



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

Int. Cl.ª: C08F

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y/O DE COPOLIMERIZACION DE MONOMEROS OLEFINICOS, VINILICOS Y HETEROCICLICOS MEDIANTE UNOS CEBADORES ANIONICOS EN MEDIO DISOLVENTE ORGANICO".

— PRIORIDADES : País de origen : Gran Bretaña.

Fechas depósito : 3 de Octubre de 1972 y
30 de Julio de 1973.

Números : 45482/72 y 36257/73, respectivamente.

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES POUDES ET EXPLOSIFS, S.A.

Residencia: 12, quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 - (Francia).

Nacionalidad: francesa.



La presente invención concierne a la polimerización aniónica de los monómeros mediante cebadores básicos en medio disolvente orgánico.

5 El mecanismo de la reacción de polimerización aniónica comprende tres fases principales:

a - una fase inicial de cebado, en la cual el monómero es activado por fijación, sobre una molécula de este último, del anión suministrado por el cebador;

10 b - una fase de propagación en la cual se verifica el crecimiento de las cadenas por reacción de la molécula activada con una nueva molécula de monómero, y a continuación;

c - una fase de interrupción, en la cual el crecimiento de las cadenas es detenido por la desaparición de los centros activados.

15 El crecimiento de las cadenas es regular, siendo raras, y a veces imposibles, las ramificaciones de las cadenas por crecimiento de una cadena lateral sobre la cadena principal, de modo que la regularidad de la estructura de los polímeros obtenidos por polimerización aniónica les confiere a éstos, a menudo, notables propiedades físicas.

20 La influencia de la polaridad del medio sobre las reacciones de cebado y de crecimiento es muy importante. En caso de reacción de propagación, la velocidad es aumentada considerablemente en los medios polares. Ello es debido al aumento de las posibilidades de solvatación de los pares de iones por
25 el disolvente, que pueden aumentar su posibilidad de separación de carga, y al efecto de la constante dieléctrica, que aumenta considerablemente la disociación en iones libres. La reacción de crecimiento es influida, pues, considerablemente por las
30 especies termodinámicamente distintas en equilibrio relativo.

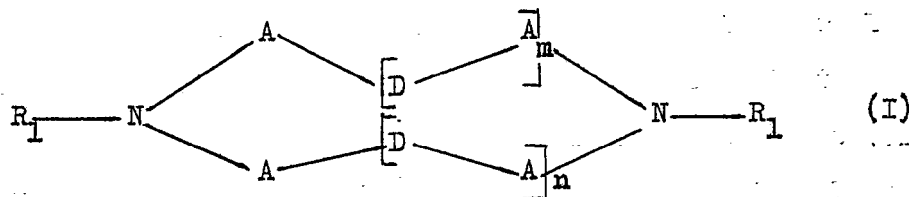


La presente invención tiene, pues, el fin de asociar a los cebadores de polimerización aniónica unos agentes complejantes macroheterocíclicos que no sólo resaltan el carácter básico de dichos cebadores de polimerización aniónica, sino que también influyen de manera considerable en las especies en presencia.

El interés de este tipo de agentes complejantes consiste esencialmente en la posibilidad:

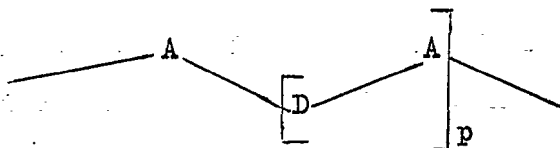
- de obtener polímeros de elevada masa molecular,
- de obtener nuevos tipos de polímeros,
- de ampliar la gama de los disolventes utilizables y de emplear disolventes más adecuados,
- de poder polimerizar monómeros hasta ahora difícilmente polimerizables por vía aniónica,
- de utilizar unos cebadores que no eran adecuados para ciertos tipos de monómeros para polimerizar,
- de permitir la realización de nuevos sistemas de cebado.

Los agentes complejantes macroheterocíclicos utilizados según la presente invención pueden estar representados por la fórmula general siguiente:



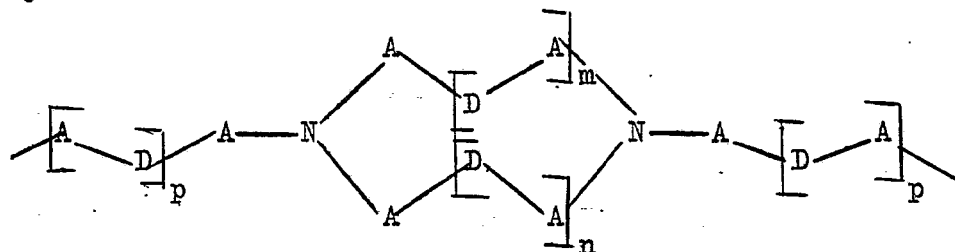
en la cual:

- cada R₁ es un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo o un grupo alcóxicarbonilo, o bien los dos R₁, tomados juntos, pueden formar un grupo de la fórmula general:





:65



es decir formando un tercer puente entre los dos átomos de nitrógeno de la molécula;

70

- A es un grupo de hidrocarburo,

- D es un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo de hidrocarburo, con la condición de que cuando menos dos de los grupos D sean átomos de oxígeno o de azufre y, cuando cada R_1 es hidrógeno, un grupo de hidrocarburo o un grupo de alcoxi-carbonilo, siendo uno de dichos dos grupos D oxígeno o azufre y el otro oxígeno,

75

- n, p son números enteros comprendidos entre 1 y 3, y

- m es igual a 2 ó 3.

80

Los grupos de hidrocarburos representados por A y D tienen, con preferencia, de 2 a 12 átomos de carbono, y especialmente: grupos alquilenos y alcenilenos de cadena recta o ramificada con 2 a 8 átomos de carbono, como los grupos etileno, propileno, butileno y hexileno y sus análogos no saturados; grupos cicloalquilenos, ciclohexilenos y cicloheptilenos y sus análogos no saturados; grupos cicloalquilenos-alquilos o -dialquilos correspondientes, como ciclohexileno-dimetilo y grupos aromáticos como el fenileno y fenileno-alquilos o -dialquilos, por ejemplo fenileno-dimetilo. Los grupos A que son adyacentes al átomo de nitrógeno tienen, con preferencia, una porción alifática fijada a N.

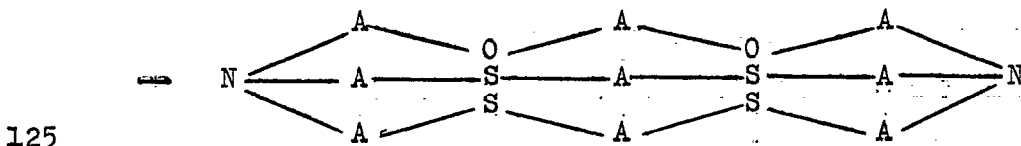
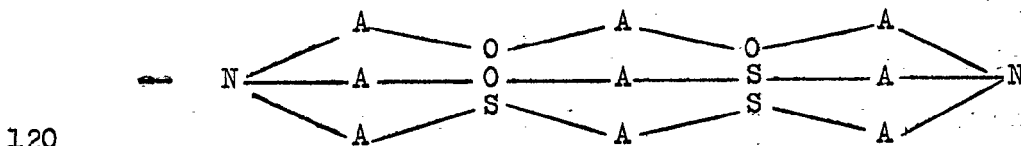
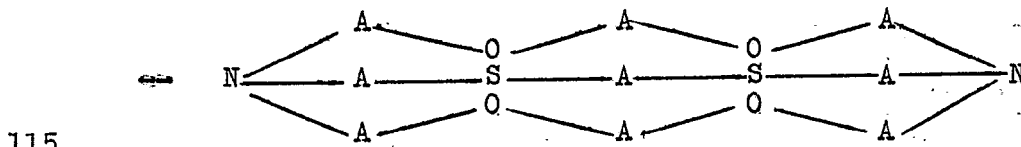
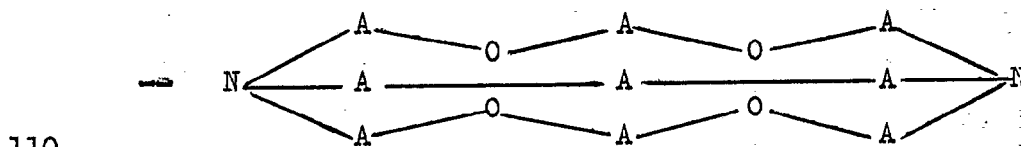
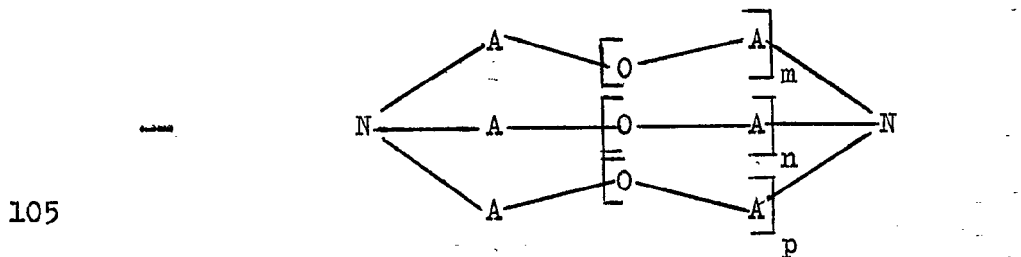
90

Los grupos de hidrocarburos representados por R_1 tienen, con preferencia, de 1 a 12 átomos de carbono, especial

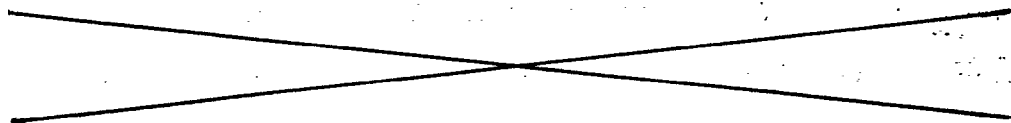


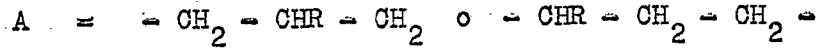
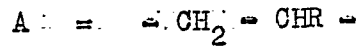
95 mente grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 2 a 8 átomos de carbono. Otros ejemplos típicos son grupos cicloalquilo, aralquilo y arilo. Los grupos alcoxi-carbonilo preferidos, representados por R₁ en la fórmula general (I), son los que tienen hasta 10 átomos de carbono.

100 Los compuestos macroheterocíclicos preferidos son los que presentan las configuraciones típicas indicadas a continuación:

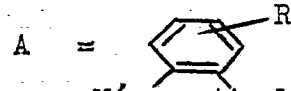


Son ejemplos de compuestos macroheterocíclicos aquellos en los cuales:





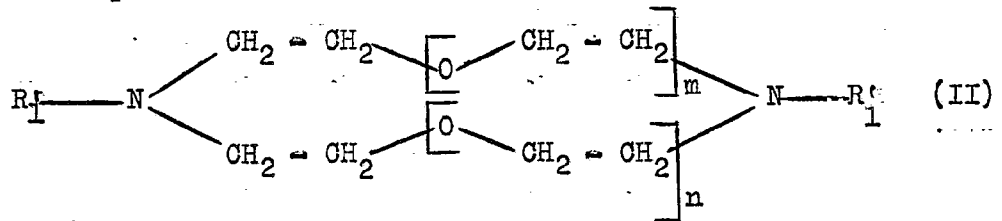
130



R es un radical hidrocarburo.

Más particularmente, los compuestos macroheterocíclicos preferidos empleados en la presente invención están representados por la fórmula general siguiente:

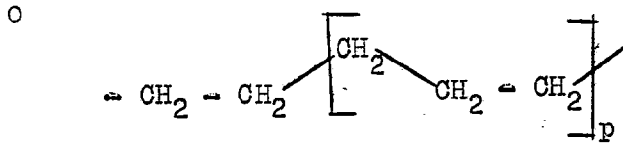
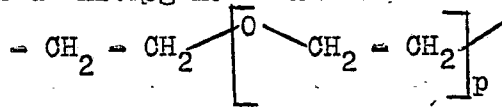
135



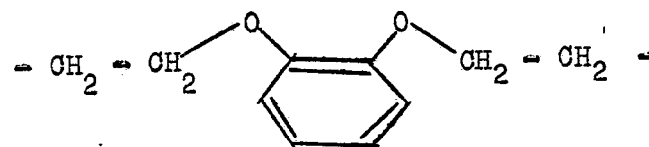
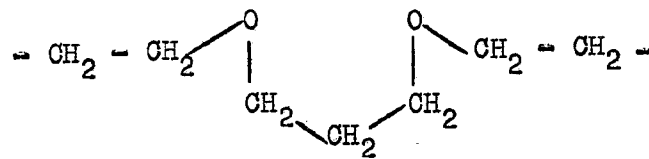
en la cual:

los dos sustituyentes R'1, tomados juntos, representan uno de los eslabones siguientes que forman un tercer puente entre los dos átomos de nitrógeno de la molécula:

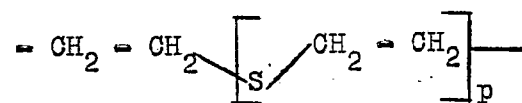
140

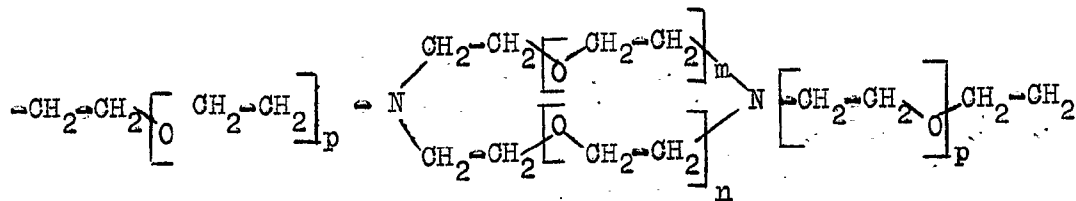


145



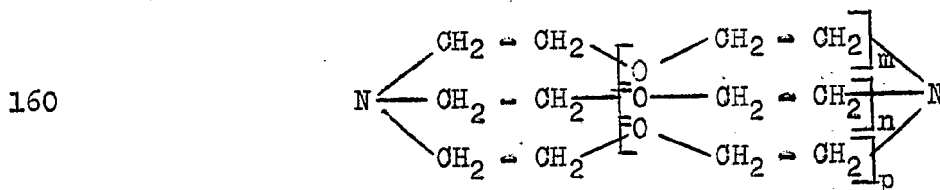
150





155 siendo n, p números enteros comprendidos entre 1 a 3 y m igual a 2 ó 3.

