



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCIÓN

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	459105		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			25 MAYO 1977		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
	21861/76		26 Mayo 1976		GRAN BRETAÑA
	52387/76		15 Diciembre 1976		GRAN BRETAÑA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

54	TITULO DE LA INVENCIÓN
" PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION DE MONOMEROS VINILICOS HETEROCICLICOS O DIENOS SUSCEPTIBLES DE POLIMERIZAR ANIONICAMENTE ".	

71	SOLICITANTE (S)
SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, S.A.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
12, Quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 (Francia).	

72	INVENTOR (ES)
Sylvie, Louise, Pierrette BOILEAU; Paul, Jean CAUBERE; Serge, Louis, Marie LECOLIER y Serge, Fernand RAYNAL.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	

La presente invención se refiere a nuevos sistemas de iniciadores para la polimerización aniónica, a un procedimiento de polimerización aniónica, utilizando estos iniciadores, y a los polímeros obtenidos por este procedimiento.

Las primeras polimerizaciones aniónicas han sido efectuadas por WURZ sobre óxido de etileno y se describen en particular en publicaciones de este autor que se remontan al año 1863 (Annales de Chimie et de Physique, volumen 69, páginas 330-334), y al año 1878 (Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de París, volumen 86, páginas 1176, etc.). Más tarde, MATTHEWS y STRANGE, en la patente británica 24.790 de 1910 han descrito una polimerización aniónica de los dienos, mientras que en 1914, SCHLENK y socios en Chemische Berichte, volumen 47, páginas 473 y siguientes, describían la del estireno.

Sin embargo, es a Ziegler de Alemania, en particular, que corresponde, después de sus trabajos realizados a partir de 1925, el mérito de la explicación del mecanismo de la polimerización aniónica, que es el mismo para los monómeros vinílicos, heterocíclicos o diénicos.

Mientras que numerosos trabajos confirmaban las hipótesis formuladas muy temprano con respecto a los mecanismos de la reacción, otros equipos se concentraron en la investigación de nuevos iniciadores, debido a la importancia evidente de estos últimos para el éxito de la aplicación industrial de la polimerización aniónica.

Al respecto, es preciso distinguir perfectamente la diferencia entre la polimerización aniónica pura de la

que se trata en lo que sigue, y la polimerización aniónica coordinada que pone en juego iniciadores tales como las sales de aluminio, de antimonio y de los metales de transición (por ejemplo los catalizadores bimetálicos llamados de Ziegler-Natta) y que no tiene relación con el campo de aplicación de la invención.

Por consiguiente, en el ámbito de la polimerización aniónica, se conocen principalmente el sodio como iniciador "histórico", los derivados organosódicos (tal como el naftaleno-sodio) y, principalmente, los derivados organolíticos, (tales como los alquil-litios) como los iniciadores "industriales".

Desgraciadamente, estos iniciadores son, de manera general, de utilización costosa, ya que son caros por si mismo y necesitan precauciones de utilización muy apremiantes debido en particular a su sensibilidad al calor y a la humedad que dificulta su almacenado. Por otra parte, su eficacia no siempre es suficiente para dar lugar a cinéticas de reacción industrialmente satisfactorias con algunos monómeros.

Las soluciones propuestas se refieren particularmente a este último inconveniente. Por ejemplo, ha sido posible modificar la acción de los alquil-litios con la ayuda de poliaminas ternarias y de polieteres (patente británica 1.066.667) para fabricar copolímeros con estructura desordenada. Simultáneamente, se ha conseguido exaltar los efectos de los alquil-litios con la ayuda de polietilenglicoles (patente británica 1.076.897) de aminoalcoholes y de alcohalcoholes (Maruhashi y Takida, Die Makromolekulare Chemie, volumen 124 (1969), páginas 172-185) de alco-

hóles inferiores (Wiles y Bywater, Journal of Physical Chemistry, volumen 68, número 7 (1964), páginas 1983-1987) y de alcoholatos alcalinos (Hsieh et Wofford, Journal of Polymer Science, capítulo A-1, volumen 7 (1969); páginas 5 449-469. Unos efectos del mismo orden han sido señalados asociando un alcoxiálcohol con un alquil-magnesio (Narita y socios, Polymer Journal, volumen 4, número 4 (1973) páginas 421-425, los t-butilatos de sodio o de potasio con un alquil-sodio (Tai Chun Cheng y socios, Journal of Polymer Science, volumen 11 (1973), páginas 253-259) o con un 10 metal alcalino (Tai Chun Cheng y socios, Ibidem, volumen 14 (1976), páginas 573-581).

Estos iniciadores, a pesar de su variedad, tienen sin embargo en común la propiedad de contener por lo menos 15 un elemento constitutivo que es intrínsecamente un iniciador bastante eficaz en las condiciones indicadas, o en condiciones parecidas. Algunos resultan incluso de la asociación de dos constituyentes que son iniciadores por si mismos. Estas propuestas no permiten pues escapar a las numerosas limitaciones mencionadas más arriba y relacionadas 20 con la fragilidad de estos iniciadores.

La solicitante ha descubierto ahora un iniciador de polimerización aniónica que permite paliar los inconvenientes anteriores y que resulta de la asociación de 25 dos tipos de compuestos, siendo cada uno de ellos, al ser utilizado aisladamente, ya sea completamente inactivo como iniciador, ya sea solamente activo como iniciador en condiciones extremadamente favorables (sulfuro de propileno) o particulares e industrialmente sin ningún interés (amoniaco 30 líquido). Los iniciadores según la invención son interesantes

con todos los monómeros de los cuales se sabe que su polimerización se efectúa por un mecanismo puramente aniónico, y permiten efectuar polimerizaciones en solventes poco polares o no polares.

5 Los iniciadores según la invención se caracterizan en que resultan de la asociación en un solvente, de un amiduro alcalino, y de la sal del mismo metal alcalino, y por lo menos de un compuesto hidróxilo. Los iniciadores preferidos son los que se obtienen mediante la acción de
10 dicho amiduro sobre el compuesto hidroxilado correspondiente a dicha sal.

Estas asociaciones han sido puestas en evidencia por Caubère y Loubinoux (Bulletin de la Société Chimique France (1968), páginas 3857-3861 e Ibidem (1969), páginas
15 2483-2489) y se llaman "bases complejas". Coudert, en su tesis sostenida el 22 de octubre de 1974 en Nancy (Francia), ha demostrado que unas bases complejas pueden ser empleadas para efectuar algunas reacciones muy particulares de alquilación, de carbonatación y de eliminación.
20 ción.

Entre los compuestos hidroxilados, cuyas sales alcalinas, asociadas con el amiduro del mismo metal, forman bases complejas particularmente adecuadas, como iniciadores de reacciones de polimerización aniónica, pueden
25 indicarse en particular los siguientes:

- los alcoholes primarios de fórmula R-OH, en la cual R es un grupo alquilo lineal, que incluye, preferentemente, más de dos átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado, o un grupo alquilo que incluye un grupo cicloalquilo o un grupo éter cíclico o un grupo alquilo li-
30

neal que incluye por lo menos una insaturación etilénica y por lo menos dos átomos de carbono o que incluye por lo menos un grupo aromático.

- alcoholes secundarios o ternarios, de fórmula

5 $R' - OH$, en la cual R' es un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo cicloalquilo o un grupo policicloalquilo.

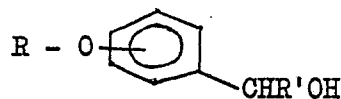
- los alcoholes aromáticos de fórmula $R'' - OH$, en la cual R'' es un grupo arilo o poliarilo, eventualmente sustituido por grupos alquilo, alcoxi, o aminoalquilo.

10 - glicoles bi-ternarios de cadena alquilo, en la cual los grupos hidroxilos están en posición - 1,2, - 1,3 ó - 1,4.

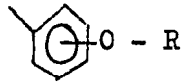
- éteres alcoholes, amino alcoholes, poliéter alcoholes, poliaminoalcoholes y poliaminoéteres alcoholes de fórmula

15 $R (- Y - CHR_1 - CHR_2 -) - OH$ (I) en la cual R es un grupo alquilo, cicloalquilo, aralalquilo, alquilarilo o arilo, en la cual Y es un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno sustituido por un grupo alquilo (los Y pueden ser todos oxígenos o todos nitrógenos sustituidos o bien algunos pueden ser oxígenos y los otros nitrógenos sustituidos),
 20 en los cuales R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, siendo Y forzosamente un oxígeno cuando R_1 y/o R_2 son un grupo metilo o etilo, y siendo n un número entero incluido entre
 25 1 y 10.

- éteres alcoholes de fórmula



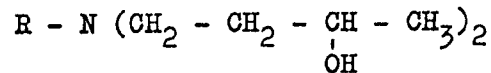
30 en la cual R tiene el significado anterior y R' es un átomo o un grupo



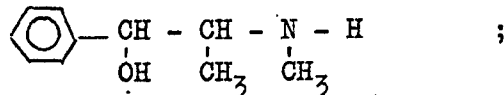
- enoles de las cetonas de fórmula $\text{R}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CHR}_4\text{R}_5$

(alcoholes vinílicos) en la cual R_3 es un grupo hidrocarbilo y R_4 y R_5 son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

Otros compuestos hidroxilados adecuados son las diolaminas de fórmula:



en la cual R es un grupo alquilo (en particular el grupo metilo); el aminoalcohol de fórmula:



- las mezclas industriales de monoeteres de polialcoxi glicoles de fórmula (I) en la cual Y es oxígeno y n tiene un valor tal que las cadenas contienen hasta 100 átomos de carbono, los tioles, los tiofenoles y los trialquisilanos (salvo el trimetilsilanol).

Está claro que las listas que anteceden no son exhaustivas y que otros compuestos hidroxilados son adecuados, y por tanto deben considerarse como formando parte de la solicitud ya que se refieren al mismo invento. Sin embargo, estos últimos son de interés técnico y/o económico reducido.

El punto común y capital de todos los iniciadores según la invención es el amiduro de metal alcalino. Como amiduros, tan solo los amiduros de sodio de litio y de potasio son industriales. El amiduro de sodio es sin embargo

ampliamente preferido ya que facilita técnicamente excelentes resultados y es mucho más económico y menos tóxico que el amiduro de litio (muy reactivo e irritante para las vías respiratorias) o el amiduro de potasio (tóxico y costoso).

Los iniciadores según la invención se preparan en presencia de un solvente o de una mezcla de solventes. Es preciso entender claramente que en las bases complejas utilizadas en la presente invención, el cation alcalino participa en la construcción de los agregados, de los cuales se indican algunas representaciones esquemáticas más adelante, y que están constituidos además por los aniones amiduros e hidroxilatos procedentes del compuesto hidroxilado asociado. El número de las moléculas de amiduro que han de ser asociadas mediante función hidróxila del compuesto hidroxilado es, preferentemente, del orden de 3, es decir, incluido entre 2,5 y 3,5. Este número puede ser ligeramente superior sin inconveniente, aunque si es muy superior (por ejemplo superior a 10) y principalmente si es muy inferior (por ejemplo inferior a 2) el iniciador puede perder parcial o totalmente su eficacia. En otros términos, en el interior del solvente, la reacción molar del amiduro, con respecto a las funciones "alcoxido alcalino" debe ser preferentemente del orden de 2, ya que otras relaciones conducen generalmente a un iniciador que presenta una menor eficacia e incluso una ausencia de actividad.

