.6 |
| 32 | 3.0 | 0.23 | 0.05 | 100 | 24 | 45 | 4.9 |

(*) medida en solución polimérica al 0,5% en H₂SO₄ al 96%, a 20°C.

En los ejemplos 28 a 32 puede invertirse el orden de adición del C₂F₄ y del TCS sin que se alteren los resultados.

El polímero obtenido en el ejemplo 29 se seca a 120°C bajo vacío, durante 4 horas, y luego se hila con una temperatura de la hilera de 270°C y un tiempo de permanencia comprendido entre 1 m 40 s a 1 m 50 s.

EJEMPLOS 33-36

Estos ejemplos evidencian de nuevo el efecto

415700

8 JUN



del tetrafluroetileno en la velocidad de polimerización.

El catalizador está constituido por pirrolidonato potásico y SnCl_4 como coactivador.

5. Las modalidades operativas para estas pruebas son idénticas a las descritas en los ejemplos precedentes, en particular por lo que respecta a la formación del pirrolidonato potásico a partir de KOH y pirrolidona.

10. El orden de la adición de C_2F_4 y SnCl_4 , bajo agitación y a 30°C , puede invertirse sin que se alteren los resultados.

El tiempo requerido para la insuflación de C_2F_4 en la masa reaccional es de 2-5 minutos, según el volumen utilizado de C_2F_4 .

15. En todos los ejemplos la polimerización se efectúa a 50°C .

Los resultados de estas pruebas se exponen en la tabla 7 que sigue

Tabla 7

| Ejemplo No | KOH | C_2F_4 | SnCl_4 | Monómero | Duración de la po- limerización h | Rendimien- to % | Viscosidad relativa r ($^\circ$) |
|---------------|-----|------------------------|-----------------|----------|--|--------------------|--|
| 33 | 3 | - | 0.3 | 100 | 71 | 31 | 4.7 |
| 34 | 3 | 0.1 | 0.3 | 100 | 23 | 31 | 3.8 |
| 35 | 3 | 0.3 | 0.3 | 100 | 19 | 68 | 4.0 |
| 36 | 3 | 0.6 | 0.3 | 100 | 22 | 73 | 3.6 |

($^\circ$) medida en una solución polimérica al 0,5% en H_2SO_4 al 86%, a 20°C

EJEMPLO 37

415700

8 JUN 1970



5. Después de la salificación de KOH y pirrolidona, como se describe en los ejemplos 28-32, se adiciona, con agitación, la solución conteniendo pirrolidona y pirrolidonato potásico, con 0,031 g de fenilisocianato (correspondiente a 0,086 moles con respecto al monómero).

Luego se hace burbujear en la solución, durante unos 5 minutos, 217 cc (medido a 21°C y 1 atmósfera) de C₂F₄ gaseoso (correspondiente a 0,3% mol con respecto al monómero).

10. Al cabo de 17 h 30 m a 55°C el rendimiento de polímero es del 48%; la viscosidad relativa del polímero es de 3,8.

EJEMPLO 38

15. Este ejemplo evidencia que la estabilidad térmica de la polipirrolidona (A) (expresada según un análisis termogravimétrico), obtenida según este invento con un catalizador a base de pirrolidonato alcalino, CO₂ y olefinas fluoradas, es superior a la estabilidad térmica de los polímeros (B) obtenidos con el mismo catalizador pero en la ausencia de la olefina.

20. En la tabla que sigue se expone la estabilidad térmica según los valores del tiempo necesario para lograr descomposiciones del 10% (t₁₀) y del 50% (t₅₀), a 275°C.

25.

| Muestra | Viscosidad | relativa | t ₁₀ | t ₅₀ |
|---------|------------|--|-----------------|--|
| A | 9.1 | 0 ^h 9 ^m 30 ^s | | 0 ^h 49 ^m |
| B | 5.8 | 0 ^h 9 ^m | | 0 ^h 49 ^m 30 ^s |
| A | 9.1 | 0 ^h 10 ^m 30 ^s | | 0 ^h 37 ^m |
| A | 6.8 | 0 ^h 10 ^m 30 ^s | | 0 ^h 68 ^m |

415700

8



EJEMPLO 39

5. Este ejemplo evidencia la estabilidad térmica en el estado fundido de muestras de polipirrolidona (A) preparadas según este invento y de muestras (B) obtenidas con el mismo sistema catalítico pero sin la presencia del compuesto fluorado.

10. Estas pruebas se efectúan por medio de un aparato Melt-Flow-Index a una temperatura de 275°C, estando sometido el polímero a un peso de 1260 g.

15. La estabilidad se expresa como el "intervalo de tiempo" que transcurre entre el momento en que el polímero fundido empieza a salir por la tobera del eyector del aparato en forma de tallarinas y el momento en que el polímero térmicamente degradado sale por la tobera en forma de gotas.

20.

| Muestra | Viscosidad relativa η_r | Estabilidad |
|---------|---------------------------------|-------------|
| A | 5.2 | 0h 3m |
| A | 8.6 | 0h 2m 20s |
| A | 9.1 | 0h 3m 45s |
| B | 6.5 | 0h 3m |
| B | 5.4 | 0h 2m |

25.



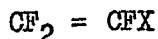
415700



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 25463 A/72 del .9.6.72,

5. 1. Un procedimiento para la polimerización aniónica de pirrolidona en presencia de un catalizador constituido por pirrolidonato de metal alcalino o de amonio cuaternario, caracterizado porque se le adiciona al catalizador, en calidad de activador, una olefina fluorada o clorofluorada del tipo
- 10.



en la que

X es F, Cl, CF_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$, CCl_3 .

15. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona un activador del tipo conocido al sistema catalítico que comprende la olefina fluorada o clorofluorada.

20. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina fluorada es tetrafluoroetileno.

4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina clorofluorada se elige entre el hexafluoropropileno y el

mtc

415700



clorotrifluoroetileno.

5. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la olefina fluorada o clorofluorada se adiciona al catalizador en cantidades comprendidas entre 0,01% y 1% molar, de preferencia entre 0,05% y 0,8% molar, con respecto al monómero.

10. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el coactivador es CO₂.

7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el coactivador es trimetilclorosilano.

15. 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el coactivador es SnCl₄.

9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el coactivador es fenilisocianato.

20. 10. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque se adiciona el coactivador al catalizador en cantidades comprendidas entre 0,01 y 5% molar con respecto al monómero.

25. 11. Un procedimiento para la polimerización aniónica de pirrolidona.

me

415700

8 JUN 1973



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 Junio 1973

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO

mfe