Son ejemplos típicos de estos compuestos los siguientes:



donde n, p son número enteros comprendidos entre 1 y 3 y m es igual a 2 ó 3, especialmente:

- para m = 2, n = 1, p = 1

165 diaza-1,10-tetraoxa-4,7,13,18-biciclo- $\overline{5,5,8}$ eicosano, llamado compuesto $\overline{2117}$

- para m = 2, n = 2, p = 1

diaza-1,10-pentaoxa-4,7,13,16,21-biciclo- $\overline{8,8,5}$ -tricosano, llamado compuesto $\overline{2217}$

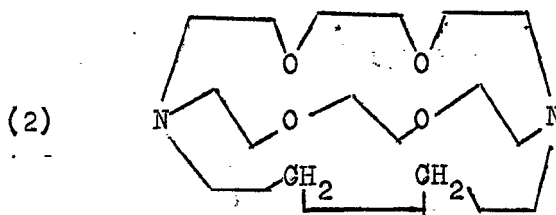
170 - para m = 2, n = 2, p = 2

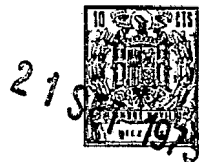
diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo- $\overline{8,8,8}$ -hexacosano, llamado compuesto $\overline{2227}$

- para m = 3, n = 2, p = 2

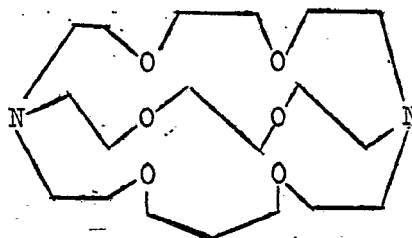
175 diaza-1,13-heptaoxa-4,7,10,16,24,27-biciclo- $\overline{8,8,11}$ -nonacosano, llamado compuesto $\overline{3227}$

- para m = 2, n = 2, p = 0

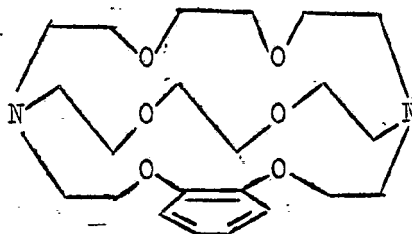




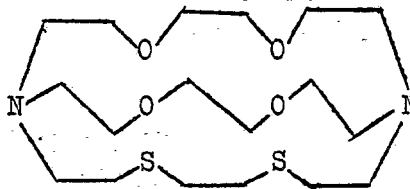
180 diaza-1,10-tetraoxa-13,16,21,24-biciclo-[8,8,8]-hexacosano,
llamado compuesto [220]



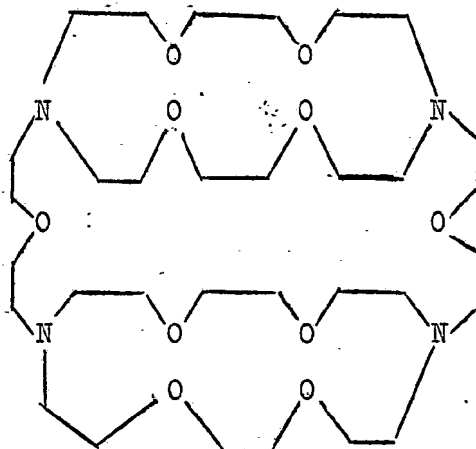
185 diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,25-biciclo-[8,8,9]-heptacosano,
llamado compuesto [22p]



190 diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-benzo-5,6-biciclo-[8,8,8]-
hexacosano, llamado compuesto [22E]



195 diaza-1,10-tetraoxa-4,7,13,16-ditia-21,24-biciclo-[8,8,8]-
hexacosano, llamado [402S]



200

tetraaza-1,7,16,22-decaoxa-4,10,13,19,25,28,33,36,41,44-tri-
ciclo-[20.8^{1,22}, 8^{1,22}, 8^{7,16}]-hexatetracontano, llamado
[T20].



205 Estos compuestos macroheterocíclicos tienen una capacidad excepcional de formar complejos estables con cationes compatibles. Los puentes entre los átomos de nitrógeno forman entre ellos una "jaula" en la cual es captado el catión (de donde el nombre de criptato, dado a estos complejos).

210 La capacidad de formar complejos y la estabilidad de los complejos formados dependen de la disposición de los heteroátomos o de los grupos que rodean el catión, así como de los diámetros relativos de los ciclos y del catión. Se deriva de ello una selectividad característica entre cationes y compuestos macroheterocíclicos que se pone en evidencia en la presente invención.

215 Cada molécula macroheterocíclica es capaz de formar un complejo con un catión. El valor de la carga sobre el catión no tiene ninguna influencia. Estos cationes son, en general, inorgánicos.

220 Pueden obtenerse complejos con dos cationes con ligandos de tamaño suficiente, por ejemplo con el compuesto T_2O , que forma unos complejos binucleares con dos cationes Na^+ o K^+ .

225 La formación de criptatos ha sido comprobada en los compuestos macroheterocíclicos definidos anteriormente, habiéndose efectuado mediciones de constante de estabilidad. Los resultados están indicados en la Tabla I siguiente.

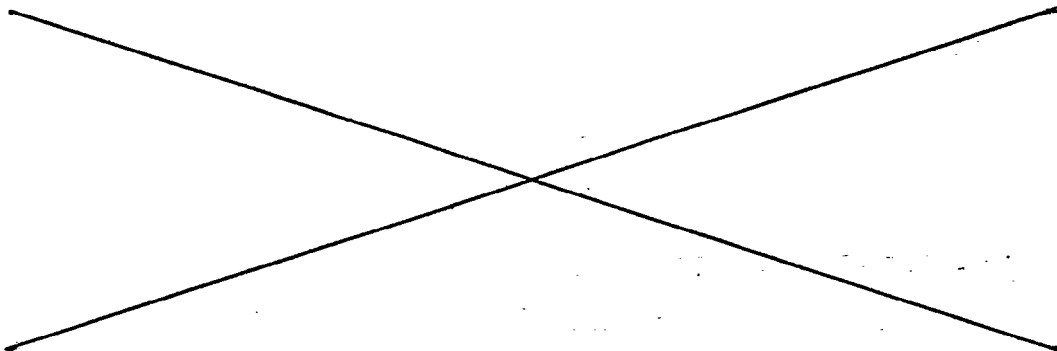




TABLE I - Constante de estabilidad de los criptatos (Log Ks)

230	Macrociclo *	catión							
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺
	Compuesto								
	[211]	[5.3]	2.6	<2	<2	<2	2.8	<2	<2
	[221]	2.5	[5.3]	3.9	2	<2	[1]	[7.3]	6.3
	[222]	<2	3.8	[5.3]	[4.5]	<2	4.4	[8]	[9.5]
235	[322]	<2	1.6	2.1	2.3	-	-	3.4	6
	[332]	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3.6
	[333]	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-

* Disolvente H₂O, temperatura : 25^o C. = 0,1^o C.

240 En los disolventes orgánicos, la estabilidad de los criptatos es todavía mejor; así, para el compuesto [222], que compleja con preferencia el catión potasio, la constante de estabilidad es superior a 9 en el benceno.

245 El empleo de los agentes complejantes macroheterocíclicos definidos por la fórmula I permite no sólo mejorar muy netamente la actividad de los cebadores aniónicos, que ya son activos en las condiciones clásicas de polimerización, sino también hacer utilizables unos nuevos cebadores que se habían revelado hasta ahora inactivos en este tipo de polimerización.

250 En efecto, tales agentes complejantes poseen propiedades de complejación notables para los cationes metálicos, especialmente cationes del grupo I y II de la Clasificación Periódica de los Elementos, proporcionados por los cebadores aniónicos: dichos cationes metálicos se "insertan" en las cavidades intramoleculares de dichos complejantes, formando unos "criptatos".³

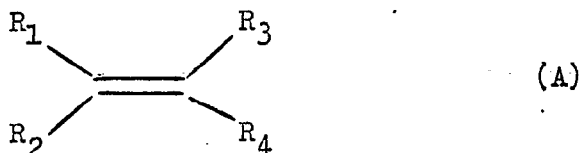
255



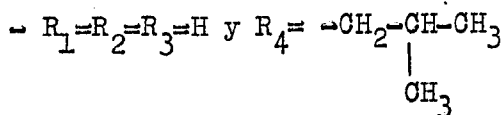
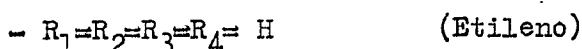
A consecuencia de ello, la reactividad de los aniones correspondientes suministrados por dichos cebadores resulta muy aumentada debido a la formación de pares de iones no íntimos y de iones libres.

260 De manera general, los compuestos macroheterocíclicos de la Fórmula general I pueden ser utilizados en la polimerización de todos los monómeros susceptibles de polimerizarse por el procedimiento clásico de polimerización aniónica, en particular de los monómeros vinílicos, monocolefínicos, diénicos y
265 heterocíclicos de los tipos siguientes.

A. Monómeros monocolefínicos y vinílicos de fórmula general

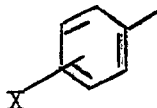


270 donde R_1, R_2, R_3, R_4 pueden ser definidos como sigue:



(metil-4-penteno-1)

275 - $R_1=R_2=R_3=H$ $R_4=$



X pudiendo ser: . H (estireno)

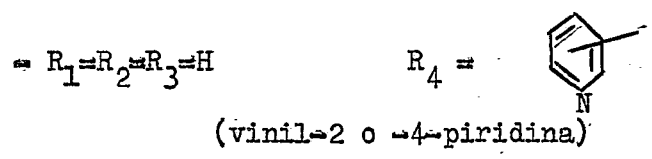
. Cl o Br en orto, meta o para
(cloro- o bromo-estireno)

. OCH_3 (p-metoxiestireno)

280 . $-C(-CH_3)_3$ (p-terciobutil-estireno)

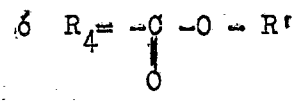
- $R_1=R_2=H$ $R_3=CH_3$ $R_4=$

(alfa-metilestireno)



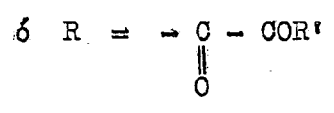
285 - $R_1=R_2=R_3=H$ y $R_4=Cl$ (cloruro de vinilo)

- $R_1=R_2=R_3=H$ y $R_4 = -C \equiv N$ (acrilonitrilo)

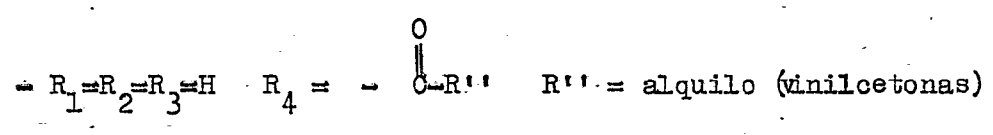


290 siendo R' un radical alquilo o cicloalquilo (acrilatos de alquilo o de cicloalquilo)

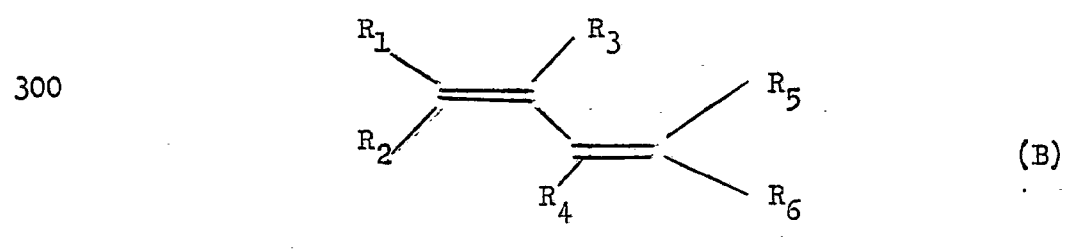
- $R_1=R_2=H$ $R_3 = CH_3$ con $R_4 = -C \equiv N$ (metacrilonitrilo)



295 siendo R' un radical alquilo o cicloalquilo (metacrilatos de alquilo o de cicloalquilo)



B. Monómeros diénicos de fórmula general



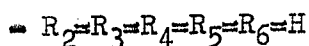
donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ pueden ser definidos como sigue

305 - $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$
 (butadieno-1,3)

- $R_1=R_2=R_4=R_5=R_6=H$

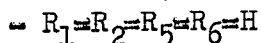
y R_3 puede ser un sustituyente :

- alquilo (alquil-2-butadienos-1,3)
- o - arilo (aril-2-butadienos-1,3)
- 310 o - cloro (cloro-2-butadieno-1,3)

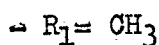


y R_1 puede ser un sustituyente :

- alquilo (alquil-1-butadienos-1,3)
- o - arilo (aril-1-butadienos-1,3)
- 315 e - ciano (ciano-1-butadieno-1,3)
- o - nitro (nitro-1-butadieno-1,3)

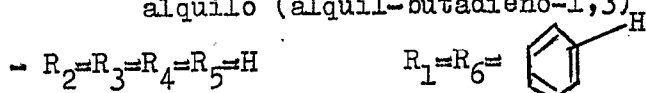


y $R_3=R_4=CH_3$ (dimetil-2,3-butadieno-1,3)



320 $R_2=R_3=R_4=R_5=R_6$ pudiendo ser

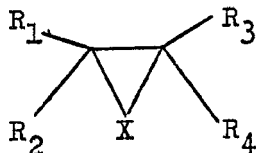
sea : H (pentadieno-1,3) y/o radical alquilo (alquil-butadieno-1,3)



(difetil-1,4-butadieno-1,3).

325 C. Monómeros heterocíclicos,

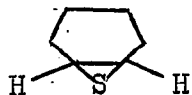
- de fórmula general :



donde X puede ser un heteroátomo oxígeno (epóxidos) o azufre

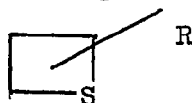
330 (apisulfuros), siendo R_1, R_2, R_3, R_4 un sustituyente hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o arilo.