Los solventes utilizables para preparar los iniciadores según la invención han de ser apróticos y pueden ser polares, débilmente polares o incluso apolares. Pueden utilizarse solventes polares siempre y cuando su estructura

no les hagan susceptibles a la acción de las bases complejas utilizadas según la invención. Por ejemplo, la hexametil-fosfotriamida (HMPT) puede ser utilizada hasta 25°C aproximadamente, pero por ejemplo, el dimetilsulfoxido (DMSO), la dimetil formamida (DMF) o la N-metilpirolidona son degradados por las bases complejas y han de ser preferentemente evitados. Los solventes polares son de cualquier manera, en el ámbito al cual se aplica la invención, de un interés económico e industrial reducido. Otros solventes apróticos de polaridad netamente inferior pueden ser utilizados, por ejemplo la piridina ($\epsilon = 12,3$ a 25°C), aunque pueden sufrir una degradación al cabo de un cierto tiempo, en particular si la temperatura es algo elevada.

Los solventes apróticos poco polares (de constante dieléctrica 10 a 25°C) son particularmente adecuados para preparar los iniciadores según la invención. Por ejemplo, los éteres o poliéteres lineales o cíclicos, tales como el tetrahidrofurano (THF), el dimetoxietano (DME), las glimas, las diglimas y las triglimas dan buenos resultados, generalmente en un tiempo muy corto.

Sin embargo, y se trata aquí de una ventaja apreciable de los iniciadores según la invención, también pueden prepararse fácilmente en un solvente apolar que puede ventajosamente ser el mismo donde se efectúa la polimerización ulterior. De este modo pueden utilizarse alcanos o cicloalcanos tal como el hexano, el heptano o el ciclohexano o arenos tales como el benceno o el tolueno.

Cuando se utilizan solventes que incluyen puentes éteres, es importante proceder cuidadosamente a la eliminación del oxígeno y de los peróxidos contenidos, utilizando

métodos conocidos.

La preparación de los iniciadores según la invención puede efectuarse utilizando varios métodos sensiblemente equivalentes, ya que se trata de poner en presencia el amiduro alcalino y el compuesto hidroxilado, en un solvente. Sin embargo, estas variantes no son equivalentes desde el punto de vista económico.

A este respecto, la variante de preparación más interesante y que es preferida, consiste en introducir en el reactor en primer lugar el solvente y a continuación el amiduro alcalino y finalmente el compuesto hidroxilado, preferentemente bajo agitación.

De acuerdo con otras variantes no recomendadas, se añade una suspensión del amiduro alcalino a una solución de compuesto hidroxilado en dicho solvente, o bien se sitúan el compuesto hidroxilado y el amiduro en el reactor y el solvente se vierte solamente por encima.

Igualmente es posible, aunque ello no presente ningún interés, preparar el iniciador según la invención poniendo en presencia una suspensión de amiduro alcalino en un solvente y una solución de la sal del mismo metal alcalino de un compuesto hidroxilado (esta solución contiene siempre compuesto hidroxilado libre, por lo menos en el estado de vestigios), lo que implicaría que este último hubiera sido fabricado por separado y anteriormente. En este caso, se volvería a una situación ya encontrada en la técnica anterior, cuyos inconvenientes han sido ya demostrados.

La reacción de formación de la base compleja da lugar al mismo tiempo a la formación del iniciador según

la invención y al desprendimiento, generalmente perceptible, de amoniaco procedente de la acción del anión amiduro en el protón del compuesto hidroxilado. Después de formarse la base compleja, se obtiene una mezcla que presenta generalmente varias capas. La capa inferior está compuesta por amiduro alcalino sólido no complejado o incompletamente complejado. La capa superior contiene base compleja en solución límpida. Con algunos solventes se observa una capa intermedia que es una suspensión lechosa que puede presentar hasta la consistencia de un gel.

El amiduro alcalino se utiliza preferentemente triturado bajo la forma de partículas cuyo tamaño medio es función del tamaño del reactor de polimerización, pudiendo ser el tamaño de las partículas tanto mayor cuanto más importante es el tamaño del reactor. La trituración puede efectuarse en presencia de una pequeña cantidad de solvente poco polar aprótico.

El amiduro alcalino utilizado puede ser de la calidad empleada para análisis o del tipo de pureza comercial. Puede incluir una cierta proporción de sosa, en la medida en que está es bien conocida, de tal manera que sea posible preparar la base compleja con unas proporciones auténticas de reactivos que se preconizan más arriba.

Por lo que a la humedad se refiere, conviene eliminarla de los reactivos, solventes y aparatos utilizados. Sin embargo, se observará que el precio del amiduro de sodio, autoriza una desecación menos perfecta que en el caso de la preparación de los iniciadores conocidos. En efecto, la utilización de un ligero exceso de amiduro alcalino permite eliminar los excesos de humedad de manera muy suficiente

mediante reacción de dicho amiduro con dichos vestigios de humedad para formar productos que no perjudican la reacción de formación de la base compleja o, a continuación, la reacción de polimerización.

5 La reacción de formación de la base compleja se efectúa ventajosamente, en algunos casos, en el reactor que sirve a continuación para la polimerización, ya que esto permite reducir la introducción de agua en el aparato. Esta reacción se efectúa preferentemente a una temperatura
10 de 20 a 60°C. Es posible operar a una temperatura más baja, aunque la reacción de formación necesita un tiempo proporcionalmente más largo, y puede incluso desaparecer, en general por debajo de 0°C. Igualmente, puede operarse a temperatura más alta, pero en este caso los riesgos de degra-
15 dación del amiduro alcalino o del solvente aumentan. Se recomienda agitar el medio.

En la mayoría de los casos, la duración de la reacción de formación del iniciador es de por lo menos una hora, sin rebasar 4 horas. Sin embargo, en casos rebeldes
20 puede precisarse un calentamiento mucho más prolongado.

Finalmente, conviene observar que los iniciadores según la invención presentan una flexibilidad de utilización que se encuentra varias veces entre los iniciadores conocidos anteriormente. En efecto, si es preciso preparar,
25 por motivos de comodidad o de necesidad, el iniciador en un solvente que no es el mismo que el solvente donde se efectuará ulteriormente la polimerización, se presentan generalmente dificultades. En efecto, la polaridad del medio se modifica y, por ejemplo, la estructura del polímero ob-
30 tenido no es la que se esperaba. Por el contrario, los ini-

ciadores según la invención pueden prepararse en un primer solvente, por ejemplo un solvente poco polar, y a continuación dicho solvente se evapora bajo vacío casi totalmente, y finalmente un segundo solvente, por ejemplo apolar, en el cual se desea efectuar la polimerización, se introduce sobre la base compleja cuyas propiedades han permanecido intactas. La invención permite por tanto obtener unas condiciones dadas para realizar la síntesis del iniciador sin reducir de manera cualquiera las posibilidades de realizar la polimerización en condiciones ideales fijadas de antemano.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de polimerización caracterizado porque se utiliza un iniciador del tipo descrito más arriba.

Se ha observado al respecto que es posible asociar al/amiduro varios compuestos hidroxilados diferentes al mismo tiempo: hasta ahora no ha parecido desprenderse ninguna ventaja particular de esta variante.

El hecho de utilizar los iniciadores según la invención no introduce limitaciones inhabituales durante la polimerización.

La Temperatura a la cual se efectúa la polimerización no es necesariamente la misma que la temperatura de preparación del iniciador, y puede estar incluida entre - 80 y + 70°C. Por otra parte, es posible hacer variar la temperatura durante la polimerización, lo que se aprecia particularmente en caso de copolimerización para obtener una cierta distribución de las especies copolimerizadas o una microestructura particular, o incluso una cinética de reacción más rápida.

La cantidad de iniciador necesaria para llevar a la práctica el procedimiento depende evidentemente, de manera general, de la masa molecular media que se desea obtener. Por ejemplo, una relación molar amiduro/monómero del orden del 1% puede ser utilizada, aunque conviene insistir sobre el hecho de que puede utilizarse una relación más elevada, tanto más cuando el amiduro es relativamente poco costoso.

La duración de la reacción de polimerización depende de numerosos factores. Varía entre algunos segundos hasta 24 o incluso 48 horas.

Es preciso hacer observar que uno de los aspectos más originales de la invención consiste en que la polimerización puede efectuarse con la ayuda de un iniciador heterogéneo u homogéneo. En efecto, es posible utilizar solamente la capa límpida que flota encima de la base compleja, y efectuar la reacción en medio homogéneo (lo que da lugar a reacciones rápidas y a masas moleculares poco dispersas) o bien utilizar el conjunto de la base compleja, o solamente la parte inferior pastosa de la misma, en cuyo caso la polimerización se inicia en una proporción más o menos importante, con la ayuda de un iniciador en fase heterogénea lo que se traduce por unas propiedades particulares al nivel de los polímeros obtenidos: por ejemplo la distribución de las masas moleculares de estos últimos es generalmente más dispersa.

Como para todas las polimerizaciones aniónicas, es preciso utilizar reactivos, solventes y aparatos secos. Sin embargo, esta sujeción que condiciona el éxito de la polimerización es menos estricta cuando se emplea el procedimiento según la invención, en razón de la propiedad

que tiene el amiduro alcalino, producto poco costoso, de reaccionar con vestigios de humedad para producir productos que no perturban la iniciación ni la propagación de la reacción, y no provocan la terminación prematura e in-
5 tempestiva de esta última.

La terminación de la reacción puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante introducción de un agente protonante tal como un alcohol (el metanol o el hexanol) y/o precipitando el medio reaccional en el me-
10 tanol.

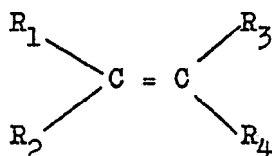
La purificación de los solventes y de los reactivos es evidentemente aconsejable. Los solventes, los cuales son los mismos que los solventes donde puede formarse la base compleja, y que incluyen en particular los
15 solventes de constante dieléctrica inferior a 10 a la temperatura de 25°C, se purifican de una manera conocida a partir de los polimeristas aniónicos. Por ejemplo, es posible proceder mediante destilación en sosa o potasa y eventualmente en sodio y finalmente terminar mediante secado sobre
20 hilos de sodio. En cuanto a los monómeros, se purifican de una manera conocida y habitual que depende de su naturaleza y que puede variar desde una simple destilación hasta la doble destilación, sobre tamices moleculares, hidruro de calcio, metal alcalino o incluso sobre polímero vivo
25 (isoprenil-litio).

Los monómeros interesados por la invención son, como se ha dicho ya, aquellos de los cuales se sabe que polimerizan por un mecanismo puramente aniónico, o, en
30 otros términos, que son susceptibles de polimerizar aniónicamente mediante abertura de un doble enlace etilénico o

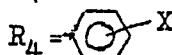
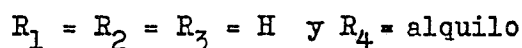
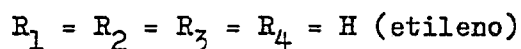
de un heterociclo. Hábita cuenta que los comienzos de la polimerización aniónica se remontan a más de un siglo, se concibe que la lista de estos monómeros es muy larga, y este mecanismo está perfectamente conocido. Sin embargo, es preciso ver claramente que este mecanismo es el mismo, cuando el monómero es un heterociclo o cuando incluye una insaturación etilénica o aldehydica (que puede ser considerada como un heterociclo de dos átomos), porque la iniciación da lugar mediante interrupción de un enlace a la formación de un monómero-anión, el cual, cualquiera que sea la naturaleza del átomo que soporta la carga negativa, ataca una nueva molécula del monómero que soporta a su vez la carga negativa y así sucesivamente, hasta agotamiento del monómero o terminación de la reacción. Al respecto, puede consultarse, por ejemplo, la obra del profesor Georges Champetier "Cimie Macromoléculaire", volumen I, Ediciones Hermann, Paris (1969).