- de fórmula



Sulfuro de ciclohexeno

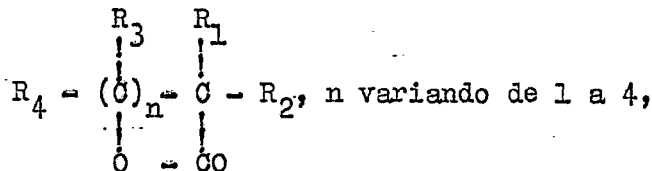
335 - de fórmula general



(caso de los tietanos), donde R puede ser un radical alquilo o arilo,



340 - las lactonas de fórmula general



345 y precisamente la beta-propiolactona, la épsilon-caprolactona y la pivalolactona,

- los siloxanos como el hexametilciclo-trisiloxano y el octa metilciclotetrasiloxano.

350 Los compuestos de la fórmula general I son aplicados a la polimerización aniónica de los monómeros en presencia de cebadores básicos elegidos entre los metales, sales y complejos metálicos siguientes:

- metales de los grupos I y II (en particular Li, Na, K, Cs);
- hidróxidos de metales del grupo I (en particular KOH);
- alcoholatos de metales de los grupos I y II, pudiendo el

355 alcohol ser un alcanol, cicloalcanol o un alcohol aromático (especialmente tercio-butilato, tercio-amilato, n-amilato alcalino);

- amiduros de metales de los grupos I y II del tipo

360 $\left(\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \end{array} \right)_n$ M, R₁ y R₂ pudiendo ser hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o arilo; M es un metal del grupo I ó II, siendo n la valencia del metal (especialmente carbacil-potasio, carbacil-sodio);

365 - compuestos MX_n, donde M representa un metal del grupo I ó II, así como los subgrupos correspondientes, siendo n la valencia del metal y pudiendo X ser un grupo sulfocianuro o acetato (especialmente sulfocianuro de potasio, acetato de potasio);

370 - derivados organometálicos del tipo RM mono- y di-funcionales donde M representa un metal del grupo I ó II y pudiendo R ser un radical alquilo, cicloalquilo o arilo, (especialmente n-butillitio, t-butillitio);



- complejos aromáticos de los metales de los grupos I y II (especialmente naftaleno-sodio, naftaleno-litio, naftaleno-potasio);

375

- oligómeros y polímeros vivos mono- y di-funcionales (especialmente alfa-metil-estireno - K o -Na, difenil-1,1-etileno-Na, polisulfuro de propileno-Na, poliestireno-Li).

380

El interés que presenta el polímero vivo es el de ser mucho más estable que el cebador inicial y de permitir un mejor control de la polimerización, así como la fabricación de los copolímeros.

La polimerización o copolimerización según la presente invención es efectuada en los disolventes orgánicos apolares o débilmente polares, y especialmente:

385

- los hidrocarburos saturados lineales y cíclicos,
- los hidrocarburos aromáticos,
- los éteres lineales y cíclicos, como el dioxano, dimetoximetano, tetrahidropirano, dimetoxietano y tetrahidrofurano.

390

Los disolventes orgánicos apolares o débilmente polares empleados según la presente invención son, con preferencia, unos disolventes orgánicos cuya constante dieléctrica no es superior a 10. Dichos disolventes tienen, sobre los disolventes de polaridad más elevada, la ventaja de ser de un precio de coste inferior y de más fáciles purificación y recuperación (separación de las distintas fracciones, conservación de la pureza inicial).

395

La Tabla II indica algunos Ejemplos típicos de disolventes empleados.

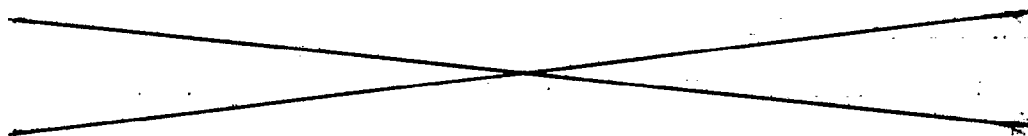




TABLA II

400	Disolvente	Constante dieléctrica	Temperatura °C
	Hexano	1,88	25°
	Heptano	1,92	20°
	Ciclohexano	2,02	20°
	Dioxano	2,21	25°
405	Benceno	2,28	25°
	Tolueno	2,38	25°
	Dimetoximetano	2,65	20°
	Eter etílico	4,34	20°
	Tetrahidropirano	5,61	25°
410	Dimetoxi-1,2-etano	7,20	25°
	Tetrahidrofurano	7,58	25°

Según la presente invención, la polimerización es conducida bajo vacío o bajo atmósfera de gas inerte, que es en la práctica nitrógeno o argón.

415 Según un modo de realización preferida del procedimiento de la presente invención, se hace reaccionar primero el cebador aniónico con el agente complejante de fórmula I en medio disolvente apolar o débilmente polar.

420 Esta reacción es, en general, muy rápida en las condiciones normales de temperatura y de presión, o bajo vacío, y conduce a un complejo activado en el cual el ión metálico suministrado por el cebador es insertado en la jaula constituida por el compuesto macroheterocíclico de la fórmula I.

425 Con preferencia, el compuesto de fórmula (I) para utilizar es función del rayo del catión metálico del cebador aniónico.

El agente complejante es utilizado en cantidad cuando menos equimolar y con preferencia en exceso con respecto al cebador aniónico.

430 El complejo activado así obtenido es utilizado entonces en la polimerización de monómeros en las condiciones ope-



rativas indicadas anteriormente.

Como ya se ha dicho, gracias al empleo de los agentes complejantes definidos por la Fórmula I, es posible emplear unos nuevos cebadores, lo cual permite la fijación de grupos funcionales interesantes en uno de los extremos de la macromolécula. Se puede considerar así el cebado del óxido de etileno o del sulfuro de propileno por sales como el tiocianato de potasio en solución en tetrahidrofurano, así como el del sulfuro de isobuteno por el acetato de potasio en solución bencénica.

La presente invención concierne también a la preparación y al empleo de nuevos agentes de cebado de la polimerización aniónica, utilizables en disolventes de muy pequeña constante dieléctrica. Se puede así considerar la obtención de soluciones de metales del grupo I en disolventes apolares, así como los complejos orgánicos que se derivan de ellos.

Hasta ahora, los metales eran insolubles en los disolventes apolares, o muy débilmente solubles en los disolventes poco polares (como el tetrahidrofurano o el dioxano), no pudiendo efectuarse la reacción de polimerización sino en medio heterogéneo, dando así lugar a polímeros cuya distribución de masas moleculares es relativamente amplia. Además, en el caso de copolimerización, estos sistemas dan lugar a un porcentaje no insignificante de homopolímero.

La acción de los compuestos macroheterocíclicos I es la de permitir la solubilización de los metales en disolventes apolares, así como en los disolventes débilmente polares.

Las soluciones así obtenidas son muy activas en cuanto a cebadoras de la polimerización aniónica de los monómeros descritos en la presente invención.



En la Tabla III, se indican algunos ejemplos de soluciones de cebadores.

TABLA III

465	Metal	Compuesto macroheterocíclico	Disolvente
	Na	[221] ó [222]	Benceno
	K	[222] ó [22p]	Tolueno
	Rb	[222] ó [322]	Tetrahidrofurano
	Cs	[222] ó [322]	Dioxano ó tetrahidropirano

470 Las soluciones de metales disueltos descritas en la presente invención son obtenidas mediante la adición de una determinada cantidad de compuesto macroheterocíclico I a una película metálica o a un metal finamente dividido, en un disolvente orgánico.

475 Esta preparación puede efectuarse a temperatura ambiente y a presión ordinaria, así como bajo presión reducida en el caso del benceno y del dioxano, o a baja temperatura cuando lo permite el disolvente (tetrahidrofurano, tolueno por ejemplo), siendo más estables a baja temperatura las soluciones obtenidas.

480 Antes de utilizarlas, se filtran dichas soluciones para eliminar el exceso de metal no disuelto.

Por otra parte, es considerable el interés que presenta el cebado por los complejos formados entre los hidrocarburos aromáticos y los metales alcalinos. En efecto, efectuándose por transferencia electrónica, dicho cebado, conduce a la formación de polímeros difuncionales. Sin embargo, su empleo se limitaba a un número limitado de disolventes, ya que no pueden prepararse en disolventes de pequeña constante dieléctrica. Dichos compuestos se obtenían, en general, por reacción entre un metal alcalino y un hidrocarburo policíclico en ciertos éteres (tetrahi-

485

490



drofurano, dimetoxietano, éter dietílico), permitiendo estos últimos la solvatación de los cationes.

Los compuestos macroheterocíclicos permiten preparar fácilmente dichos cebadores incluso en disolventes apolares.

495 Para ello, pueden utilizarse las soluciones de meta-
les descritas anteriormente, en presencia o en ausencia de la película metálica o del metal finamente dividido. En el primer caso, el complejo organometálico se forma al propio tiempo en la solución (medio homogéneo) y en la película (medio hetero-
500 géneo). En el segundo caso, la reacción se verifica únicamente en medio homogéneo.

El compuesto aromático tiene que tener una electroafinidad tal que capte el electrón periférico del metal alcalino para dar un ión radical; la fijación de un segundo elec-
505 trón conduce a la formación de un dicarbanión. Este compuesto aromático es, con preferencia, bifenilo, naftaleno, fenantreno, pireno, antraceno.

La presente invención concierne también a la preparación en disolventes apolares de cebadores tales como el oligó-
510 mero vivo del alfa-metilestireno o del difenil-1,1-etileno, cebadores que hasta ahora no podían obtenerse sino en medio polar.

Los complejos así obtenidos son excelentes cebadores de la polimerización aniónica.

515 Se describe a continuación la preparación del naftaleno, sodio y del naftaleno-potasio en medio bencénico; en presencia de macroheterociclo.

La solución de metal alcalino en el benceno o en otro disolvente se prepara como la descrita anteriormente.

520 El naftaleno sublimado, en exceso o en cantidad equi-



1973

525 molecular con relación al macroheterocíclico, es añadido a dicha solución. Esta toma inmediatamente una coloración verde, característica del ión radical del naftaleno. Unas mediciones espectrofotométricas en U.V. y lo visible han confirmado que se forma el ión radical correspondiente al hidrocarburo aromático utilizado.

La presente invención está ilustrada por los ejemplos no limitativos siguientes:

530 Ejemplo 1 - Polimerización del isopreno en presencia del sistema cebador: sodio - compuesto [221] en solución en tetrahidrofurano.

5352 Se prepara la solución de cebador adicionando 10⁻⁵ moles de compuesto [221] a 30 ml de tetrahidrofurano sobre una película de sodio metálico. El sodio pasa a solución, adoptando ésta una coloración azul intensa. La reacción se desarrolla a -78° C. Se transvasa la solución filtrada en otro recipiente de reacción, en el cual se admiten por destilación 10⁻² moles de metil-2-butadieno-1,3.

540 La polimerización es instantánea, con toma en masa de la solución.

La estructura del poliisopreno obtenido es la siguiente:

545

Adición 1,4 (total)	:	24%
" 1,2	:	30%
" 3,4	:	46%
Proporción de insaturación	:	80%

Viscosidad intrínseca $[\eta]$ dl/g = 5,99 (tolueno, 50° C. viscosímetro FICA)

550 Ejemplo 2 - Polimerización del isopreno en presencia del sistema cebador: sodio - compuesto [221] en solución en benceno.



Se forma una película de sodio bajo un vacío muy alto, luego se admite al contacto del espejo cierta cantidad de benceno (30 ml). La adición del compuesto [221] ($2 \cdot 10^{-4}$ moles) va acompañada de la aparición de una solución de color, con desaparición de la película metálica. Se añaden a esta solución $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de isopreno.

Se desactiva la solución al cabo de 48 horas y se obtiene un poliisopreno líquido, de masa molecular media en número $M_n = 2000$ (determinada con un osmómetro de membrana del tipo MECROLAB).

Ejemplos 3 a 24

Estos ejemplos conciernen a la polimerización de los monómeros olefínicos, diénicos, vinílicos, arilvinílicos, en este caso el etileno, isopreno, butadieno, la vinil-2-piridina, el estireno en presencia de sistemas cebadores constituidos (a) por un metal del grupo I ó II (Na, K, Cs) y (b) por un agente complejante macroheterodidcíclico, en solución en un disolvente apolar, o débilmente polar (benceno, tolueno, hexano-benceno, tetrahidrofurano), según el procedimiento descrito en los Ejemplos anteriores. Las condiciones de polimerización y los resultados están indicados en la adjunta Tabla IV.

Ejemplo 25 - Polimerización del óxido de etileno en presencia del sistema: cebador sodio - compuesto [222] en solución en tetrahidropirano.

Se prepara la solución de cebador adicionando $1,03 \cdot 10^{-4}$ moles de compuesto [222] a 28 ml de tetrahidropirano en una película muy delgada de sodio metálico. El metal pasa a solución, adoptando ésta una coloración azul intenso. El espectro infrarrojo de la solución presenta una banda característica a 1250 cm^{-1} . Se añade a esta solución $4 \cdot 10^{-2}$ moles de óxido de



etileno. La decoloración y la toma en masa son instantáneas.

Ejemplo 26 - Polimerización del estireno a temperatura ambiente en medio bencénico sobre película de litio, en presencia de compuesto [211].

585 En un recipiente bajo un vacío de 10^{-5} mm Hg, se añaden $4,8 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [211] a 50 ml de benceno, luego se pone la solución en contacto con una película de litio. Se añaden entonces $2 \cdot 10^{-2}$ moles de estireno a temperatura ambiente. Se observa un aumento instantáneo de la viscosidad de la solución. Se continúa la polimerización durante 24 horas, al cabo de las cuales se desactiva la solución por adición de metanol.

El polímero es precipitado en el metanol y secado hasta un peso constante. El rendimiento es de 100%.

595 Viscosidad intrínseca $[\eta] = 4,23$ dl/g a 50° C. en tolueno.

$$M_p = 6,5 \cdot 10^6$$

$$\text{Radio de giro } 2000 \text{ \AA.}$$

Ejemplo 27 - Polimerización del estireno a baja temperatura en medio tetrahidrofurano sobre película de litio en presencia de compuesto [211].

600 Se añaden $4,4 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto, bajo un alto vacío, a 30 ml de tetrahidrofurano sobre película de litio. Se añaden entonces, a -80° C., $2 \cdot 10^{-2}$ moles de estireno. Se observa la aparición instantánea de una coloración amarilla y un aumento de la viscosidad. Al cabo de 5 días de polimerización, se desactiva la solución mediante adición de metanol. El rendimiento de la polimerización es del 100%.