Como monómeros en cuestión, pueden indicarse sin embargo los monómeros siguientes, sin que esta lista pretenda ser exhaustiva.

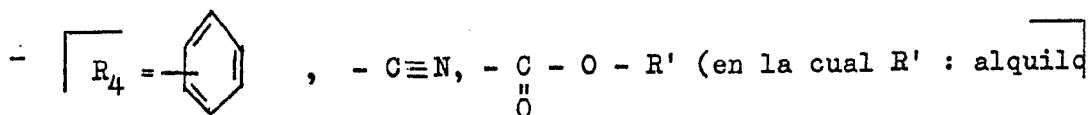
Para los monómeros vinílicos, los de fórmula general:



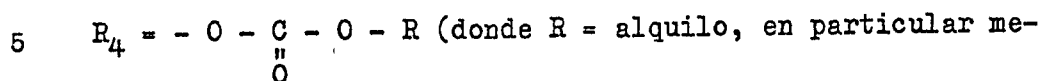
en la cual:



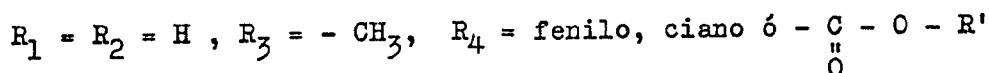
en la cual $X = H, Cl, -OCH_3$ ó $-C(CH_3)_3$



o cicloalquilo), $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''$ (donde $\text{R}'' = \text{alquilo}$)



tilo, o arilo, en particular fenilo)



($\text{R}' = \text{alquilo}$ o cicloalquilo).

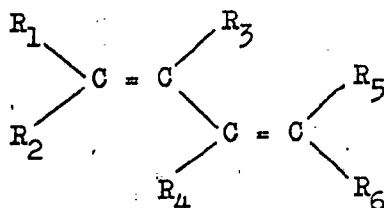
10

Para los monómeros heterocíclicos, los óxidos de alquileo, los sulfuros de alquileo, las lactonas, las lactamas, las tietanas, los siloxanos, los carbonatos cíclicos, tales como el óxido de etileno, el óxido de propileno, el sulfuro de propileno, la β - propiolactona, la ϵ - caprolactona, la pivalolactona, la ϵ - caprolactama, el hexametil ciclotrisiloxano, el octametilciclo-tetrasiloxano, el carbonato de propileno glicol, el carbonato de neopentil glicol, etc.

15

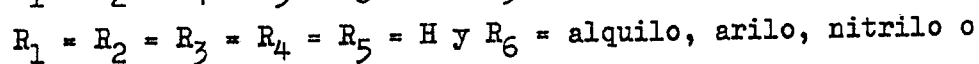
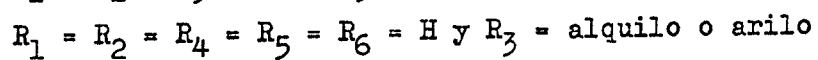
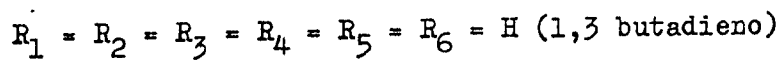
20

Para los monómeros diénicos conjugados, los de fórmula general:



25

en la cual:



30

nitro

- $R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = H$ y $R_3 = R_4 = -CH_3$
 $R_1 = CH_3$ y $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$ o alquilo
 $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$ y $R_2 = R_6 =$ fenilo

En el caso de los dienos con dobles enlaces etilénicos no directamente conjugados, el divinilbenceno, los ciclohexadienos sustituidos, tales como el 3,3,6,6-tetrametil - 1,2,4,5-hexadieno, los carbonatos de vinilo o de alilo de polioles o de polieteres polioles, tales como el carbonato de alilo diglicol.

El procedimiento según la invención es aplicable a las reacciones de homopolimerización y a las reacciones de copolimerización, ya sea de monómeros de la misma familia, ya sea de monómeros de familias diferentes.

El procedimiento de polimerización según la invención, que se practica preferentemente bajo gas inerte (en particular nitrógeno y argón) o bajo vacío, es particularmente, aunque no únicamente interesante cuando se utilizan los iniciadores siguientes, que han sido designados, para más sencillez por el amiduro y el compuesto hidroxilado que han de ser asociados para formar la base compleja:

- Na NH_2 , alcohol primario lineal o ramificado, tal como:
 - $NaNH_2$, 2-metil propanol
 - Na NH_2 , 2,2-dimetil propanol
- Na NH_2 , alcohol incluyendo un grupo heterocíclico, tal como:
 - Na NH_2 , alcohol furfurílico
 - Li NH_2 , alcohol furfurílico
- Na NH_2 , alcohol incluyendo una insaturación etilénica o aromática, tal como:

- Na NH₂, alcohol alílico
- Na NH₂, alcohol secundario o ternario, tal como:
 - Na NH₂, 2,6-dimetil-3-heptanol
 - Na NH₂, isopropanol
 - 5 - Na NH₂, neopentanol
 - Na NH₂, t-butanol
 - Na NH₂, t-butanol (también con KNH₂)
 - Na NH₂, 2-metil-2-hexanol
 - Na NH₂, 2-metil-2-butanol
 - 10 - Na NH₂, 5-n-butyl-5-nonanol
- Na NH₂, alcohol alicíclico, tal como:
 - Na NH₂, metil-2-ciclohexanol
 - Na NH₂, adamantanol
- Na NH₂, alcohol aromático, tal como:
 - 15 - Na NH₂, fenol
 - Na NH₂, dietilaminofenol
- Na NH₂ poliol, en particular glicol, tal como:
 - Na NH₂, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol
- Na NH₂, éter alcohol, tal como:
 - 20 - Na NH₂, metil éter de etilenglicol
 - Na NH₂, butil éter de etilenglicol
 - Na NH₂, fenil éter de etilenglicol
 - Na NH₂, metoxifenilmetanol
 - Na NH₂, di(metoxifenil) metanol
 - 25 - Na NH₂, poliéter alcohol, tal como:
 - Na NH₂, metil éter de dietilenglicol
 - Na NH₂, etil éter de dietilenglicol
 - Li NH₂, etil éter de dietilenglicol (también con KNH₂)
 - 30 - Na NH₂, butil éter de dietilenglicol

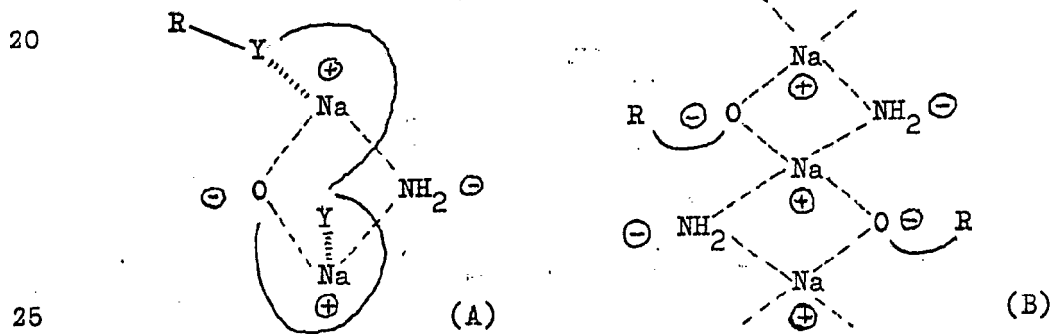
- Na NH₂, fenilo éter de dietilenglicol
- Na NH₂, decilo éter de dietilenglicol
- Na NH₂, etil éter de trietilenglicol
- Na NH₂, butil éter de trietilenglicol
- 5 - Na NH₂, etil éter del pentaetilenglicol
- Na NH₂, etil éter del hexaetilenglicol
- Na NH₂, enol de cetona, tal como:
 - Na NH₂, dietil cetona (forma enólica)
 - Na NH₂, metilfenil cetona (forma enólica).

10 Por tanto se ve que los amiduros alcalinos, y prin-
cipalmente el amiduro de sodio, pueden asociarse con un gran
número de compuestos hidroxilados variados para proporcio-
nar un iniciador eficaz. Desde luego esta eficacia es fun-
ción del monómero que ha de ser iniciado, ya que algunos
15 monómeros polimerizan casi espontáneamente, mientras que
otros lo hacen muy lentamente en condiciones dadas. Queda
entendido que la lista que antecede no es exhaustiva y que
numerosas otras asociaciones amiduro-compuesto hidroxilado
pueden utilizarse ventajosamente.

20 Conviene observar que los amiduros alcalinos se
consideraban hasta la fecha, en el estado actual de los
conocimientos, como incapaces de dar lugar de manera sig-
nificativa a la iniciación de la polimerización aniónica
del conjunto de los monómeros susceptibles de presentar
25 esta reacción. Por tanto la invención parece sorprendente
para el experto en la materia que conocía solamente casos
muy particulares y muy favorables de iniciación por los ami-
duros alcalinos. El perito en la materia estaba tanto más
desanimado para ejercer investigaciones en este sentido,
30 cuando unos amiduros sustituidos mucho más activos (y más

caros) que los amiduros alcalinos, son conocidos para iniciar algunas polimerizaciones, aunque tengan sus propios límites. Por ejemplo, ANGOOD y socios, en Journal of Polymer Science, volumen 11, 2777-2791 (1973) han demostrado que el estireno puede ser iniciado con la ayuda del dietilamido de litio únicamente en solventes que presentan un mínimo de polaridad, ya que la polimerización de este monómero que polariza, sin embargo, generalmente de manera bastante fácil, no es posible en los hidrocarburos.

Además, se observará que los iniciadores según la invención difieren de las asociaciones de butil-litianos, por ejemplo con éteres, por un modo de complejación diferente entre el amiduro y su asociado. En efecto, esta complejación, en el caso de la invención, no se limita a una simple solvatación, sino que resulta igualmente de un enlace de tipo electrostático que aparece en los esquemas (A) y (B) que siguen, y que produce probablemente la formación de los agregados representados.



En el caso (A), por ejemplo de un polieter alcohol, es verosímil que se produzca a la vez solvatación y enlaces electrostáticos; en el caso (B) en el cual R = alquilo, por ejemplo, es probable que existan únicamente enlaces electrostáticos.

30

La invención difiere igualmente de los procedimientos donde se exalta la acción del anión iniciador utilizando "criptantes" que encierran literalmente el catión asociado en una jaula. Este procedimiento se describe en la patente británica 1.426.547 a nombre de la misma solicitante. En este último caso, el catión es únicamente secuestrado debido a la existencia de enlaces de coordinación con los heteroátomos del criptante. Las ventajas del procedimiento según la invención han sido expuestas en gran parte en la descripción anterior. Sin embargo, es preciso entender perfectamente la ventaja que presenta el amiduro de sodio con relación a los órganos-litianos clásicamente utilizados, con relación a la facilidad de almacenado (se utilizan solamente soluciones relativamente poco concentradas de órgano-litianos, mientras que el amiduro de sodio es sólido), con relación a la facilidad de puesta en práctica (los vestigios de humedad ejercen menos limitaciones según la invención) y principalmente con relación a la relación eficacia/precio, teniendo en cuenta la generalidad de utilización de los iniciadores según la invención, la posibilidad de emplearlos en hidrocarburos de coste reducido y, finalmente, el precio poco elevado del amiduro de sodio que es un producto industrial. Además, se observará, que para comparar esto último con los organo-litianos, el sodio y el amoniaco líquido que constituyen sus materias primas cuestan respectivamente mucho menos que el litio y los halogenuros de alquilo y que en el caso de los organo-litianos, la mitad del litio se dispersa durante la reacción $RX + 2 Li \rightarrow RLi + LiX$.

Otra serie de ventajas consiste en el abanico de

posibilidades ofrecidas por la invención. Por ejemplo, es posible modificar dentro de amplios límites el peso molecular medio, la distribución de las masas moleculares y/o la microestructura del polímero de un monómero dado, solamente modificando por ejemplo uno de los factores, tales como temperatura, tiempo de reacción, naturaleza del solvente y naturaleza del compuesto hidroxilado, permaneciendo sin cambiar los demás factores. Finalmente, una de las características originales del procedimiento consiste en que permite eventualmente obtener polímeros de los cuales por lo menos una de las terminaciones es un grupo amino que puede reaccionar ulteriormente. Esta propiedad característica es particularmente interesante en el caso de prepolímeros oligoméricos, los cuales pueden, como se ha dicho, prepararse muy fácilmente gracias a la invención.

Por consiguiente la invención tiene aplicaciones en la síntesis de polímeros lo mismo de gran difusión como especiales.

En los ejemplos siguientes que se dan a título de ilustración de la invención y que no han de ser considerados como limitando el alcance de este último, se ha insistido en particular en la variedad de las posibilidades ofrecidas por los iniciadores de acuerdo con la invención, así como en las numerosas variantes del procedimiento que se mencionan en la descripción anterior. Otros aspectos, que forman parte integrante de la invención, se describen también en dichos ejemplos siguientes:

E J E M P L O 1

Polimerización del estireno por (Na NH_2 , monoetil éter de dietilenglicol).

1 En un matraz de reacción de 250 ml previamente
secado, se efectúa un barrido con argón y a continuación
se introduce 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amido de sodio en
suspensión en el tetrahidrofurano; 1, 11 g ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol)
5 de monoetil éter de dietileno glicol, y 30 ml de tetrahi
drofurano.

Se somete la mezcla durante 2 horas a una fuerte
agitación a 45°C .

10 A la solución amarilla que se obtiene, se añaden
8,32 g de estireno purificado ($8 \cdot 10^{-2}$ mol).

La solución toma muy rápidamente la coloración
roja característica del anión polistiril-sodio, la vis-
cosidad aumenta y la temperatura se eleva hasta 70°C .

15 Mediante adición de metanol, se detiene la reac-
ción y la solución se decolora. El polímero se precipita
en el metanol, se filtra y se seca bajo vacío.

El rendimiento de la reacción es del 100% y se
obtienen las siguientes masas moleculares:

Masa molecular en número, $M_n = 81000$
20 Masa molecular en peso, $M_p = 187000$
Índice de polimerización = $M_p/M_n = 2,31$
Masa molecular media por ultracentrifugación,
 $M_z = 333000$,
Masa molecular viscosimétrica, $M_v = 171000$
25 $M_z/M_v = 1,95$.

E J E M P L O 2

Polimerización del estireno por (Na NH_2 - alcohol
terciobutílico).

30 El modo operatorio seguido es el del ejemplo 1.
Las cantidades utilizadas son las siguientes:

0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amiduro de sodio; 0,61 g ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) de alcohol terciobutílico; 10,4 g (10^{-1} mol) de estireno, y 30 ml de tetrahidrofurano.

La elevación de temperatura no es inmediata y la coloración anaranjada aparece solamente de manera lenta. La reacción se detiene al cabo de 18 horas. Se obtiene un rendimiento del 100% y los siguientes valores de masas moleculares:

$$M_n = 20000$$

$$M_p = 55000$$

$$M_z = 100000$$

$$M_v = 50000$$

$$I = M_p/M_n = 2,73$$

$$M_z/M_v = 2$$

15

E J E M P L O 3

Polimerización del estireno por (Na NH_2 , monoetil éter de dietilenglicol).

El modo operatorio es en este caso también el del ejemplo 1, aunque se efectúe la polimerización y la preparación de la base compleja, en el benceno.

20

Se ha utilizado 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amiduro de sodio; 1,11 g ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) de monoetil éter de dietilenglicol; 8,32 g ($8 \cdot 10^{-2}$ mol) de estireno, y 30 ml de benceno.

25

Se han hecho las mismas observaciones que en la prueba anterior y se ha obtenido un rendimiento del 30% al cabo de 18 horas de reacción.

Las masas moleculares medidas son las siguientes:

$$M_n = 72000$$

30

$$M_p = 185000$$

Mz = 340000

Mv = 168000

I = Mp/Mn = 2,57

Mz/Mv = 2,02

5

E J E M P L O 4

Polimerización del estireno por Na NH₂ solo.

Se ha intentado polimerizar 10,4 g (10⁻¹ mol) de estireno purificado en 50 ml de THF en presencia de 0,98 g (15.10⁻³ mol) de amiduro de sodio, a 40°C, en ausencia de activante según la invención.

La reacción se ha detenido solamente después de 72 horas, pero no se ha observado ninguna polimerización.

E J E M P L O 5

15

Polimerización del estireno por (Na NH₂-monoetil éter de dietilenglicol).

La prueba descrita en el ejemplo 1 ha sido efectuada aumentando la masa de estireno introducida. Se ha polimerizado 84 g de estireno (0,8 mol) en 100 ml de THF, en presencia de la misma cantidad de iniciador que en el ejemplo 1.

La reacción es instantánea y el rendimiento es del 100%.

La masa molecular del polímero obtenido es:

25

Mn = 750000

Mp = 2000000

E J E M P L O 6

Polimerización del metacrilato de metilo por (Na NH₂, monoetil éter de dietilenglicol).

30

Se introdujeron sucesivamente 0,98 g (25.10⁻³ mol) de amiduro de sodio, y 1,07 g (8.10⁻³ mol) de monoetil éter

de dietilenglicol en 50 ml de THF, bajo corriente de nitrógeno.

A la base compleja que se forma en dos horas a 45°C, bajo agitación fuerte, se añaden entonces 8 g ($8 \cdot 10^{-2}$ mol) de metacrilato de metilo. La coloración amarilla de la solución aumenta ligeramente y el medio reaccional, manteniendo solamente bajo sobre una simple sobrepresión de nitrógeno, se dejó sin tocar durante tres horas.

A continuación se precipitó el polímero en el metanol, se filtró y se secó bajo vacío. Se obtuvo un rendimiento del 100% y una masa molecular en número de 13000.

E J E M P L O 7

Polimerización del metacrilato de metilo por (Na NH₂, monoetil éter de dietilenglicol).

Se efectuó de nuevo las operaciones de la prueba anterior sustituyendo los 50 ml de THF por 100 ml de benceno. Al cabo de tres horas se obtuvo un polímero de masa molecular en número de 17500, con un rendimiento de 90%.

E J E M P L O 8

Polimerización del metacrilato de metilo por (Na NH₂, alcohol t-butílico).

Se operó como se describe en el ejemplo 6, en presencia de 0,61 g ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) de alcohol t-butílico y 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amido de sodio en 100 ml de THF.

Se dejó que 6 g ($6 \cdot 10^{-2}$ mol) de metacrilato de metilo se polimerizaran durante 18 horas. Se obtuvo, con un rendimiento del 45% un polímero de Mn igual a 12500.

E J E M P L O 9

Polimerización del metacrilato de metilo por Na
NH₂ solo.

Se ha intentado obtener la polimerización de 10
g (10^{-1} mol) de metacrilato de metilato en 60 ml de THF,
5 en presencia de 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amiduro de sodio,
pero en ausencia de activante según la invención.

Al cabo de 48 horas se observó solamente una
débil formación de polímero, con un rendimiento inferior
al 5%.

10

E J E M P L O 10

Polimerización del estireno por (Na NH₂, monomé-
til éter de glicol).

El modo operatorio es el del ejemplo 6, con una
ligera sobrepresión de argón en el reactor.

15

La base compleja está constituida por una mezcla
de 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amiduro de sodio y de 0,63 g
($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) de monometil éter de glicol en 40 ml de
tetrahidrofurano. Se obtiene un medio cuya coloración es
de un amarillo más débil que el de las bases complejas in-
20 dicadas más arriba.

Después de la adición de monómero (8,32 g, o
sea $8 \cdot 10^{-3}$ mol, de estireno purificado) se observa que la
solución toma una coloración amarilla más fuerte.

25

Al cabo de 4 horas se obtuvo un polímero de masa
molecular en número de 10000, con un rendimiento de 30%.

E J E M P L O 11

Polimerización del estireno por (Na NH₂ monobutil
éter de trietileno glicol).

30

Se ha hecho polimerizar 3,32 g ($8 \cdot 10^{-2}$ mol) de
estireno en 30 ml de THF en presencia de 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$)

mol) de amiduro de sodio y de 1,71 g ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) de monobutil éter de trietileno glicol..

El medio obtenido antes de la adición del monómero es de una coloración más amarilla que la que se obtiene con el monoetil éter de dietileno glicol, contrariamente a lo que había sido observado con el monometil éter de glicol.

Al cabo de 4 horas, se obtuvo un polímero teniendo una Mn igual a 8500, con un rendimiento del 50%.

E J E M P L O 12

Copolimerización del estireno y del metacrilato de metilo por (Na NH_2 monoetil éter de dietilenglicol).

Como en el caso anterior, se efectuó una mezcla de base compleja mediante agitación en 2 horas a 45°C , de 100 ml de THF, de 0,98 g de amiduro de sodio, y de 1,11 g de monoetil éter de dietilenglicol.

Se añadieron, a 45°C , 4,16 g ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) de estireno a la mezcla de iniciador. La solución tomo una coloración roja.

Se agitó durante 15 minutos, después de lo cual se redujo la temperatura del medio obtenido hasta -20°C .

Se añadieron entonces 5 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mol) de metacrilato de metilo y se agitó manteniendo a -20°C la solución que había tomado un color amarillo, durante una hora 30 minutos.

A continuación se precipitó el polímero en el metanol, y se filtró y secó finalmente bajo vacío. El rendimiento de la reacción es del 50% y por cromatografía por permeación de gel, se pudo establecer que se había obtenido efectivamente un copolímero con 70% de estireno

y 30% de metacrilato de metilo.

E J E M P L O 13

Se ha efectuado de nuevo exactamente la prueba anterior, pero se ha realizado la adición del metacrilato de metilo a + 30°C.

Se obtuvo en este caso igualmente un copolímero, con un rendimiento de 35%, incluyendo según la cromatografía por permeación de gel, 50% de estireno y 50% de metacrilato de metilo.

E J E M P L O S 14 a 44

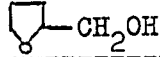
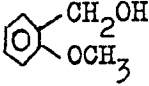
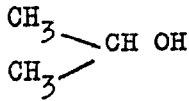
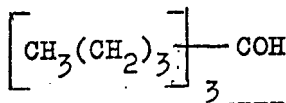
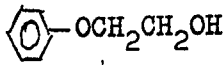
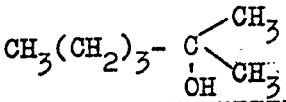
Se preparó, siguiendo un proceso idéntico, varios iniciadores según la invención con los cuales se efectuó la polimerización del estireno en condiciones idénticas.