605 Viscosidad $[\eta] = 1,49$ dl/g en tolueno a 50° C.

$$M_p = 1,6 \cdot 10^6$$

610 Radio de giro = 800 \AA.



21

Ejemplos 28 - Polimerización de isopreno en presencia del sistema cebador: potasio metálico - compuesto [222] en medio bencénico.

615 Se añaden $3 \cdot 10^{-2}$ moles de isopreno a una solución de $3 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [222] en 30 ml de benceno, en una película de potasio metálico.

El cebado de la polimerización es instantáneo en la superficie de la película metálica.

620 La microestructura del polímero obtenido es la siguiente:

Proporción de insaturación:	97,5%
Adición 1,4 (total) :	37 %
" 3,4 :	36 %
" 1,2 :	27 %

625 Se advierte un gran aumento de las adiciones 1,4 trans, 3,4 y 1,2 con respecto a lo que se observaría en ausencia de agente complejante.

Ejemplo 29 - Polimerización de isopreno cebada por potasa en medio tetrahidrofurano en presencia de compuesto [222].

630 A 10^{-5} moles de potasa secada bajo un vacío avanzado, se añaden $5 \cdot 10^{-6}$ moles de compuesto [222] en solución en 53 ml de tetrahidrofurano. Se añaden a esta solución $4,2 \cdot 10^{-2}$ moles de isopreno a 25° C. La polimerización es instantánea, con un rendimiento del 100%.

635 El análisis RMN efectuado con este poliisopreno proporciona los resultados siguientes:

- estructura 1,2 : 28%
- estructura 3,4 : 60%
- estructura 1,4 : 12%

640 Ejemplo 30 - Polimerización de hexametiloctotrisiloxano, cebada



por potasa en presencia del compuesto [222] en benceno.

Se introducen en un balón, bajo vacío, $5,6 \cdot 10^{-5}$ moles de potasa previamente secada por calentamiento bajo vacío durante 6 horas.

645 Se introducen luego, siempre bajo vacío, 35 ml de benceno purificado, luego $6,1 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [222].

El medio contiene todavía partículas heterogéneas. Se introducen entonces $5 \cdot 10^{-2}$ moles de hexametildiclotrisiloxano. El medio se pone instantáneamente viscoso. Se detiene la polimerización después de 5 minutos a 20° C. introduciendo ácido acético que se deja reaccionar durante 5 horas. Se obtiene un polímero de hexametildiclotrisiloxano con un rendimiento del 55%.

655 Viscosidad del polímero $[\eta]$ dl/g a 30° C. en el tolueno: 11,6.

Mp (masa molecular media en peso) : 7.200.000 (medida por difusión de la luz).

Ejemplo 31 - Polimerización de beta-propiolactona cebada por potasa en presencia de compuesto [222] en medio bencénico.

660 Se introducen en un balón, bajo vacío, $4,8 \cdot 10^{-5}$ moles de potasio, que se secan por calentamiento bajo vacío durante varias horas.

665 Se introducen luego bajo vacío 23 ml de benceno y luego $9,4 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [222]. Se añade entonces a 20° C., siempre bajo vacío, una solución de $6,6 \cdot 10^{-2}$ moles de B-propiolactona en 22 ml de benceno (es decir, en total 45 ml de benceno). Se termina la polimerización al cabo de 24 horas a 20° C. por adición de metanol. El polímero obtenido es precipitado en hexano. Es parcialmente soluble en benceno.

670 Rendimiento : 61 %.



Viscosidad del polímero $\left[\eta \right] \text{CHCl}_3$ a 25° : 0,65 dl/g.

Ejemplo 32 - Polimerización de estireno en presencia del sistema cebador : terciamilato de sodio - compuesto $\left[222 \right]$ en medio bencénico.

675

Se prepara el terciamilato de sodio calentando con reflujo una solución de 15 ml de benceno que contiene 1,8 g de alcohol terciamílico y 1 g de sodio. Previa filtración, se añade el compuesto macroheterocíclico $\left[222 \right]$ en una relación determinada y se toma la fase inferior de la mezcla, que es utilizada como solución de cebado. Se ponen en solución en 30 ml de benceno 10^{-4} moles de terciamilato de sodio - compuesto $\left[222 \right]$. Se añaden $2 \cdot 10^{-2}$ moles de estireno a temperatura ambiente. La reacción es total al cabo de 24 horas.

680

Ejemplo 33 - Polimerización de estireno en presencia del sistema terciobutilato de potasio - compuesto $\left[222 \right]$ en medio bencénico.

685

Se añaden 10^{-4} moles de terciobutilato de potasio a 10^{-5} moles de compuesto macroheterobíclico $\left[222 \right]$ en 30 ml de benceno. La solución obtenida es perfectamente homogénea. Se añaden $2 \cdot 10^{-2}$ moles de estireno a la temperatura ordinaria. La reacción es total al cabo de 48 horas.

690

En ausencia de agente complejante, el cebado por alcoholatos de metales alcalinos es absolutamente imposible en el caso del estireno.

695

Ejemplo 34 - Polimerización de sulfuro de propileno en presencia del sistema cebador: tiocianato de potasio - compuesto $\left[222 \right]$, en solución en tetrahidrofurano.

700

En un balón mantenido bajo vacío y que contiene $3 \cdot 10^{-5}$ moles de tiocianato de potasio KCNS seco (secado previo durante un día a 60°C . bajo un alto vacío), se introducen, siempre bajo



705 vacío, 30 ml de tetrahidrofurano previamente purificado y luego $1,5 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [222] previamente secado en vacío. La solución obtenida es homogénea. Se enfría entonces el balón a 40° C. y se introduce por destilación en el medio de reacción $2,7 \cdot 10^{-2}$ moles de sulfuro de propileno. Se deja volver la mezcla a la temperatura ordinaria. Después de 72 horas de polimerización a 20° C., bajo un vacío de 10^{-6} mm de mercurio, el medio se pone muy viscoso. Se transforman entonces los grupos tiorlatos en extremo de cadena del polímero obtenido en funciones

710 tioéteres más estables por reacción con bromuro de etilo en exceso. El polisulfuro de propileno así obtenido es recuperado por precipitación en metanol y luego es secado bajo vacío.

Rendimiento : 100 %.

715 Mn (masa molecular media en número), medida por osmometría: > 2 millones.

Mp (masa molecular media en peso), medida por difusión de la luz: 19 millones.

Es de notar que, en ausencia del agente complejante, la polimerización no se verifica.

720 Ejemplo 35 - Polimerización del sulfuro de isobuteno. Este Ejemplo describe el empleo del compuesto [22B] como agente complejante en presencia de acetato de potasio como cebador de polimerización del sulfuro de isobuteno en benceno.

725 Se introducen en un balón $2,4 \cdot 10^{-6}$ moles de acetato de potasio, que se seca por calentamiento bajo un vacío de 10^{-5} mm Hg durante media hora. Se introducen luego 37,5 ml de benceno y, por fin, $1,7 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [22B]. Se añaden a esta solución, por destilación, $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de sulfuro de isobuteno. Se detiene la reacción al cabo de 19 horas a 20° C. y luego

730 se precipita en hexano.



El rendimiento es del 70%. El punto de fusión del polímero es de 188° C.

Ejemplo 36 - Polimerización de isopreno cebada por el sistema N-butil-litio-compuesto [222] en medio bencénico.

735

Se añaden $2 \cdot 10^{-4}$ moles de compuesto macroheterocíclico [222] a $5 \cdot 10^{-4}$ moles de n-butil-litio en 50 ml de benceno. A esta solución se le añade el isopreno ($4,2 \cdot 10^{-2}$ moles) a la temperatura de 25° C.

740

La polimerización es extremadamente rápida y el rendimiento es del 100%.

La estructura del poliisopreno obtenido, determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear, es la siguiente:

745

- Grado de insaturación : 100 %
- Adición, 1,4 cis : 44 %
- Adición, 1,4 trans : 34 %
- Adición, 3,4 : 7 %

Ejemplo 37 - Polimerización de isopreno cebada por el sistema n-butil-litio-compuesto [222] en medio tetrahidrofurano.

750

A 10^{-5} moles de n-butil-litio se añadieron $5,10^{-6}$ moles de compuesto [222] en 50 ml de tetrahidrofurano, y luego $4,2 \cdot 10^{-2}$ moles de isopreno. La temperatura de polimerización es de 25° C. La polimerización es instantánea y el rendimiento es del 100%. La misma reacción, efectuada en ausencia de agente complejante, requiere 87 segundos para un mismo grado de conservación.

755

La microestructura del polímero es determinada por RMN y proporciona los resultados siguientes:

760

- Grado de insaturación : 75 %
- Adición 1,4 (total) : 15 %

215



Adición 1,2 : 27 %

Adición 3,4 : 58 %

765

Ejemplo 38 - Polimerización de metacrilato de metilo cebada por el sistema n-butil-litio-compuesto [222] en solución bencénica.

Se añaden $1,5 \cdot 10^{-5}$ moles de n-butil-litio a 10^{-5} moles de compuesto [222] en 50 ml de benceno. Luego, se añaden $2 \cdot 10^{-5}$ moles de metacrilato de metilo a la temperatura de 25° C. La duración de la polimerización es de 24 horas.

770

Ejemplo 39 - Copolimerización de estireno y de isopreno cebada por el sistema t-butil-litio-compuesto [222] en medio bencénico.

Se subliman $6,8 \cdot 10^{-5}$ moles de t-butil-litio sobre un dedo frío, luego se pone en solución en 90 ml de benceno. Se añaden $5 \cdot 10^{-4}$ moles de compuesto macroheterobíciclico [222]. Se añaden luego $1,6 \cdot 10^{-2}$ moles de estireno por fin, una vez concluida la adición, se vuelven a añadir $1,2 \cdot 10^{-2}$ moles de isopreno.

775

Relación estireno/isopreno en moles, calculada: 57/43

" " " " " hallada : 60/40

(relación determinada por RMN).

780

La reacción es total al cabo de 60 minutos.

Ejemplo 40 - Polimerización de óxido de etileno cebada por el sistema carbacil-potasio-compuesto [222] en tetrahidrofurano.

785

Se introduce el compuesto [222] en un balón, mantenido bajo vacío, que contiene una solución de carbacil-potasio en tetrahidrofurano en cantidad ligeramente superior a la cantidad equimolar con respecto al cebador (relación [222] / [K⁺] = 1,2), para obtener una concentración en centros activos de [C] = $9,3 \cdot 10^{-4}$ moles/litro.

790

En 30 ml de esta solución de carbacil-potasio complejoado por el compuesto [222] en tetrahidrofurano, se introducen



2.10⁻² moles de óxido de etileno (concentración $[M] = 0,67$ moles/l) a 20° C.

795 Se detiene la polimerización por adición de metanol al medio de reacción, después de 24 horas, a 20° C. Se obtiene el polímero con un rendimiento del 100%.

Mn (por osmometría) = 88.000 (para Mn teórico = 89.000).

800 Por el contrario, en ausencia del agente complejante, para tener rendimientos comparables en polióxido de etileno, es necesario calentar, durante 4 - 5 días, a 40° C., unas soluciones que contengan aproximadamente 1 mol/l de óxido de etileno y 10⁻⁴ mol/l de centros activos si se emplea el contra-ión potasio solo. En presencia de compuesto $[222]$, la velocidad de propagación es considerablemente superior.

Ejemplo 41 - Polimerización de sulfuro de ciclohexeno.

805 En este Ejemplo, se describe la polimerización del sulfuro de ciclohexeno cebada por el sulfuro de propileno vivo, el cual es obtenido por polimerización de sulfuro de propileno cebada por el carbacil-sodio en presencia del compuesto $[402S]$ en medio tetrahidrofurano.

810 Preparación de polisulfuro de propileno :

Se introducen en un balón bajo vacío 3,3.10⁻⁵ moles de carbacil-sodio en 27,8 ml de tetrahidrofurano. Se añaden a esta solución 2,3.10⁻⁵ moles de compuesto macroheterocíclico $[402S]$. Se introducen entonces a 20° C., siempre bajo vacío, 815 7,7.10⁻³ moles de sulfuro de propileno.

Polimerización de sulfuro de ciclohexeno :

Se introducen bajo vacío 2,3.10⁻² moles de sulfuro de ciclohexeno. Se desceba la polimerización al cabo de 12 horas, mediante adición de hexano. El rendimiento en polímero es cuantitativo. 820



Ejemplo 42 - Polimerización de sulfuro de propileno.

Este Ejemplo describe el empleo de los compuestos [221] y [222] como agentes complejantes en presencia de carbacil-sodio y de naftaleno-sodio como cebadores de la polimerización del sulfuro de propileno en tetrahidrofurano.

La polimerización es realizada bajo un vacío de 10^{-6} mm de Hg a -30° C.

El interés de los agentes complejantes para la polimerización aniónica del sulfuro de propileno es puesto en evidencia en los ensayos siguientes:

Se midió por dilatometría bajo vacío la velocidad de propagación del sulfuro de propileno en tetrahidrofurano, por una parte con el contra-ión sodio (Na^+) complejado por el compuesto [221] , y, por otra parte, con el contra-ión sodio complejado por el compuesto [222] .

En los dos casos, se efectuaron mediciones cinéticas en soluciones de "simientes" o de "polímero vivo", constituidas por soluciones de polisulfuro de propileno de pequeño grado de polimerización (grado de polimerización medio en número DPn = 250 aproximadamente), a las cuales se añadió el agente complejante en cantidad estequiométrica con respecto a la concentración en iones Na^+ justo antes de las mediciones. Estas soluciones de simientes fueron preparadas:

- por una parte, por la acción de carbacil-sodio sobre una pequeña cantidad de sulfuro de propileno en tetrahidrofurano (solución para utilizar con el compuesto [221]),

- por otra parte, por la acción de naftaleno-sodio sobre una pequeña cantidad de sulfuro de propileno en tetrahidrofurano (solución para utilizar con el compuesto [222]).

Los resultados obtenidos están agrupados en la Tabla V



855 Unos resultados comparativos están también indicados con el contra-ión Na^+ (ensayo con el cebador solo, sin el agente complejante) y con el contra-ión tetrabutil-amonio NBu_4^+ (solución preparada a partir de sulfuro de propileno y de fluorenil-tetrabutil-amonio).