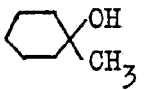
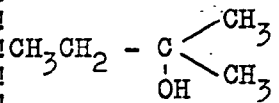
El iniciador ha sido obtenido virtiendo 8.10^{-3} mol de compuesto hidróxilo en solución de 20 ml de tolueno sobre 25.10^{-3} mol de amiduro de sodio triturado en un mortero y calentando y agitando la suspensión obtenida durante 2 horas a 40°C.

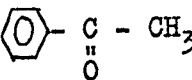
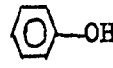

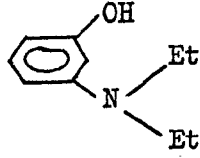
La polimerización se efectuó invariablemente bajo nitrógeno introduciendo 10 ml de estireno en el iniciador. Se mantuvo el medio reaccional a 60°C durante 24 horas. Se ha indicado el rendimiento de la reacción, las masas moleculares en número y en peso obtenidas así como el índice de polidispersión.

30



Ejemplo	Compuesto hidróxilo	Rendimiento %	Mp	Mn	Mp/Mn:
5	14 	28	434700	43660	9,96
	15 	87	341680	34770	9,83
	16 $C_2H_5 (OCH_2CH_2)_2OH$	38	53150	4625	11,56
10	17 $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OH$	16	152250	33200	4,60
	18 	22	84020	22375	3,75
15	19 $C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	10	46725	10250	4,56
	20 	67	71500	30650	2,35
	21 $(CH_3)_3CCH_2OH$	35	172800	24300	7,10
20	22 $C_4H_9OCH_2CH_2OH$	16	115900	35140	3,30
	23 	47	87700	27920	3,14
25	24 $CH_3(CH_2)_{11}OH$	22	195200	46700	4,18
	25 $CH_3(OCH_2CH_2)_2OH$	55	69900	4740	14,75
30	26 	58	113800	41020	2,77
				.../...	

	27		29	65800	26020	2,53
5	28	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$	<10	174060	58400	2,98
	29	$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \right]_2 \text{CHOH}$	23	180540	34375	5,25
	30	$(\text{CH}_3)_3 \text{COH}$	36	172850	45450	3,80
10	31	$(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-)_2 \text{CHOH}$	<10	136670	20605	6,63
	32	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3 \text{OH}$	11	214530	16725	12,83
15	33		91	142950	31900	4,50
	34	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \text{OH}$	22	129700	43395	2,99
20	35	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3 \text{OH}$	<10	99000	19990	4,95
	36	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4 \text{OH}$	20	206300	11930	17,30
	37	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5 \text{OH}$	12	49950	7240	6,9
25	38	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6 \text{OH}$	77	28900	6800	4,18
	39	$(\text{CH}_3)_2 \text{CHCH}_2\text{OH}$	19	136800	2900	4,71
30	40	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CO}$	37	480000	110000	4,4
					.../...	

5	41		13	120000	26000	4,6
	42		16	70000	26000	2,7
	43		11	300000	31000	9,7
10	44		< 5	40000	3000	13,3

Se ve que, de acuerdo con estos resultados, puede obtenerse un abanico muy abierto de pesos moleculares mediante la sola modificación del compuesto hidroxilado asociado con el amiduro de sodio.

Sin embargo, se observará que las condiciones de formación del iniciador y de la polimerización han sido mantenidas fijas en estos ejemplos y que no son forzosamente favorables para cada uno de los iniciadores considerados y que se juzgan particularmente drásticas para los iniciadores que han dado lugar a los rendimientos menos elevados.

EJEMPLOS 45 a 62

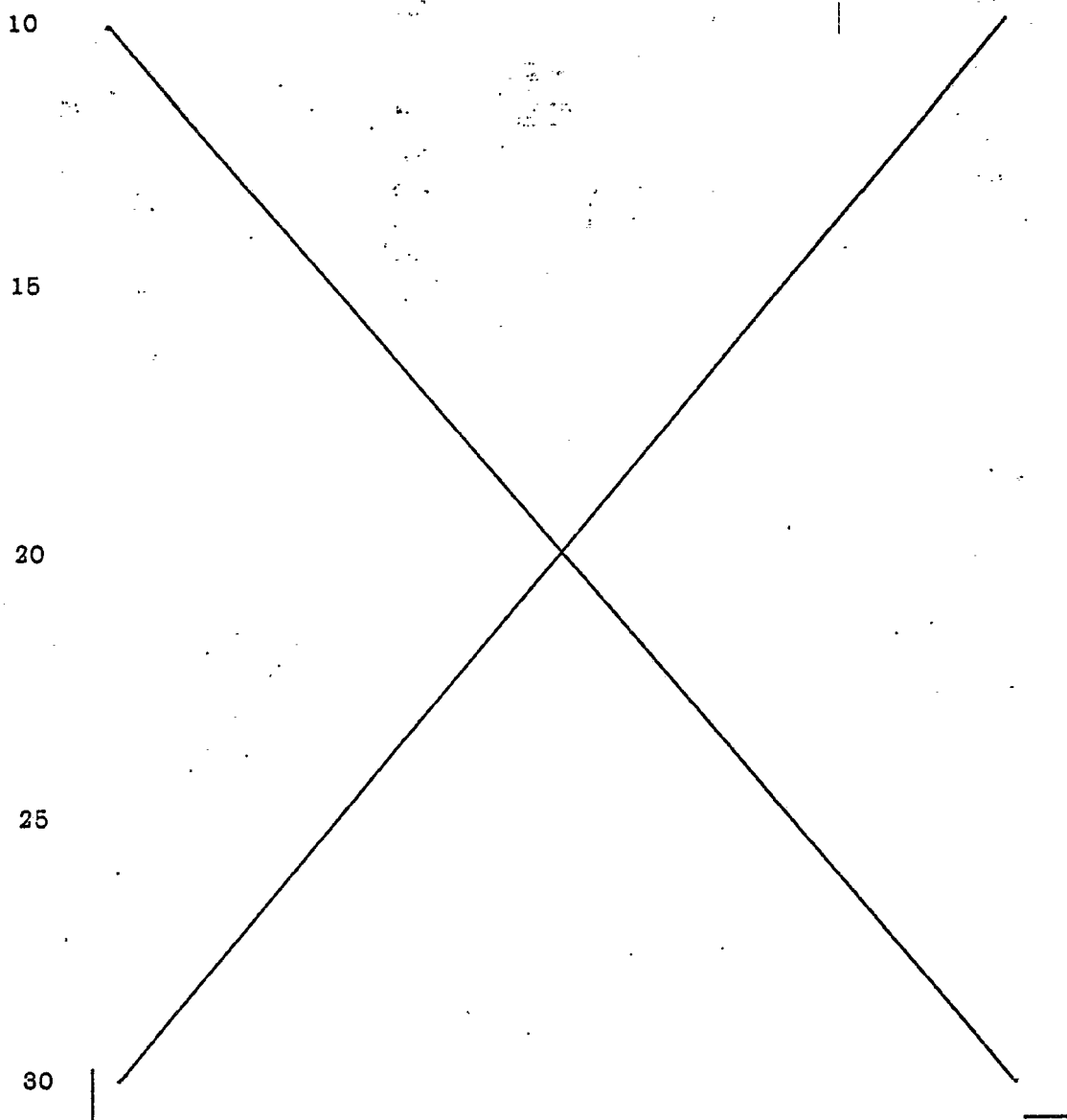
Para ilustrar lo que se acaba de decir, se procedió a la formación de iniciadores según la invención y a la polimerización del estireno en condiciones parecidas a las de los ejemplos anteriores, aunque utilizando tetrahidrofurano (THF) en lugar del tolueno.

El iniciador ha sido preparado en cada caso como se indica en los ejemplos 14 a 45 ($25 \cdot 10^{-3}$ mol de amiduro

de sodio; $8 \cdot 10^{-3}$ mol de compuesto hidroxilado, 2 horas a 40°C), pero en el THF.

La polimerización del estireno (10ml) ha sido practicada bajo nitrógeno a 50°C (salvo indicación en contra) durante un tiempo indicado variable entre algunos segundos y 24 horas en un medio conteniendo en total de 20 a 40 ml de THF.

El ejemplo 62 ha sido efectuado de la misma manera, pero utilizando amidurò de litio.



30


25

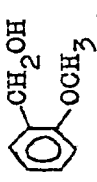
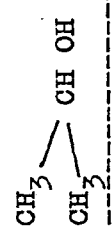
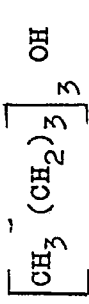
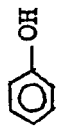
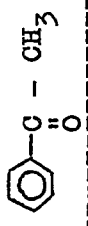


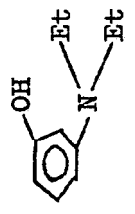
20

15

10

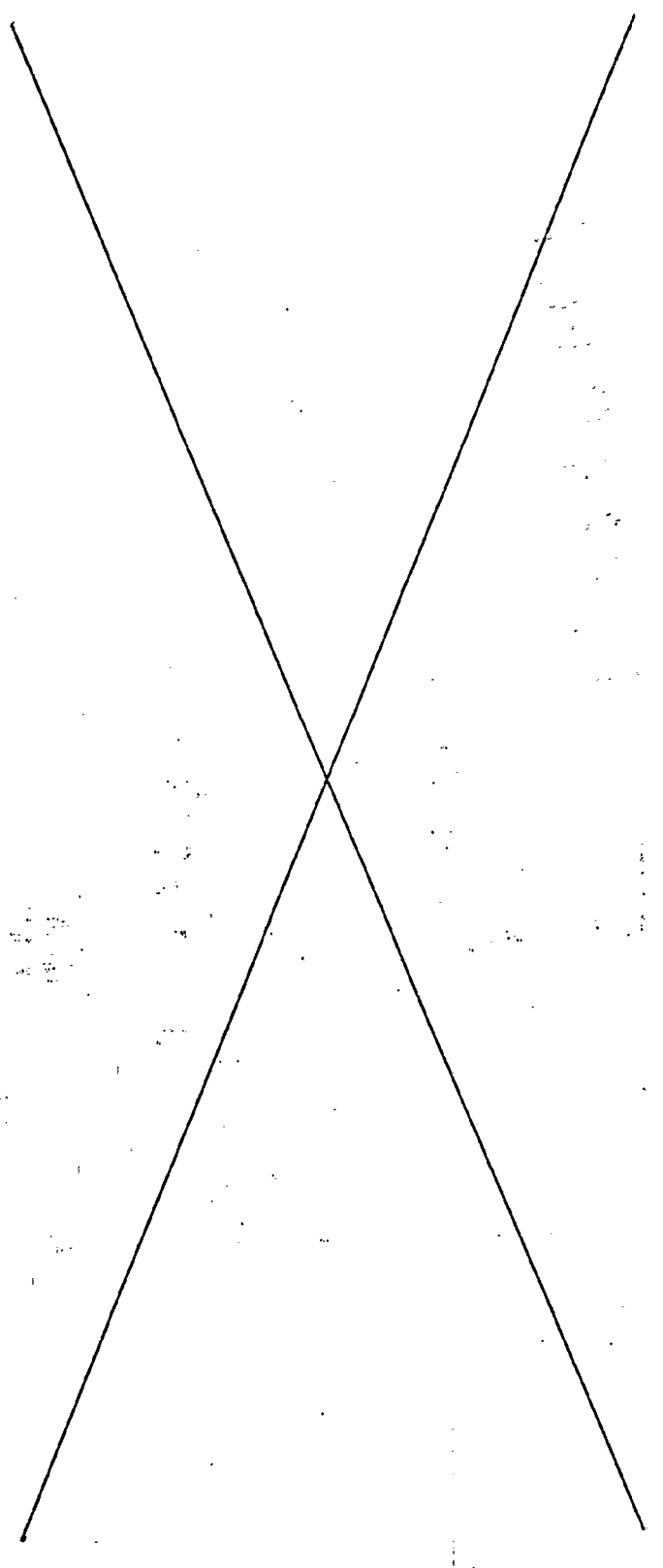
5

Ejem- plo	Compuesto hidroxilado	THF (ml)	Duración de la reacción (h)	Rendimien- to %	Mp	Mn	Mp/Mn
45	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH$	30	instantaneo a 45°C	100	187 000	81 000	2,31
46	$(CH_3)_3COH$	30	18 a 45°C	100	55 000	20 000	2,73
47	$CH_3OCH_2CH_2OH$	40	4 a 45°C	30	25 000	10 000	2,5
48	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_3OH$	40	4 a 45°C	50	23 000	8 005	2,7
49	$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	40	7	87	28 100	13 900	2,03
50	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	40	7	95	5 800	4 200	1,38
51	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OH$	40	6,5	5	85 700	37 800	2,27
52		40	1,5	200	216 000	94 000	2,30
						

30	53		40	6,5	80	12 200	7 000	1,74
	54		40	7	88	19 400	9 400	2,07
	55		40	7	12	11 800	5 000	2,37
	56		20	24	67	11 000	2 008	3,9
	57		20	24	91	12 500	4 005	2,8
	58		20	24	33	47 000	5 100	9,2
	59		20	24	100	25 000	8 900	2,8
	60		20	24	33	73 000	7 900	9,2
						.../....		

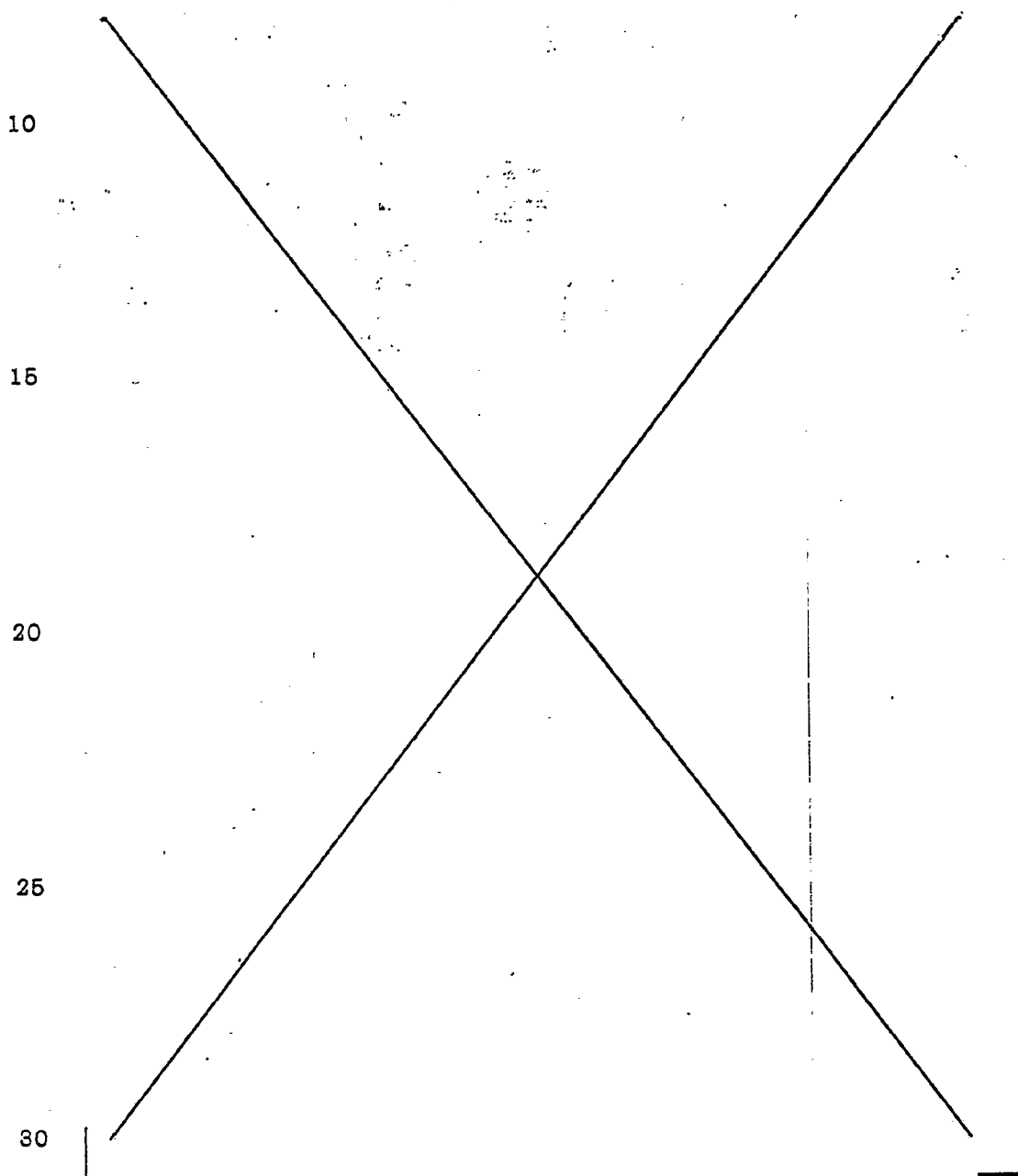
5
10
15
20
25
30

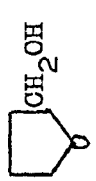

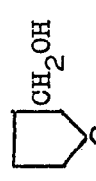
30	61	CH_3 CH_3 -C-CH ₂ -CH ₂ -C-CH ₃ OH	40	22	78	24 000	7 700	3,1
25	62	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	20	24 a 60°C	16	232 740	31 050	7,5



EJEMPLOS 63 a 69

Se efectuó la polimerización del estireno en varios solventes haciendo variar la naturaleza del amiduro y del compuesto hidroxilado, se preparó el iniciador de la manera descrita anteriormente y se efectuó la polimerización de 10 ml de estireno bajo nitrógeno cada vez deteniendo la reacción al cabo de 3 horas.



Ejem plo Nº	Amiduro	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	OgC	Rdt %	Mn	Mp	Mp/Mn
63	NaNH ₂	C ₄ H ₉ (O-CH ₂ -CH ₂) ₂ OH	THF 38	40	100	35 000	93 500	2,7
64	NaNH ₂	C ₄ H ₉ (O-CH ₂ -CH ₂) ₂ OH	THF 42	0	20	9 000	18 000	2
65	NaNH ₂	C ₄ H ₉ (O-CH ₂ -CH ₂) ₂ OH	THF 40	-20	10	13 000	22 000	1,7
66	NaNH ₂	C ₄ H ₉ (O-CH ₂ -CH ₂) ₂ OH	THF 37	-80	1	5 000	7 500	1,5
67	NaNH ₂		piridina 38	40	11	3 000	18 000	6
68	LiNH ₂		THF 42	40	22	1 850		
69	LiNH ₂		Tolueno 39	40	27	1 200		

OBSERVACIONES

- (1) Solución de iniciador: blanca lechosa, después variación de la coloración en marrón después de inyección.
- (2) Solución de iniciador: blanca lechosa, y después coloración en rosa pálido después de inyección.
- (3) Solución de iniciador: blanca lechosa, y después variación de la coloración en naranja después de inyección.
- (4) Idem.
- (5) Solución de iniciador: marrón y después evolución de la coloración en marrón rojizo después de la inyección.
- (6) Solución de iniciador: blanca, y después evolución de la coloración en marrón después de inyección.
- (7) Idem.

15

EJEMPLOS 70 a 77

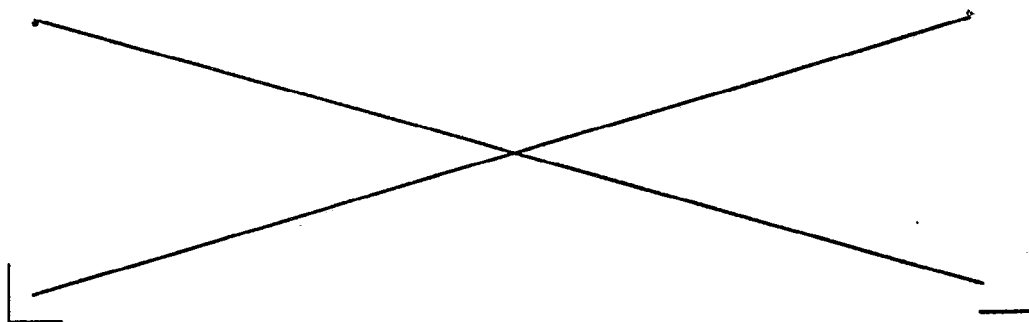
Se realizó la polimerización de 10 ml de α metil estireno bajo nitrógeno, a 40°C y durante tres horas empleando un iniciador según la invención, formado a partir de $25 \cdot 10^{-3}$ mol de amiduro de sodio y $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de varios compuestos hidroxilados.

20

Las soluciones de iniciadores han presentado cada vez una variación de su coloración hacia el color naranja, después de inyección del monómero (coloración característica del carbanión del α -metil estiril).

25

30



Ejem plo	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	Rdt. %	Mn
5 70	$C_4H_9(O-CH_2-CH_2)_2OH$	THF 40	63	367
71	alcohol furfu- rílico	THF 42	50	670
72	$C_4H_9 OCH_2CH_2OH$	THF 38	50	420
10 73	t-Bu OH	THF 41	43	350
74	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2 OH$	Tolueno 37	64	365
15 75	alcohol furfu- rílico	Tolueno 40	38	1 200
76	$C_4H_9 OCH_2CH_2OH$	Tolueno 41	47	300
20 77	t-Bu OH	Tolueno 40	57	200

E J E M P L O S 78 a 85

Los mismos iniciadores según la invención han sido utilizados para la polimerización de 10 ml de para cloroestireno en las mismas condiciones que anteriormente.

25

30

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	Rdt %	Mn	Mp	Mp/Mn
78	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	THF 40	100	69 500	286 000	4,34
79	Alcohol furfurílico	THF 38	100	96 000	1 562 000	16,33
80	$C_4H_9 OCH_2CH_2 OH$	THF 39	69	320		
81	t-BuOH	THF 42	40	286	780	
82	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	Tolueno 37	100	408		
83	Alcohol furfurílico	Tolueno 44	100	287		
84	$C_4H_9 OCH_2 CH_2OH$	Tolueno 38	40	318		
85	tBuOH	Tolueno 39	38	502		

6

10

15

20

25

30

OBSERVACIONES

- (1) Solución de iniciador: amarillo lechoso, a continuación evolución de la coloración en negro después de inyección.
- 5 (2) Solución de iniciador: amarillo lechoso y a continuación evolución de la coloración en marrón después de inyección.
- (3) Solución de iniciador: blanco lechoso y a continuación evolución en marrón negro después de inyección.
- 10 (4) Idem.
- (5) Solución de iniciador: blanco lechoso después evolución de la coloración en marrón negro y lechoso después de la inyección.
- (6) Solución de iniciador: blanco lechoso y evolución en 15 marrón rojizo después de inyección.
- (7) Solución de iniciador: blanco lechoso y evolución de la coloración en marrón rojizo después de inyección.
- (8) Idem.