TABLA V

Cinética de polimerización aniónica del sulfuro de propileno (disolvente-THF; temperatura: $-30^\circ \text{C}.$)

	Contra-ión	$[C]$ mol/l	$[M]$ mol/l	$\frac{V_p}{(M)}$ seg. ⁻¹
860	Na^+	$2,30 \cdot 10^{-4}$	1,170	$1,48 \cdot 10^{-5}$
	NBu_4^+	$2,10 \cdot 10^{-4}$	0,830	$54 \cdot 10^{-5}$
	Na^+ $[222]$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	0,415	$231 \cdot 10^{-5}$
	Na^+ $[221]$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	0,483	$30,2 \cdot 10^{-5}$

865 $[C]$ concentración en centros activos tiolato
 $[M]$ concentración en monómero
 $[V_p]$ velocidad de propagación

870 Se comprueba, pues, un aumento espectacular de la velocidad de propagación cuando el contra-ión Na^+ es complejado por el $[222]$. Por otra parte, conociendo la constante de propagación sobre los iones libres en el THF a $-30^\circ \text{C}.$, se ha calculado la velocidad de propagación teórica suponiendo un 100% de iones libres en el caso del experimento efectuado en presencia de $[222]$, comprobándose un valor inferior al determinado experimentalmente.

875 En las condiciones de concentración de este ensayo, no se tiene un 100% de iones libres, sino un equilibrio entre pares de iones complejados y de iones libres. Esto significa, pues, que la reactividad de los pares de iones complejados es



superior a la de los iones libres.

880 Ejemplo 43 - Polimerización de metacrilato de metilo.

Este Ejemplo describe la acción de los compuestos macroheterocíclicos [211] y [222] sobre el naftaleno-litio utilizado como agente de cebado de la polimerización del metacrilato de metilo en medio tetrahidrofurano.

885 Se introducen en 20 ml de tetrahidrofurano 10^{-5} moles de naftaleno-litio en un recipiente bajo vacío. Se añaden a esta solución verde $3,5 \cdot 10^{-5}$ moles de compuesto [211] o [222]. Luego, se añaden por destilación a la solución mantenida a -78° C. $2,2 \cdot 10^{-2}$ moles de metacrilato de metilo. A los 10 minutos, la solución se espesa y la gelificación es total al cabo de 20 minutos. El rendimiento en polímero es del 90%.

890

La estructura del polímero, determinada por RMN, es la siguiente:

895

Isotáctica : 6,9 %
Heterotáctica : 38,9 %
Sindiotáctica : 54 %

Ejemplo 44 - Polimerización de estireno cebada por el sistema naftaleno-potasio-compuesto [222] en solución en benceno.

900

Se prepara en primer lugar una solución de cebador potasio-compuesto [222] en solución bencénica, como se ha descrito en el anterior Ejemplo 25, luego se añade naftaleno. La solución se pone instantáneamente verde, color característico del sistema naftaleno-potasio en los disolventes polares. Las mediciones espectrofotométricas en el ultravioleta revelan una absorción a 325 mm, característica de este tipo de cebador.

905

Se añaden a la solución bencénica de naftaleno-potasio $2 \cdot 10^{-2}$ moles de estireno; la solución se pone instantáneamente roja con un aumento considerable de la viscosidad. La reac-



ción es instantánea.

910

Rendimiento 100%

Masa molecular : $8,2 \cdot 10^6$.

Ejemplos 45 a 60

915

Los Ejemplos que conciernen a la polimerización de los monómeros olefínicos, diénicos, vinílicos, arilvinílicos en presencia de sistemas cebadores constituidos cada uno por (a) un complejo aromático de un metal del grupo I ó II, en este caso de naftaleno-sodio, naftaleno-potasio o un oligómero como el alfa-metilestireno-potasio y (b) un agente complejante macroheterobiciánico en solución en un disolvente apolar o débilmente polar. Las condiciones de polimerización y los resultados están indicados en la adjunta Tabla VI.

920

Ejemplo 61 - Preparación del dímero de difenil-1,1-etileno cebado por el sistema potasio-compuesto [222] en solución bencénica.

925

Este Ejemplo describe la dimerización del difenil-1,1-etileno, cuya polimerización, por razones de volumen estérico, no supera la fase de dímero, que puede servir como cebador bifuncional.

930

Se prepara una solución de cebador potasio-compuesto [222] en solución en el benceno, como ya se ha descrito en el anterior Ejemplo 2. Se introduce en fase líquida el difenil-1,1-etileno en la solución de cebador, formándose instantáneamente el dímero dicarbaniónico del difenil-etileno.

935

El espectro de absorción electrónica del dímero dicarbaniónico presenta un máximo a 500 mμ, comparable con el obtenido en un disolvente polar como la hexametilfosforotriamida y como el obtenido en el caso del contra-ión Na + 222 en el T.H.F. La solución es estable durante 12 horas.



940 A una solución en 25 ml de benceno del cebador y de $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles de compuesto [222], se añade el difenil-1,1-etileno. La concentración en dímero es de $2,5 \cdot 10^{-6}$ moles, medida por espectrofotometría. A esta solución, se añaden $3 \cdot 10^{-3}$ moles de metacrilato de metilo.

945 La polimerización, efectuada a 25°C ., es instantánea, con un rendimiento del 100%.

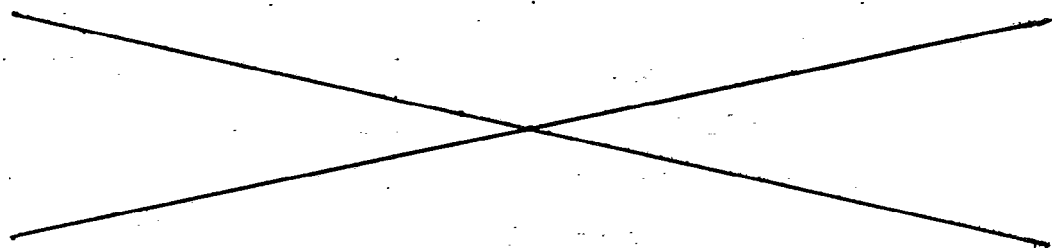
El polímero obtenido tiene una masa molecular M_n de 200 000, medida por osmometría, para una masa molecular teórica de 160 000.

950 Ejemplo 62 - Polimerización de etileno cebada por el sistema alfa-metil-estireno-potasio-compuesto [222] en medio tetrahidrofurano.

El tetrámero viviente del alfa-metil-estireno-potasio es preparado por la acción del alfa-metil-estireno en el tetrahidrofurano sobre película de potasio metálico.

955 Se ponen en solución en 20 ml de tetrahidrofurano $6 \cdot 10^{-4}$ moles de tetrámero vivo, añadiéndose a esta solución $6 \cdot 10^{-4}$ moles de compuesto [222].

960 El etileno ($4 \cdot 10^{-3}$ moles), previamente purificado por borboteo en una amalgama de sodio-potasio caliente, es admitido entonces en la solución de cebador. Al cabo de 6 horas de polimerización, se desactiva la solución por adición de metanol. Se obtiene un polímero, de aspecto cerúleo, cuya masa molecular se sitúa entre 12.000 y 16.000, con un rendimiento del 100%.





410955

TABLE IV

	Sistema cebador	Disolvente	Monómero, concentración en moles	Condiciones de temperatura de polimerización en ° C.	Masa moleculas o viscosidad al 25% en tolueno $\eta_{sp}/dl/g$	Estructura del polímero	Observaciones
3	Na [221]= 10^{-5}	Tetrahidrofurano (THF)	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	-78°	Mp= $12 \cdot 10^6$ (masa moleculas media en peso) $\eta_{sp}/dl/g = 4,13$		Radio de giro = 2400 Å
4	Na [221]= $2,1 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	25°	Mp= $5,5 \cdot 10^6$		Radio de giro > 2000 Å
5	Na [221]= $2,1 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	25°	Mp= 2.000 (masa moleculas media en número)		
6	K [222]= 10^{-4}	Benceno	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	25°	Mp= $6,3 \cdot 10^6$		Radio de giro = 1800 Å
7	K [222]= $5 \cdot 10^{-6}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25°	Mp= $1,7 \cdot 10^6$		
8	K (en defecto) [222]= $2,5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25°	Mp= $5,5 \cdot 10^5$		
9	K [222]= $2,5 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Vinil-2-piridina= 10^{-2}	25°	Mp > 10^6		
10	K [222]= $2,5 \cdot 10^{-5}$	Hexano/Benceno	Vinil-2-piridina= 10^{-2}	25°	Mp= $1,6 \cdot 10^6$		
11	K [222]= 10^{-5}	THF	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	-78°		Adición 1,4 (total) = 12% " " = 27% " " = 3,4% " " = 61% Insaturación = 94%	

965

970

975

980

985

990

995

1000

TABLA IV

965	Ejem- plo nº	Sistema cebador Metal en película o virutas	Compuesto heterocícli co, concen- tración $\frac{C}{}$ en moles	Disolvente	Monómero, concentra- ción $\frac{M}{}$ en moles	Condiciones de temperatu- ra de poli- merización en ° C.	Masa m cular viscos dad al en tol $\frac{\eta}{dl}$
970	3	Na	$\frac{[221]}{=} = 10^{-5}$	Tetrahidro- furano (THF)	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	-78°	Mp=12. (masa cular en pes $\frac{\eta}{dl} = 4$
975	4	Na	$\frac{[221]}{=} = 2 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	25°	Mp=5,5
980	5	Na	$\frac{[221]}{=} = 2 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	25°	Mn=2.0 (masa cular en núm
985	6	K	$\frac{[222]}{=} = 10^{-4}$	Benceno	Estireno= $2 \cdot 10^{-2}$	25°	Mp=6,3
	7	K	$\frac{[222]}{=} = 5 \cdot 10^{-6}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25°	Mp=1,7
990	8	K (en de- fecto)	$\frac{[222]}{=} = 2,5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25°	Mp=5,5
	9	K	$\frac{[222]}{=} = 2,5 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Vinil-2-pi- ridina= 10^{-2}	25°	Mp > 1
995	10	K	$\frac{[222]}{=} = 2,5 \cdot 10^{-5}$	Hexano/ Benceno	Vinil-2-pi- ridina= 10^{-2}	25°	Mp=1,6
1000	11	K	$\frac{[222]}{=} = 10^{-5}$	THF	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	-78°	

419955



TABLA IV

Concentración $\frac{C}{M}$ en moles	Disolvente	Monómero, concentración $\frac{M}{M}$ en moles	Condiciones de temperatura de polimerización en ° C.	Masa molecular o viscosidad al 25% en tolueno $\frac{[\eta]}{dl/g}$	Estructura del polímero	Observaciones
$=10^{-5}$	Tetrahydrofurano (THF)	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	-78°	$M_p = 12 \cdot 10^6$ (masa molecular media en peso) $\frac{[\eta]}{dl/g} = 4,13$		Radio de giro $\bar{r}_g = 2400 \text{ \AA}$
$=2 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Estireno= $2,1 \cdot 10^{-2}$	25°	$M_p = 5,5 \cdot 10^6$		Radio de giro $\bar{r}_g > 2000 \text{ \AA}$
$=2 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	25°	$M_n = 2.000$ (masa molecular media en número)		
$=10^{-4}$	Benceno	Estireno= $2 \cdot 10^{-2}$	25°	$M_p = 6,3 \cdot 10^6$		Radio de giro $\bar{r}_g = 1800 \text{ \AA}$
$=5 \cdot 10^{-6}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25°	$M_p = 1,7 \cdot 10^6$		
$=2,5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25°	$M_p = 5,5 \cdot 10^5$		
$=2,5 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Vinil-2-piridina= 10^{-2}	25°	$M_p > 10^6$		
$=2,5 \cdot 10^{-5}$	Hexano/ Benceno	Vinil-2-piridina= 10^{-2}	25°	$M_p = 1,6 \cdot 10^6$		
$=10^{-5}$	THF	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	-78°			Adición 1,4 (total) = 12% " 1,2 = 27% " 3,4 = 61% Insaturación = 94%

410955



TABLE IV (continuación)

	Sistema cebador	Disolvente	Monómero, concentración en moles	Condiciones de temperatura de polimerización en °C.	Masa molecular o viscosidad al 25% en tolueno $\eta_{sp}/c, dl/g$	Observaciones
1010	Ejemplo Metal en película o virutas					
1015	K	THF	$[Z_{22}P] = 10^{-5}$	-78°		Adición (total) = 1,4 " = 1,2 " = 27% " = 3,4 " = 61% Insaturación = 94%
1020	K	THF	$[Z_{22}Z] = 10^{-5}$	-78°	$\eta_{sp}/c = 4,3$ $M_p = 2,7 \cdot 10^6$	Radio de giro = 1180 Å
1025	K	Tolueno	$[Z_{22}Z] = 2 \cdot 10^{-5}$	-40°	$M_p = 5 \cdot 10^6$	
1030	K	Benceno	$[Z_{22}Z] = 5 \cdot 10^{-5}$	25°	$DP > 5$ (grado de polimerización)	
1035	K	Benceno	$[Z_{22}Z] = 10^{-4}$	25°	$DP \leq 50$	Folimerización efectuada bajo gases inerte (N ₂ o argón)
1040	Na en virutas	Benceno	$[Z_{22}L] = 6 \cdot 10^{-3}$	25°		
1045	Cs	Tolueno	$[Z_{22}Z] = 2,5 \cdot 10^{-5}$	25°	DP 50	
	K	Tolueno	$[Z_{20}Z] = 8 \cdot 10^{-5}$	25°	$M_p > 10^6$	
	K	Tolueno	$[T_{20}Z] = 2,5 \cdot 10^{-5}$	25°	$M_p > 10^6$	
	K	THF	$[Z_{22}Z] = 4 \cdot 10^{-5}$	-40°	Polímero de muy grande masa molecular	
	Ca	THF	$[Z_{22}Z] = 4 \cdot 10^{-5}$	25°	$M_p = 3,8 \cdot 10^6$	
	K	Benceno	$[Z_{22}P] = 2,5 \cdot 10^{-5}$	25°	$M_p = 10^6$	
	K	Dioxano	$[Z_{22}Z] = 4 \cdot 10^{-5}$	25°	$M_p = 10^6$	Rendimiento 100%

1005

TABLA IV (continuación)