EJEMPLOS 86 a 93

20 Se han utilizado los mismos iniciadores para la polimerización de 10 ml de vinil-2 piridina, reduciéndose a 2 horas el tiempo de reacción.

25

30

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	Rendi- miento %	Mn		
5	86	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	THF 38	100	5 200	(1)
	87	Alcohol furfurílico	THF 41	100	3 600	(2)
	88	$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	THF 40	100	2 100	(3)
10	89	tBu OH	THF 39	100	2 300	(4)
	90	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	Tolueno 37	100	4 500	(5)
15	91	Alcohol furfurílico	Tolueno 38	54	3 800	(6)
	92	$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	Tolueno 40	100	3 300	(7)
	93	tBu OH	Tolueno 37	100	2 700	(8)

20

OBSERVACIONES

(1) Solución de iniciador: blanca lechosa y evolución de la coloración en violeta después de la inyección.

(2) Solución de iniciador, incolora, pasando a color amarillo después de la inyección.

25

(3) Solución de iniciador: blanca lechosa que, después de inyección pasa a ser violeta.

(4) Idem.

(5) Idem.

30

(6) Idem, salvo que la solución es amarilla después de la inyección.

(7) Solución de iniciador: blanca lechosa que pasa, después de inyección, al color violeta.

(8) Idem.

EJEMPLOS 94 a 99

5 Se realizó la polimerización del octeno por una parte (números 94 y 95) y del etileno (números 96 a 99), utilizando iniciadores según la invención.

El amiduro empleado era amiduro de sodio ($25 \cdot 10^{-3}$ mol), asociado con $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de compuesto hidroxilado.

10 La polimerización ha sido efectuada bajo argón a 40°C , durante 3 horas, siendo cada vez la cantidad de monómero introducida de 10 ml.

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	Rdt %	M _n
15 94	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	THF 41	40	# 200 (1)
95	Alcohol furfurílico	Tolueno 38	43	# 200 (2)
20 96	tBuOH	THF 37	10	600 (3)
97	Alcohol furfurílico	THF 40	10	100 (4)
25 98	tBuOH	Tolueno 40	10	800 (5)
99	Alcohol furfurílico	Tolueno 43	10	250 (6)

OBSERVACIONES

30 (1) Solución de iniciador: blanca lechosa y evolución de la coloración en crema.

- [(2) Solución de iniciador: blanca lechosa y coloración en amarillo lechoso después de inyección.]
- (3) Solución de iniciador: blanca lechosa, sin ninguna evolución de la coloración después del contacto con el etileno.
- 5
- (4) Idem.
- (5) Idem.
- (6) Idem.

E J E M P L O 100

10 Polimerización de hexametil ciclotrisiloxona ($3,25 \cdot 10^{-2}$ mol) bajo vacío con la ayuda de un iniciador constituido a partir de etil éter de dietileno glicol ($1,9 \cdot 10^{-4}$ mol) y de amiduro de litio ($4,6 \cdot 10^{-4}$ mol). La relación molar entre amiduro e hidróxido es solamente de

15 2,4.

Se introducen 3 ml de THF, el cual de hecho sirve como solvente para $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH$, se mantiene la mezcla bajo agitación durante 12 horas a $20^\circ C$ y se elimina el THF por destilación en un tubo anejo. Entonces se introducen 16,5 ml de tolueno y se forma el iniciador calentando la mezcla durante 2 horas a $70^\circ C$. Entonces se enfría el matraz a la temperatura ambiente y se introduce el monómero. Se deja que la polimerización se efectúe durante

20 2 días a $25^\circ C$. Se añaden 1,75 ml de THF con el objeto de acelerar la propagación. Se deja entonces 24 horas a $25^\circ C$ y se calienta a $50^\circ C$ durante 3 horas. Se añade entonces ácido acético para detener la polimerización. Se recoge un 39% de polisiloxano mediante precipitación en el metanol, filtración y secado.

30 [η] = 0,33 dl/g en el tolueno a $25^\circ C$]

- $\bar{M}_v = 75.000.$

E J E M P L O 101

Polimerización de ϵ -caprolactona, bajo nitrógeno con la ayuda de amiduro de litio y de monetil éter de dietileno glicol.

ϵ - caprolactona 3,75 10^{-2} mol
 NH_2Li 2,96 10^{-3} mol
 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 8,95 10^{-4} mol
 Tolueno 30 ml.

10 El iniciador se prepara mediante calentamiento a 60°C durante 2 horas. Se deja volver a la temperatura ambiente, se introduce el monómero y se deja 24 horas a 25°C . Se termina mediante adición de una pequeña cantidad de metanol.

15 Rendimiento 45% en polímero.

$[\eta] = 0,07$ dl/g en el benceno a 30°C .

E J E M P L O 102

Polimerización de β -propiolactona, bajo nitrógeno con la ayuda de LiNH_2 y de $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$.

20 β - Propiolactona 6,4 10^{-2} mol
 NH_2Li 2,96 10^{-3} mol
 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 8,95 10^{-4} mol
 Tolueno 30 ml.

25 El iniciador se prepara como en el ejemplo 101 y la polimerización se efectúa según el proceso descrito en este ejemplo.

Rendimiento 69% en polímero después de 24 horas a 25°C

$[\eta] = 0,21$ dl/g en CHCl_3 a 25°C .

E J E M P L O 103

30

Polimerización del pivalolactona, bajo argón con

la ayuda de Na NH_2 y de alcohol furfurílico.

Pivalolactona	0,1 mol
Na NH_2	$2,5 \cdot 10^{-2}$ mol
alcohol furfurílico	$8,3 \cdot 10^{-3}$ mol
5 Tolueno	30 ml.

El iniciador se prepara mediante calentamiento a 45°C durante 3 horas. Se introduce el monómero en el medio enfriado a -40°C . Se observa un cuajado instantáneo. Se deja durante 5 minutos y la reacción se termina mediante
10 adición de 2 ml de metanol.

Rendimiento cuantitativo; $\bar{M}_n = 15500$.

El polímero es seguramente de peso molecular reducido, ya que el punto de fusión indicado en la literatura es de 245°C .

15 E J E M P L O 104

Polimerización de sulfuro de propileno (0,13 mol) con la ayuda de Na NH_2 ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) y de monobutil éter de dietileno glicol ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) en 20 ml de THF, bajo argón.

20 Preparación del iniciador mediante calentamiento a 40°C durante 3 horas. Polimerización instantánea a la temperatura ambiente con fuerte desprendimiento de calor. Se obtiene un polímero marrón con un rendimiento cuantitativo.

25 $50\ 000 < \bar{M}_n < 80\ 000$
osmometría

E J E M P L O 105

El mismo iniciador ha sido utilizado para el mismo polímero, con las mismas cantidades, pero en el tolueno (20 ml).

30 Preparación del iniciador mediante calentamiento

- a 45°C durante 3 horas. Se introduce el monómero a -40°C, y el medio toma inmediatamente un color negro. Se deja a 25°C durante 2 horas y la reacción se termina añadiendo BrC_2H_5 .
- 5 Rendimiento cuantitativo $[\eta] = 0,23 \text{ dl/g}$ en el benceno a 25°C.

E J E M P L O 106

- Polimerización del sulfuro de propileno ($5,1 \cdot 10^{-2}$ mol) con la ayuda de amiduro de sodio ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol) y de monoetiléter de dietileno glicol ($5,2 \cdot 10^{-4}$ mol) en el THF (50 ml) y bajo nitrógeno.
- 10

Preparación del iniciador mediante calentamiento a 60°C durante dos horas. Tiempo de polimerización: 24 horas a 25°C.

- 15 Rendimiento : 72%; M_n osmometría : 90.000.

Una manipulación efectuada en condiciones parecidas, pero sin el compuesto hidroxilado ha conducido a un rendimiento inferior al cabo de un tiempo de reacción más largo (72 horas a 25°C en lugar de 24 horas a 25°C).

- 20 Rendimiento: 20%; M_n osmometría = 49.500.

E J E M P L O 107

- Polimerización de carbonato de 1,3-propanodiol (0,1 mol) con la ayuda de NaNH_2 ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) y de monobutil éter de dietileno glicol ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) en presencia de 20 ml de THF, bajo argón.
- 25

Preparación del iniciador mediante calentamiento a 45°C durante 3 horas. Se observa un gel instantáneo durante la introducción del monómero a 25°C. Se termina al cabo de una hora a 25°C añadiendo 2 ml de metanol.

- 30 $P = 100\%$. M (GPC) = 1000.

E J E M P L O 108

Polimerización del carbonato cíclico de metil-2 hidrometil-2 pentanol ($6,3 \cdot 10^{-2}$ mol) con la ayuda de amido de sodio ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) y de monoetil éter de dietileno glicol ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) en el THF (20 ml) y bajo argón. Preparación del iniciador mediante calentamiento a 45°C durante 3 horas. Formación instantánea de un gel después de la adición de un monómero. Se termina la reacción añadiendo 2,5 ml de metanol al cabo de media hora a 25°C . El gel desaparece. Se deja durante 48 horas y el medio se gelifica de nuevo. Rendimiento cuantitativo. El polímero se presenta bajo la forma de un polvo blanco; $F = 54^{\circ}\text{C}$.
 $M(\text{GPC}) = 1425$.

15

E J E M P L O 109

Polimerización del carbonato cíclico de etil-2 hidrometil-2 hexanol ($5,4 \cdot 10^{-2}$ mol) con la ayuda de amido de sodio ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) y de monobutil éter de dietileno glicol ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) en el THF (20 ml) y bajo argón. Preparación del iniciador mediante calentamiento a 45°C durante 3 horas. Se forma un gel inmediatamente cuando se añade monómero a 25°C . Se termina la reacción después de una hora a 25°C .
Rendimiento: cuantitativo.
 $M(\text{GPC}) = 1350$.

25

E J E M P L O 110

Polimerización del óxido de propileno (0,15 mol). El iniciador es el mismo que anteriormente y ha sido preparado de la misma manera.
El monómero y el iniciador se dejan a 25°C . Al

30

cabo de 10 días se recoge un aceite ligeramente viscoso.

Rendimiento : 30%

M = 600

E J E M P L O 111

Polimerización de una mezcla de hexametilciclo
 5 trisiloxano ($4,5 \cdot 10^{-2}$ mol, o sea 10 g) y de octametilci-
 clotetrasiloxano (10 g, o sea $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol). El inicia-
 dor, constituido por NaNH_2 ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) y monobutil
 éter de dietileno glicol ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol) en 20 ml de to-
 lueno después de 3 horas a 45°C , se pone en presencia de
 10 la mezcla de monómeros, durante 10 días a 25°C . Se recoge
 un aceite ligeramente viscoso (oligómeros)

Rendimiento : 40%

M = 3600

E J E M P L O 112

Polimerización del isopreno con la ayuda de
 15 NaNH_2 y de etil éter de dietileno glicol.