Ejem- plo nº	Sistema cebador		Disolvente	Monómero, concentra- ción $\frac{M}{m}$ en moles	Condiciones de temperatu- ra de poli- merización en ° C.	Masa cular visco- sidad en $\frac{g}{dl}$	
	Metal en película o virutas	Compuesto heterocícli- co, concen- tración $\frac{G}{G}$ en moles					
1010	12	K	$\frac{[22p]}{[22p]}=10^{-5}$	THF	Isopreno= $2,5 \cdot 10^{-2}$	-78º	
1015							
1020	13	K	$\frac{[222]}{[222]}=10^{-5}$	THF	Estireno= 10^{-2}	-78º	$\frac{[M]}{[M]}=2,$
	14	K	$\frac{[222]}{[222]}=2 \cdot 10^{-5}$	Tolueno	Estireno= 10^{-2}	-40º	Mp=5.
1025	15	K	$\frac{[222]}{[222]}=5 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Isopreno= 10^{-2}	25º	DP > (grado límer
	16	K	$\frac{[222]}{[222]}=10^{-4}$	Benceno	Butadieno= 10^{-2}	25º	DP ≤
1030	17	Na en virutas	$\frac{[221]}{[221]}=6 \cdot 10^{-3}$	Benceno	Estireno= 10^{-2}	25º	
	18	Cs	$\frac{[222]}{[222]}=2,5 \cdot 10^{-5}$	Tolueno	Isopreno= 10^{-2}	25º	DP
1035	19	K	$\frac{[220]}{[220]}=8 \cdot 10^{-5}$	Tolueno	Estireno= $2 \cdot 10^{-2}$	25º	Mp >
	20	K	$\frac{[T_2O]}{[T_2O]}=2,5 \cdot 10^{-5}$	Tolueno	Vinil-2-pi- ridina= 10^{-2}	25º	Mp >
1040	21	K	$\frac{[222]}{[222]}=4 \cdot 10^{-5}$	THF	Etileno= 10^{-2}	-40º	Polímero grande cular
	22	Ca	$\frac{[222]}{[222]}=4 \cdot 10^{-5}$	THF	Estireno= $2 \cdot 10^{-2}$	25º	Mp=3,
1045	23	K	$\frac{[22p]}{[22p]}=2,5 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Estireno= $2 \cdot 10^{-2}$	25º	Mp=10
	24	K	$\frac{[222]}{[222]}=4 \cdot 10^{-5}$	Dioxano	Estireno= $2 \cdot 10^2$	25º	Mp=10

418955



TABLA IV (continuación)

Concentración $\frac{C}{M}$ en moles	Disolvente	Monómero, concentración $\frac{M}{M}$ en moles	Condiciones de temperatura de polimerización en ° C.	Masa molecular o viscosidad al 25% en tolueno $\frac{\eta}{dl/g}$	Estructura del polímero	Observaciones
2×10^{-5}	THF	Isopreno = $2,5 \cdot 10^{-2}$	-78°		Adición 1,4 (total) = 12% " 1,2- = 27% " 3,4 = 61% Insaturación = 94%	
2×10^{-5}	THF	Estireno = 10^{-2}	-78°	$\eta = 4,3$ $M_p = 2,7 \cdot 10^6$		Radio de giro = 1180 A
2×10^{-5}	Tolueno	Estireno = 10^{-2}	-40°	$M_p = 5 \cdot 10^6$		
2×10^{-5}	Benceno	Isopreno = 10^{-2}	25°	DP > 5 (grado de polimerización)		
2×10^{-4}	Benceno	Butadieno = 10^{-2}	25°	DP < 50		
2×10^{-3}	Benceno	Estireno = 10^{-2}	25°			Polimerización efectuada bajo gas inerte (N ₂ o argón)
2×10^{-5}	Tolueno	Isopreno = 10^{-2}	25°	DP 50		
2×10^{-5}	Tolueno	Estireno = $2 \cdot 10^{-2}$	25°	$M_p > 10^6$		
2×10^{-5}	Tolueno	Vinil-2-piridina = 10^{-2}	25°	$M_p > 10^6$		
2×10^{-5}	THF	Etileno = 10^{-2}	-40°	Polímero de muy grande masa molecular		
2×10^{-5}	THF	Estireno = $2 \cdot 10^{-2}$	25°	$M_p = 3,8 \cdot 10^6$		
2×10^{-5}	Benceno	Estireno = $2 \cdot 10^{-2}$	25°	$M_p = 10^6$		
2×10^{-5}	Dioxano	Estireno = $2 \cdot 10^2$	25°	$M_p = 10^6$		Rendimiento 100%



TABLA VI

Ejemplo	Sistema cebador		Disolvente	Monómero \overline{M} (en moles)	Masa molecular	Observaciones
	Metal \overline{C} (en moles)	Compuesto heterocíclico aromático \overline{O} (en moles)				
1050	Na	$\overline{[221]} = 10^{-4}$	Benceno	Estireno = $2 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^5$	$T_g = 25^\circ C$ (temperatura de polimerización)
1055	Na	$\overline{[221]} = 5 \cdot 10^{-5}$	THF	Isopreno = $5 \cdot 10^{-2}$		$T_g = -40^\circ C$
1060	K	$\overline{[222]} = 2 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Estireno = $2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^6$	$T_g = 25^\circ C$
1065	K	$\overline{[222]} = 5 \cdot 10^{-5}$	Dioxano	Estireno = 10^{-2}	$12 \cdot 10^6$	$T_g = -40^\circ C$
1070	K	$\overline{[222]} = 3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Isopreno = $3 \cdot 10^{-2}$		
1075	K	$\overline{[222]} = 3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$		Estructura: Insaturación 92% Adición 1,2=36% " " 1,4=26% " " 3,4=38%
1080	K	$\overline{[222]} = 2 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Butadieno = 10^{-2}	6.000	$T_g = 25^\circ C$
	K	$\overline{[222]} = 2 \cdot 10^{-4}$	Dioxano	Butadieno = 10^{-2}	10.000	$T_g = -20^\circ C$
	K	$\overline{[222]} = 2,5 \cdot 10^{-4}$	Tolueno	Estireno = 10^{-2}		$T_g = -40^\circ C$
	K	$\overline{[222]} = 10^{-4}$	Benceno	Isopreno = $3 \cdot 10^{-2}$	25.000	$T_g = 25^\circ C$
	K	$\overline{[222]} = 5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Isopreno = $3 \cdot 10^{-2}$	$DP \geq 5$	$T_g = 25^\circ C$

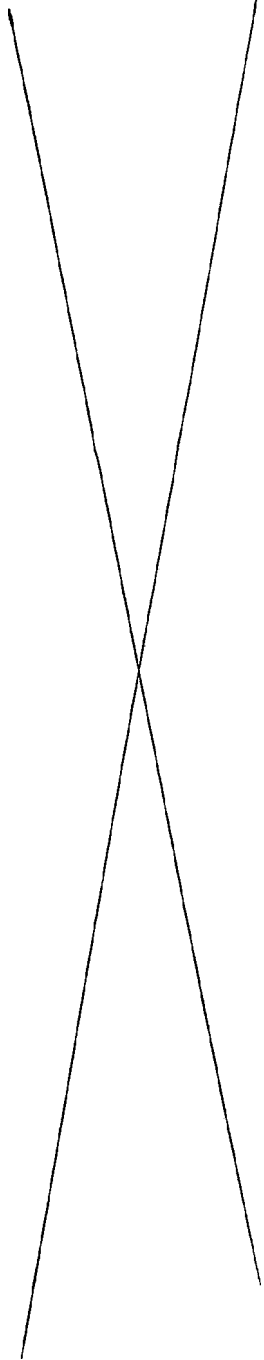


TABLA VI

Ejemplo nº	Sistema cebador		Disolvente	Monómero $\frac{[M]}{[C]}$ (en moles)		
	Metal	Compuesto heterocíclico $\frac{[C]}{[C]}$ (en moles)			Compuesto aromático $\frac{[C]}{[C]}$ (en moles)	
1050						
1055	45	Na	$\frac{[221]}{[C]} = 10^{-4}$	Naftaleno= 10^{-4}	Benceno	Estireno= 2.10^{-2}
	46	Na	$\frac{[221]}{[C]} = 5.10^{-5}$	Naftaleno= 5.10^{-5}	THF	Isopreno= 5.10^{-2}
1060	47	K	$\frac{[222]}{[C]} = 2.10^{-4}$	Naftaleno= 2.10^{-4}	Benceno	Estireno= 2.10^{-2}
	48	K	$\frac{[222]}{[C]} = 5.10^{-5}$	Naftaleno= 5.10^{-5}	Dioxano	Estireno= 10^{-2}
1065	49	K	$\frac{[222]}{[C]} = 3.10^{-5}$	Naftaleno= 10^{-5}	Benceno	Isopreno= 3.10^{-2}
1070						
	50	K	$\frac{[222]}{[C]} = 3.10^{-5}$	Naftaleno= 10^{-5}	Benceno	Metacrilato de metilo= 2.10^{-2}
1075	51	K	$\frac{[222]}{[C]} = 2.10^{-4}$	Naftaleno= 2.10^{-4}	Benceno	Butadieno= 10^{-2}
	52	K	$\frac{[222]}{[C]} = 2.10^{-4}$	Naftaleno= 2.10^{-4}	Dioxano	Butadieno= 10^{-2}
	53	K	$\frac{[222]}{[C]} = 2,5.10^{-4}$	Naftaleno= 10^{-4}	Tolueno	Estireno= 10^{-2}
1080	54	K	$\frac{[222]}{[C]} = 10^{-4}$	Alfa-metilestireno = 10^{-2}	Benceno	Isopreno= 3.10^{-2}
	55	K	$\frac{[222]}{[C]} = 5.10^{-4}$	Alfa-metilestireno = 5.10^{-4}	Benceno	Isopreno= 3.10^{-2}

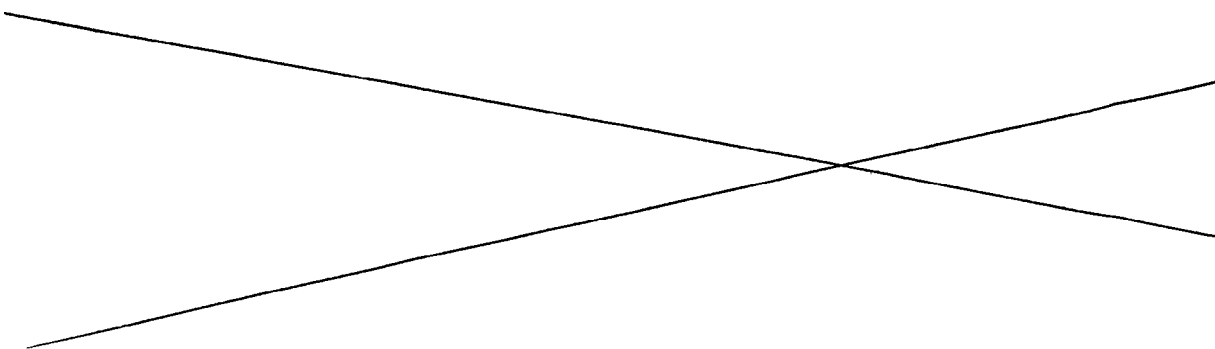




TABLA VI

Concentración (en moles)	Compuesto aromático (en moles)	Disolvente	Monómero $\frac{M}{M}$ (en moles)	Masa molecular	Observaciones
$= 10^{-4}$	Naftaleno= 10^{-4}	Benceno	Estireno= 2.10^{-2}	$7.5.10^5$	$T_p = 25^{\circ}C$ (temperatura de polimerización)
$= 5.10^{-5}$	Naftaleno= 5.10^{-5}	THF	Isopreno= 5.10^{-2}		$T_p = -40^{\circ}C$
$= 2.10^{-4}$	Naftaleno= 2.10^{-4}	Benceno	Estireno= 2.10^{-2}	$1,3.10^6$	$T_p = 25^{\circ}C$
$= 5.10^{-5}$	Naftaleno= 5.10^{-5}	Dioxano	Estireno= 10^{-2}	12.10^6	$T_p = -40^{\circ}C$
$= 3.10^{-5}$	Naftaleno= 10^{-5}	Benceno	Isopreno= 3.10^{-2}		
					Estructura: Insaturación 92% Adición 1,2=36% " 1,4=26% " 3,4=38%
$= 3.10^{-5}$	Naftaleno= 10^{-5}	Benceno	Metacrilato de metilo= 2.10^{-2}		Isotáctica= 8% Heterotáctica=39% Sindiotáctica=53%
$= 2.10^{-4}$	Naftaleno= 2.10^{-4}	Benceno	Butadieno= 10^{-2}	6.000	$T_p = 25^{\circ}C$
$= 2.10^{-4}$	Naftaleno= 2.10^{-4}	Dioxano	Butadieno= 10^{-2}	10.000	$T_p = -20^{\circ}C$
$= 2,5.10^{-4}$	Naftaleno= 10^{-4}	Tolueno	Estireno= 10^{-2}		$T_p = -40^{\circ}C$
$= 10^{-4}$	Alfa-metilestireno = 10^{-2}	Benceno	Isopreno= 3.10^{-2}	25.000	$T_p = 25^{\circ}C$
$= 5.10^{-4}$	Alfa-metilestireno = 5.10^{-4}	Benceno	Isopreno= 3.10^{-2}	$DP \geq 5$	$T_p = 25^{\circ}C$



TABLA VI (continuación)

Ejem- plo nº	Sistema cebador		Disolvente	Número M (en moles)	Masa molecular	Observa- ciones
	Metal Z (en moles)	Compuesto aromático C (en moles)				
1085						
56	K	[222] = $5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Butadieno = 10^{-2}	$DP \geq 10$	T _g = 25°C
1090						
57	K	[222] = $5 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Etileno = 10^{-2}	(Polímero de muy grande masa molecular)	T _g = 10°C (Insoluble en los disolventes corrientes)
1095						
58	Na	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$		T _g = 25°C Rendimiento: 90%
1100						
59	Na	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Isopreno = $2 \cdot 10^{-2}$		T _g = 25°C Rendimiento: 30%
60	K	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	THF	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$		T _g = 25°C Rendimiento: 100%
1105						
61	Li	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$		T _g = 25°C Rendimiento: 100%

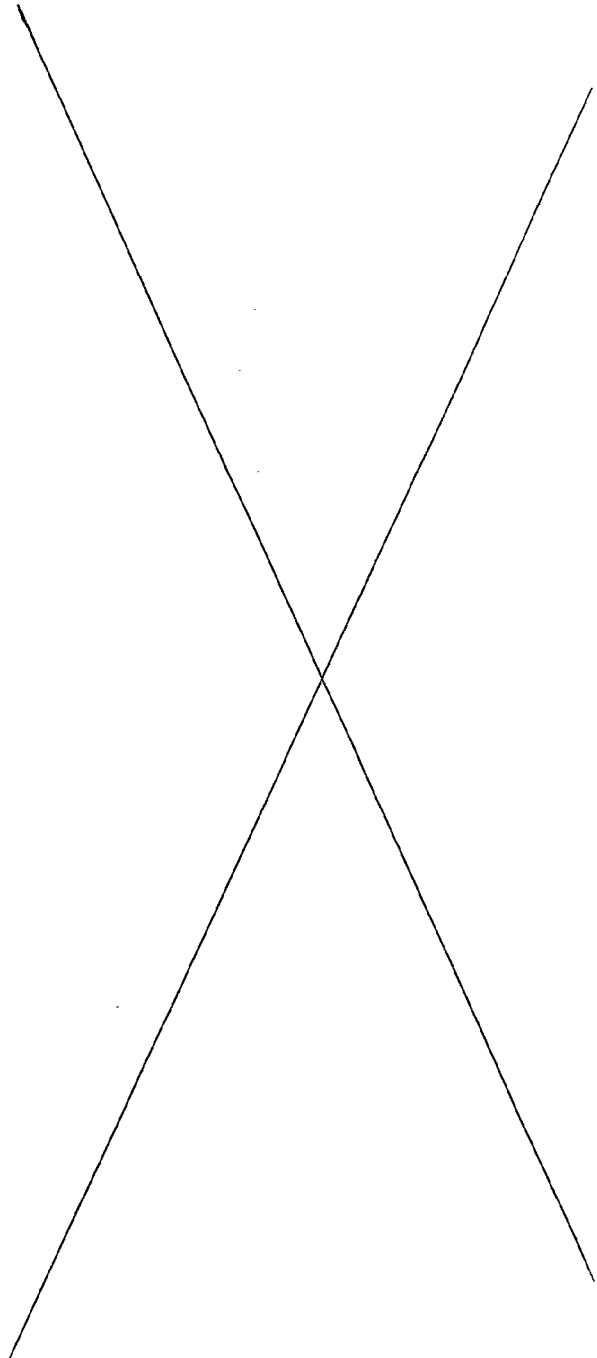


TABLA VI (continuación)

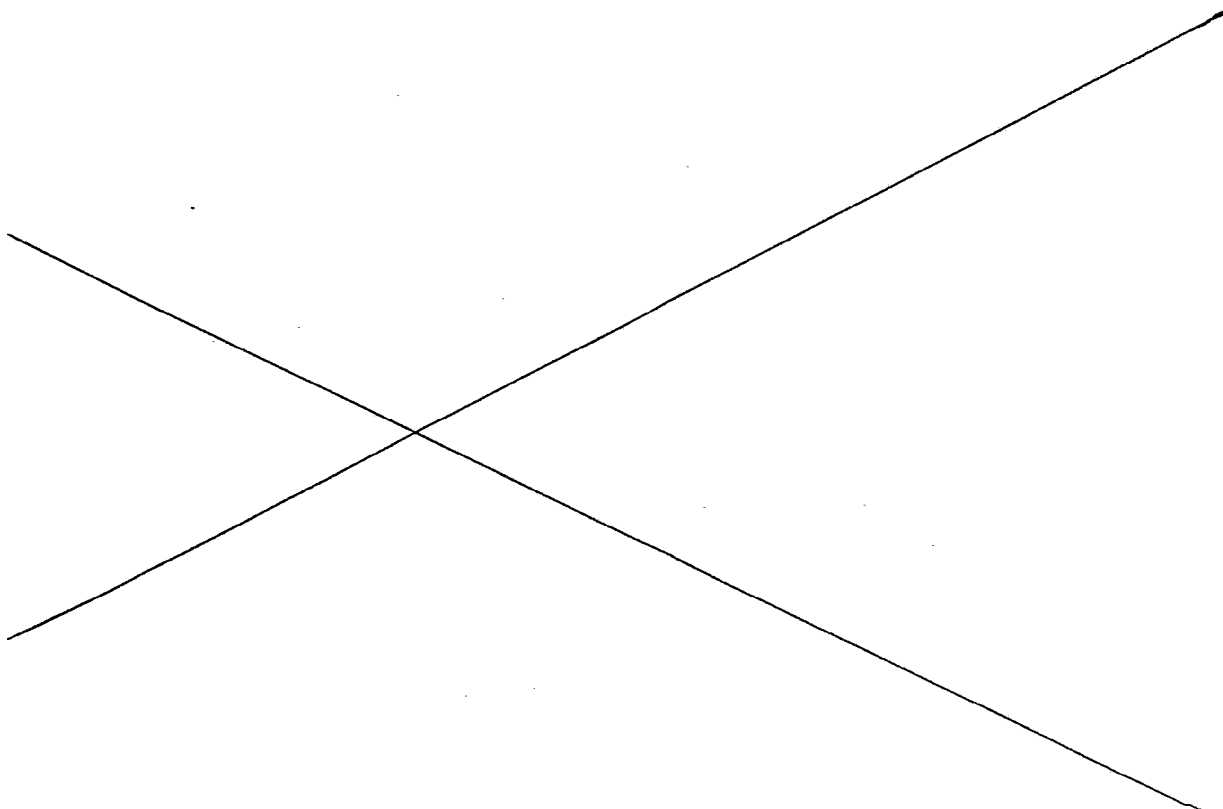
Ejem- plo nº	Sistema cebador		Disolvente	Monómer $\frac{[M]}{[C]}$ (en moles)		
	Metal	Compuesto heterocíclico $\frac{[222]}{[C]}$ (en moles)			Compuesto aromático $\frac{[C]}{[C]}$ (en moles)	
1085						
1090	56	K	$\frac{[222]}{[C]} = 5 \cdot 10^{-4}$	Alfa-metilesti- reno = $5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Butadien 10^{-2}
	57	K	$\frac{[222]}{[C]} = 5 \cdot 10^{-5}$	Alfa-metilesti- reno = 10^{-2}	Benceno	Etileno= 10^{-2}
1095						
	58	Na	$\frac{[222]}{[C]} = 3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno= $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacril de metil $2 \cdot 10^{-2}$
1100	59	Na	$\frac{[222]}{[C]} = 3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno= $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Isopreno $2 \cdot 10^{-2}$
	60	K	$\frac{[222]}{[C]} = 3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno= $3 \cdot 10^{-5}$	THF	Metacril de metil $2 \cdot 10^{-2}$
1105	61	Li	$\frac{[222]}{[C]} = 3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno= $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacril de metil $2 \cdot 10^{-2}$

413355



TABLA VI (continuación)

Concentración (moles)	Compuesto aromático (en moles)	Disolvente	Monómero \overline{M} (en moles)	Masa molecular	Observaciones
$5 \cdot 10^{-4}$	Alfa-metilestireno = $5 \cdot 10^{-4}$	Benceno	Butadieno = 10^{-2}	$DP \geq 10$	$T_g = 25^\circ C$
$5 \cdot 10^{-5}$	Alfa-metilestireno = 10^{-2}	Benceno	Etileno = 10^{-2}	(Polímero de muy grande masa molecular)	$T_g = 10^\circ C$ (Insoluble en los disolventes corrientes)
$3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno = $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$	-	$T_g = 25^\circ C$ Rendimiento: 90%
$3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno = $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Isopreno = $2 \cdot 10^{-2}$	-	$T_g = 25^\circ C$ Rendimiento: 30%
$3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno = $3 \cdot 10^{-5}$	THF	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$	-	$T_g = 25^\circ C$ Rendimiento: 100%
$3 \cdot 10^{-5}$	Naftaleno = $3 \cdot 10^{-5}$	Benceno	Metacrilato de metilo = $2 \cdot 10^{-2}$	-	$T_g = 25^\circ C$ Rendimiento: 100%





1110 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

1115 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

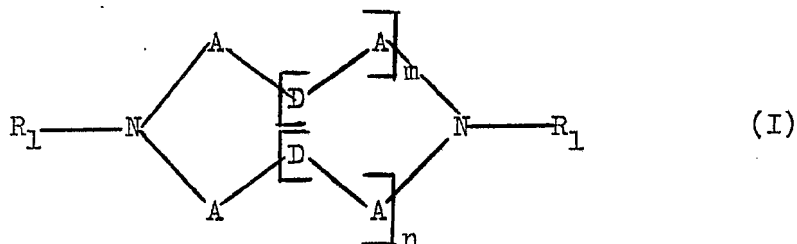
N O T A :
=====

1120 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1125 1).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, caracterizado por el hecho de que la polimerización o la copolimerización es conducida en medio disolvente orgánico apolar o débilmente polar, en presencia del cebador aniónico y de un agente complejante macroheterocíclico de fórmula

1130 I:

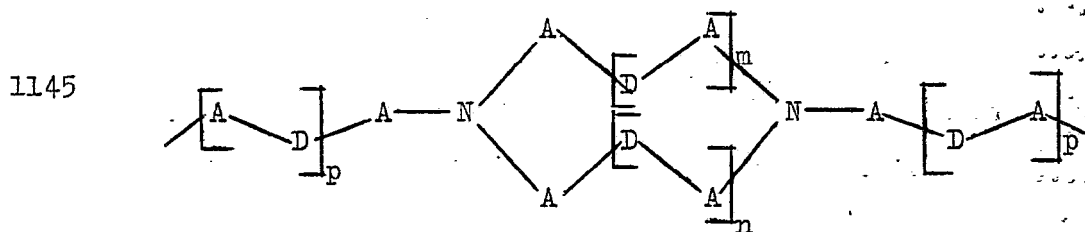
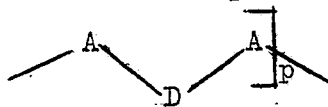
1135



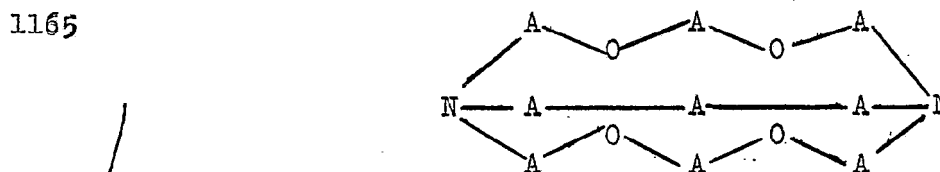
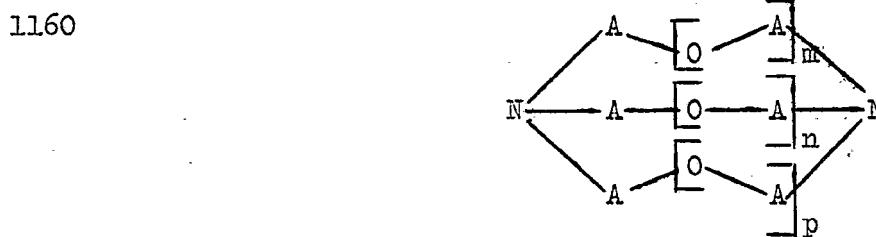


en la cual:

- 1140 - R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo de hidrocarburo, un grupo alcoxycarbonilo o bien los dos R_1 , tomados juntos, pueden formar un grupo de fórmula general:

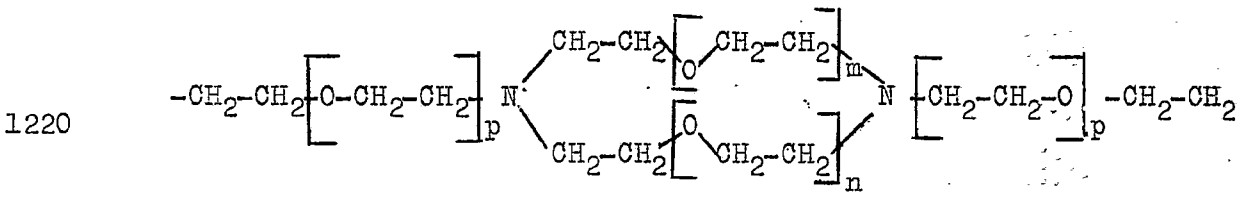
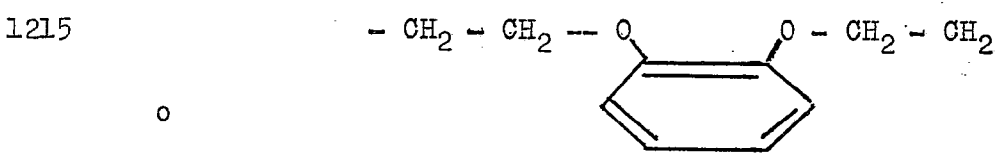
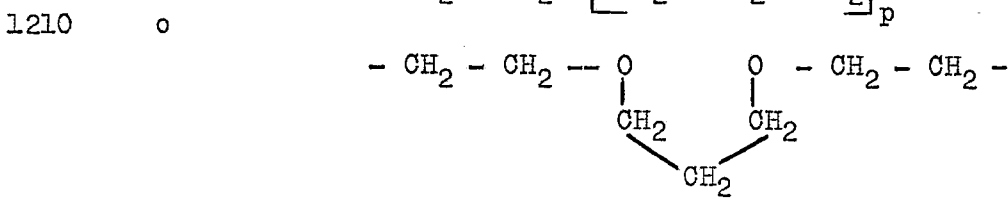
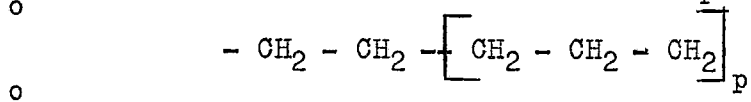
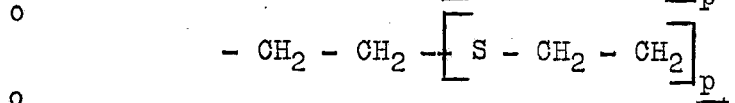
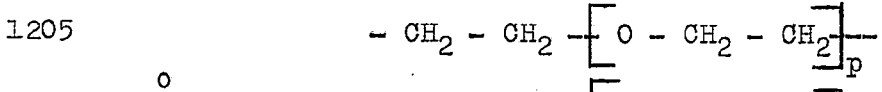


- 1150 - A es un grupo de hidrocarburo,
- D es un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo de hidrocarburo, siempre que cuando menos dos de los grupos D sean átomos de oxígeno o de azufre y que, cuando R_1 es un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo o un grupo alcoxycarbonilo, mientras que uno de estos dos grupos D es oxígeno o azufre y el otro es oxígeno.
- 1155 - n, p son números enteros comprendidos entre 1 y 3 y m es igual a 2 ó 3, y más particularmente un agente complejante macroheterocíclico que presenta una de las configuraciones siguientes:



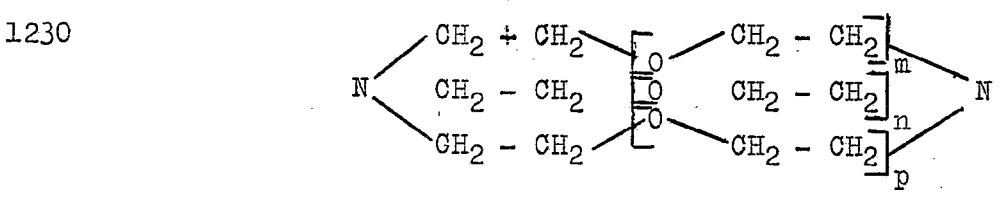


entre los dos átomos de nitrógeno de la molécula:



y n y p son números enteros comprendidos entre 1 y 3 y m es igual a 2 ó 3.

1225 3).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que el agente complejante macroheterocíclico responde a la fórmula general:



1235 en la cual n, p son números enteros comprendidos entre 1 y 3, y m es igual a 2 ó 3, y especialmente:



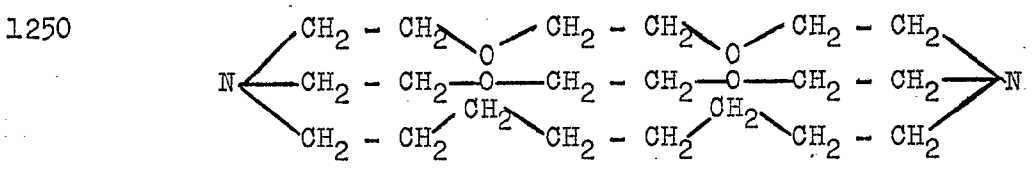
- el diaza-1,10-tetraoxa-4,7,13,18, biciclo- [5,5,8]-eicosano,



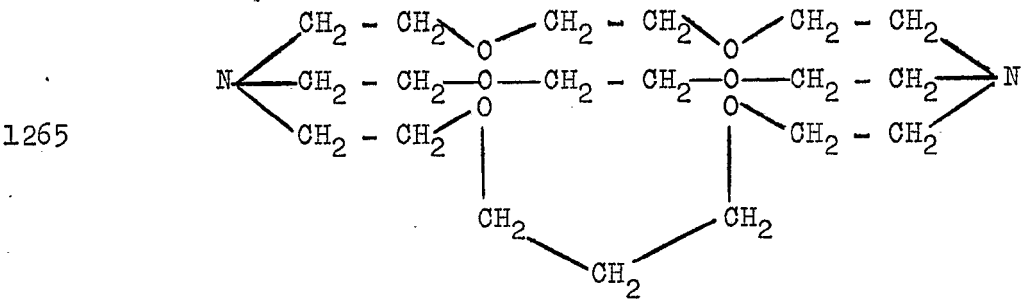
21 SET. 1973

- el diaza-1,10-pentaoxa-4,7,13,16,21-biciclo-8,8,5-tricosano,
- 1240 - el diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo-8,8,8-hexacosano,
- el diaza-1,13-heptaoxa-4,7,10,16,19,24,27-biciclo-8,8,11-nonacosano.

4).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que el agente complejante es el diaza-1,10-tetraoxa-13,16,21,24-biciclo-8,8,8-hexacosano

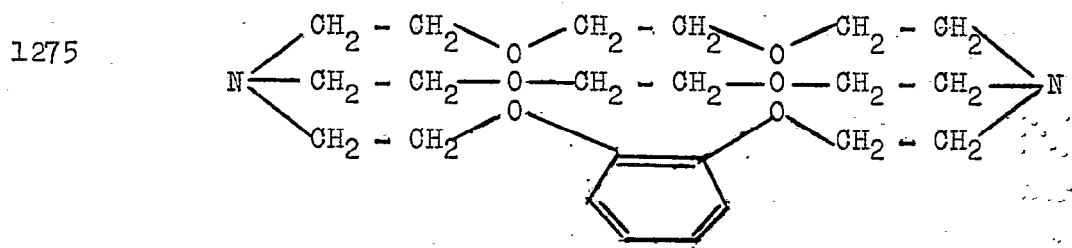


1255 5).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 2(, caracterizado por el hecho de que el agente complejante es el diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,26-biciclo-8,8,9-heptacosano

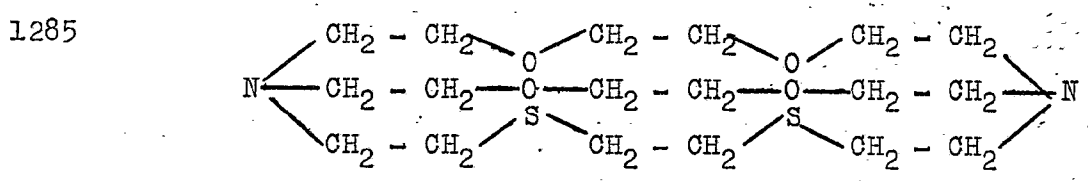


1265 6).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos me-

1270 diante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que el agente complejante es el diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-benzo-5,6-biciclo- $\overline{8,8,8}$ -hexacosano.

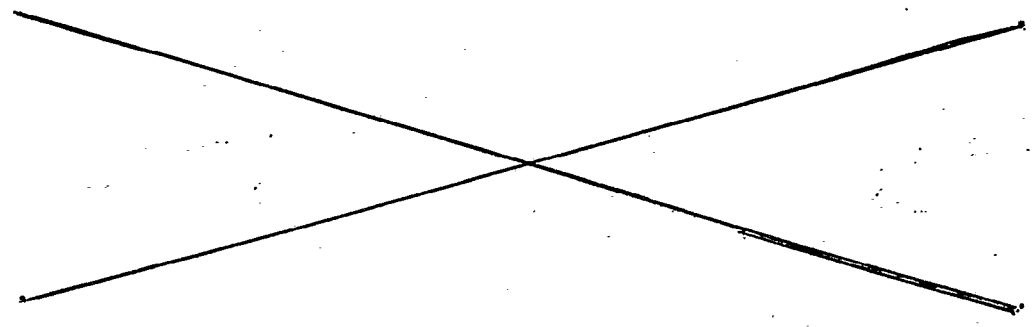


1280 7).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que el agente complejante es el diaza-1,10-tetraoxa-4,7,13,16,ditia-21,24-biciclo- $\overline{8,8,8}$ -hexacosano

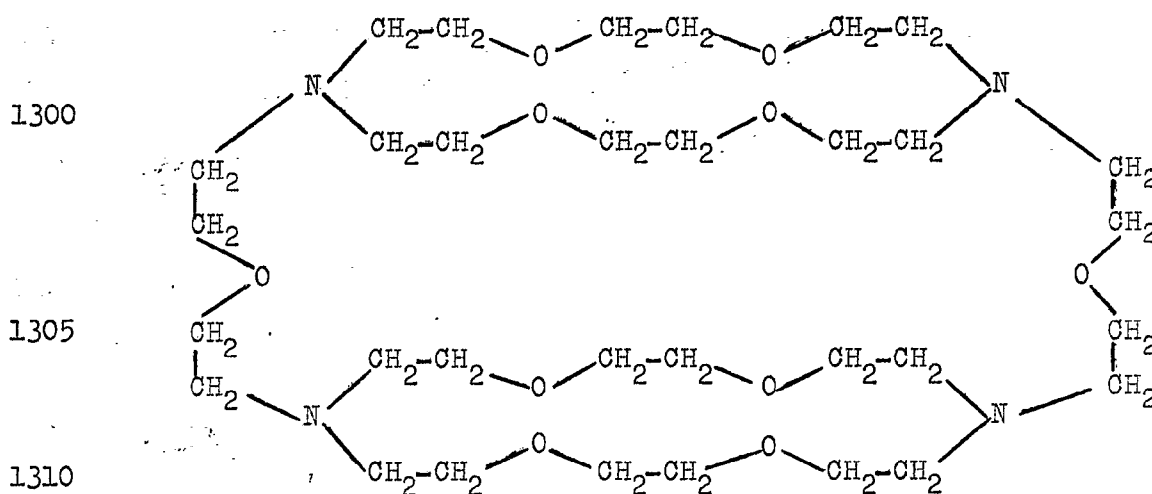


1290 8).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que el agente complejante es el tetraaza-1,7,16,22-decaoxa-4,10,13,19,25,28,33,36,41,44-triciclo- $\overline{20,8^1,22,8^1,22,8^7,16^7}$ -hexatetracontano

1295



6/



9).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el cebador aniónico es elegido en uno de los grupos siguientes:

- metales de los grupos I y II,
- hidróxidos de los metales de los grupos I y II,
- alcoholatos de los metales de los grupos I y II,
- amidos de metales del grupo I del tipo $\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix} N M$, donde R_1, R_2 es hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o arilo y M es un metal del grupo I,
- compuestos MX_n donde, M es un metal del grupo I ó II o los subgrupos correspondientes, n es la valencia del metal, X es un halógeno, un grupo nitrilo, sulfocianuro o acetato,
- derivados organometálicos RM mono- y di-funcionales donde M indica un metal del grupo I ó II, R un radical alquilo, cicloalquilo o arilo,
- complejos aromáticos de los metales de los grupos I y II,

U



1330 - oligómeros y polímeros vivos mono- y di-funcionales.

10).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 9), caracterizado por el hecho de que el cebador aniónico es elegido entre los siguientes:

- 1335
- litio, sodio, potasio, cesio metálico,
 - potasa,
 - t-butilato, t-amilato, n-amilato alcalino,
 - sulfocianuro de potasio, bromuro de potasio, acetato de potasio,
- 1340
- n-butil-litio, t-butil-litio, carbacil-potasio, carbacil-sodio,
 - naftaleno-sodio, naftaleno-litio, naftaleno-potasio,
 - alfa-metilestireno-sodio o potasio, difenil-1,1-etileno-sodio o potasio, polisulfuro de propileno-sodio, poliestireno-litio.
- 1345

11).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico apolar o débilmente polar es un disolvente orgánico con una constante dieléctrica que no supera 10 en las condiciones normales de temperatura y de presión.

1350

12).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 11), caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico apolar o débilmente polar es elegido entre los siguientes:

1355

W



1360

- hidrocarburos saturados lineales y cíclicos, especialmente el hexano, el heptano, el ciclohexano,
- hidrocarburos aromáticos, especialmente el benceno, el tolueno,
- éteres lineales y cíclicos, especialmente el éter etílico,

1365

co, dioxano, dimetoximetano, tetrahidropirano, dimetoxietano, tetrahidrofurano.

1370

13).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el agente complejante es utilizado en cantidad cuando menos equimolar, y con preferencia en exceso con respecto al cebador aniónico.

1375

14).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de prepararse primero la solución de cebador haciendo reaccionar el cebador aniónico con el agente complejante, en medio disolvente apolar o débilmente polar, y añadirse luego el monómero para polimerizar.

1380

1385

15).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 14), caracterizado por prepararse la solución de cebador añadiendo el agente complejante a un metal del grupo I, en forma de película o en forma finamente dividida, en un disolvente orgánico apolar o débilmente polar, para formar una solución del metal a la temperatura ambiente o a una



1390 temperatura más baja.

16).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 14), caracterizado por prepararse la solución de cebador añadiendo el agente complejante a un metal alcalino en medio disolvente orgánico apolar o débilmente polar, para formar una solución de dicho metal, añadiendo luego un hidrocarburo aromático, con preferencia bifenilo, naftaleno, fenantreno, pireno, antraceno, para formar un complejo hidrocarburo aromático-metal alcalino.

17).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 15), caracterizado por el hecho de que el metal es sodio, potasio o cesio, el agente complejante es diaza-1,10-pentaoxa-4,7,13,16,21-biciclo- $\left[\begin{smallmatrix} 8,8,5 \end{smallmatrix} \right]$ tricosano o diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo- $\left[\begin{smallmatrix} 8,8,8 \end{smallmatrix} \right]$ -hexacosano y el disolvente orgánico es benceno o tolueno.

18).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 16), caracterizado por el hecho de que el metal es sodio, potasio o litio, el agente complejante es diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo- $\left[\begin{smallmatrix} 8,8,8 \end{smallmatrix} \right]$ -hexacosano, el hidrocarburo aromático es naftaleno y el disolvente orgánico es benceno o tolueno.

19).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico,

ll



1420 según la reivindicación 14), caracterizado por el hecho de que el cebador es potasio, el agente complejante es diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo- \sphericalangle 8,8,8 \sphericalangle -hexacosano y el disolvente orgánico es tetrahidrofurano o benceno.

1425 20).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 14), caracterizado por el hecho de que el cebador es tiocianato de potasio, el agente complejante es diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo- \sphericalangle 8,8,8 \sphericalangle -hexacosano y el disolvente es tetrahidrofurano.

1430 21).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 14), caracterizado por el hecho de que el cebador es acetato de potasio, el agente complejante es diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-benzo-5,6-biciclo- \sphericalangle 8,8,8 \sphericalangle -hexacosano y el disolvente orgánico es tetrahidrofurano.

1435 22).- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización de monómeros olefínicos, vinílicos y heterocíclicos mediante unos cebadores aniónicos en medio disolvente orgánico, según la reivindicación 14), caracterizado por el hecho de que el cebador aniónico es alfa-metilestireno tetrámero-potasio, el agente complejante es diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciclo- \sphericalangle 8,8,8 \sphericalangle -hexacosano, y el disolvente orgánico es tetrahidrofurano o benceno.

1440 23).- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y/O DE COPOLIMERIZACION DE MONOMEROS OLEFINICOS, VINILICOS Y HETEROCICLICOS MEDIANTE UNOS CEBADORES ANIONICOS EN MEDIO DISOLVENTE ORGANICO".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memo-

CC



ria que consta de cincuenta hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 21 de Septiembre de 1973.

P. A.

Modesta Polo
E.F.