Se introducen bajo corriente de argón en un ma-
 traz de 250 ml, 0,98 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) de amiduro de sodio
 finamente triturado, 15 ml de THF y 1,11 g ($8,3 \cdot 10^{-3}$ mol)
 de etil éter de dietileno glicol. Después de dejar reaccionar
 20 durante 2 horas a 60°C y bajo agitación, se añaden 15 ml
 de isopreno y se deja que la reacción se prosiga durante
 6 horas.

A continuación, se precipita el polímero en el
 25 metanol y se seca bajo vacío después de eliminar el sol-
 vente.

El rendimiento de la reacción es de 40%, te-
 niendo el polímero una masa molecular en número igual a:
 $M_n = 2000$ aproximadamente.

La estructura del polímero obtenido es la si-
 30 guiente:

1,2	35%
3,4	38%
1,4	27%

E J E M P L O 113

5 Polimerización del isopreno con la ayuda de NaNH_2 y de butil éter de dietileno glicol.

Se prepara el iniciador según el procedimiento descrito en el ejemplo 112, pero utilizando ahora $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de monobutil éter de dietileno glicol.

10 Se añaden 17 ml de isopreno al iniciador y se deja reaccionar durante 4 horas.

El polímero tratado y secado como en el ejemplo 1 tiene una masa $M_n = 800$ y el rendimiento obtenido es de 45%.

15 Su estructura está constituida por 15% de concatenaciones 1,4, 37% de concatenaciones 1,2, y 48% de concatenaciones 3,4.

E J E M P L O 114

20 Polimerización del isopreno con la ayuda de NaNH_2 y de monoetil éter de glicol.

Se preparó el iniciador como anteriormente, pero con $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de monoetil éter de glicol.

Al cabo de 6 horas, 8 ml de isopreno facilitaron un polímero de $M_n = 500$ con un rendimiento de 10%.

25 E J E M P L O 115

Polimerización del isopreno con la ayuda de NaNH_2 y monobutil éter de trietileno glicol.

Se ha utilizado $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol de monobutil éter de trietileno glicol.

30 Al cabo de 6 horas, 10 ml de isopreno facilitaron

un polímero de $M_n = 1000$ con un rendimiento del 20%.

E J E M P L O 116

Polimerización del isopreno con la ayuda de NaNH_2 y de alcohol furfurílico. Se preparó el iniciador como anteriormente con la ayuda de $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de alcohol furfurílico y con 15 ml de THF.

No se observó ningún cambio de la coloración.

Después de 5 horas se obtuvo un polímero de $M_n = 700$, con un rendimiento de 15% a partir de 12 ml de isopreno.

E J E M P L O 117

Polimerización del isopreno con la ayuda de NaNH_2 y de monobutil éter de dietileno glicol.

Se preparó el iniciador de acuerdo con el modo operatorio del ejemplo 1, pero con $75 \cdot 10^{-3}$ mol de monobutil éter de dietileno glicol y 30 ml de THF. Al cabo de 2 horas a 60°C bajo agitación, se dejó decantar la suspensión durante 1 hora. Con la ayuda de una jeringa hipodérmica se tomaron 10 ml de la solución flotante, introduciéndoles a continuación en un matraz conteniendo 20 ml de THF.

Después de elevar la temperatura de la solución a 40°C se añadieron 10 ml de isopreno. La reacción se efectuó muy rápidamente, pero se prosiguió la agitación durante 2 horas. Se obtuvo un polímero de masa $M_n = 5000$ con un rendimiento del 60%. La polidispersión (relación M_p/M_n) es aquí solamente de 1,2 aproximadamente, mientras que es generalmente parecida en los casos anteriores.

30

A la cantidad de iniciador restante, contenida

en el primer matraz (incluyendo por consiguiente cristales no disueltos de amiduro de sodio) se añadieron 10 ml de isopreno. Al cabo de 2 horas se obtuvo un polímero de $M_n = 5000$, pero con un rendimiento del 45%.

6

E J E M P L O 118

Polimerización del isopreno con la ayuda de NaNH_2 y de monoetil éter de dietileno glicol.

Se preparó el iniciador de acuerdo con el modo operatorio del ejemplo 112, reduciendo la cantidad de solvente y aumentando la temperatura: se utilizaron 5 ml de THF y se calentó a 65°C .

Al cabo de 4 horas, 10 ml de isopreno facilitaron un polímero de $M_n = 800$ con un rendimiento de 45%.

E J E M P L O 119

15

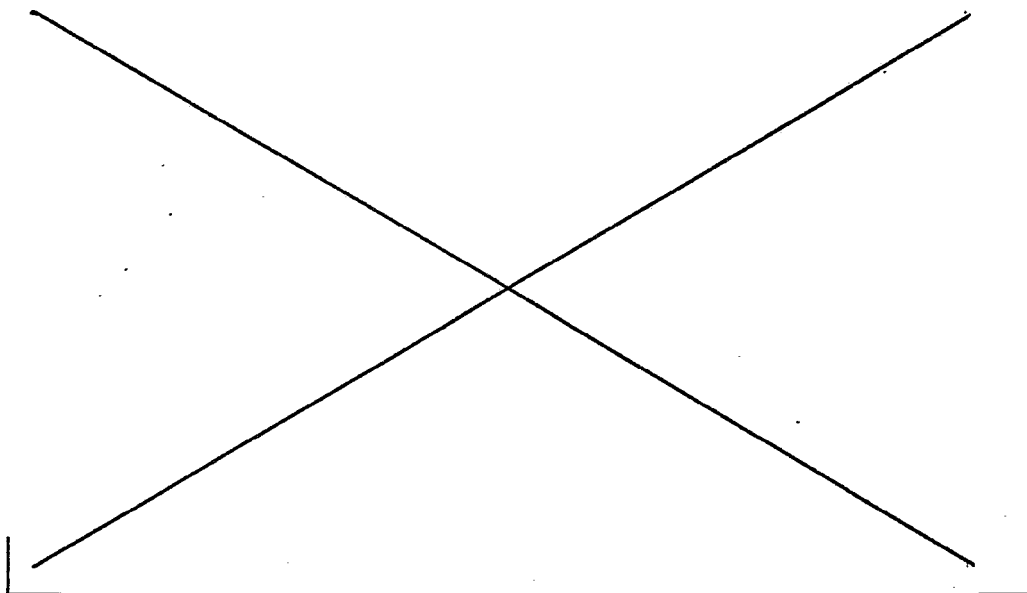
Prueba comparativa.

Se intentó polimerizar 10 ml de isopreno en presencia de 1 g de amiduro de sodio en 15 ml de THF. Al cabo de varios días manteniendo la agitación y una temperatura de 30°C , no se observó ninguna reacción.

20

25

30



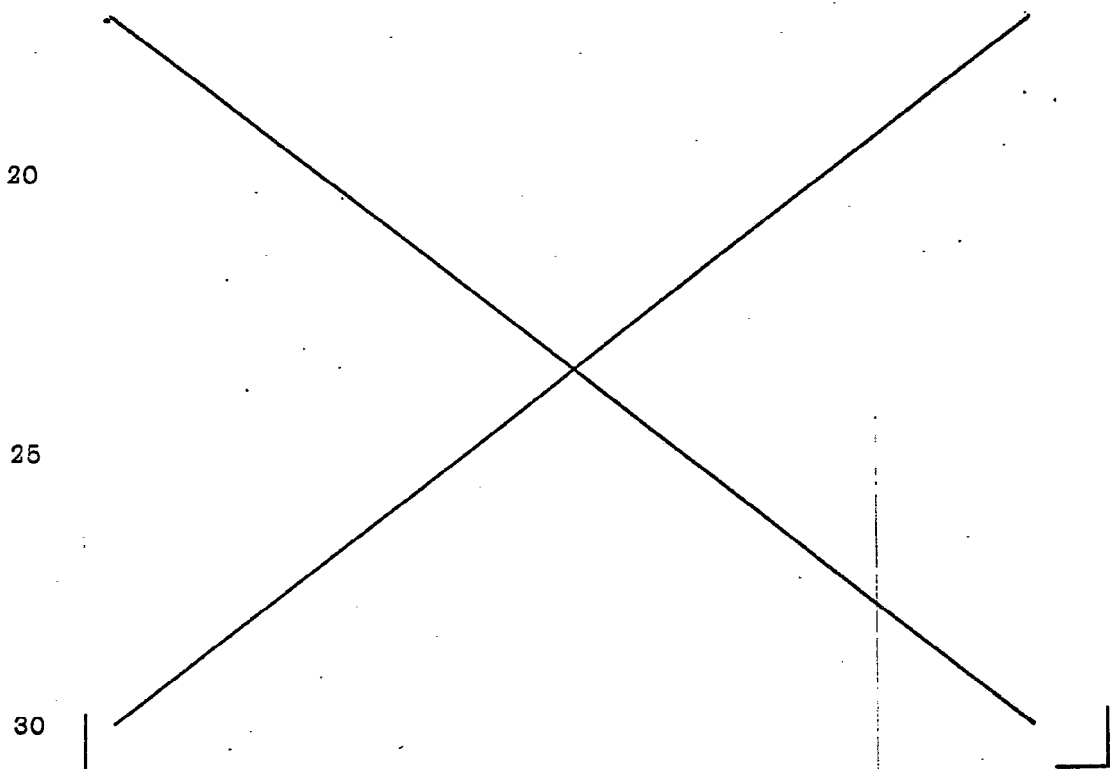
En cada uno de estos ejemplos, la introducción del butadieno se efectúa al crear una ligera depresión en el reactor.

La polimerización se efectuó a 35°C. Para el ejemplo 125, se ha procedido como en el ejemplo 117. El índice de polidispersión del polímero estaba todavía próximo del 1,2. Su estructura comprendía el 12% en cadenas 1,4 y 88% en 1,2.

E J E M P L O S 126 a 133

Polimerización del dimetilbutadieno con amiduro de sodio ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) asociado con varios compuestos hidroxilados ($8 \cdot 10^{-3}$ mol).

El iniciador se preparó como se describe en el ejemplo 112. La polimerización ha sido efectuada cada vez en 10 ml de monómero, a 40°C, durante 3 horas, en el THF (ejemplos 126 a 129) y en el tolueno (ejemplos 130 a 133).



Ejem plo Nº	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	Rdt %	Mn		
5	126	Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	THF 39	51	410	(1)
	127	Alcohol furfurílico	THF 41	38	280	(2)
	128	Bu OCH ₂ CH ₂ OH	THF 43	48	250	(3)
10	129	tBuOH	THF 37	34	250	(4)
	130	Bu(OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	Tolueno 40	30	400	(5)
	131	Alcohol furfurílico	Tolueno 43	40	300	(6)
15	132	Bu OCH ₂ CH ₂ OH	Tolueno 35	31	200	(7)
	133	tBuOH	Tolueno 40	30	260	(8)

20 OBSERVACIONES

- (1) Solución de iniciador: blanca lechosa, y desaparición de la coloración blanca que se transforma en incolora después de la inyección.
- 25 (2) Solución de iniciador: naranja lechosa y a continuación evolución de la coloración amarilla lechosa después de inyección.
- (3) La solución permanece amarillo claro después de inyección.
- 30 (4) Idem.

- (5) Solución de iniciador: blanca lechosa que se colorea en amarillo después de inyección.
- (6) Solución de iniciador: blanca lechosa que se colorea en amarillo pálido después de inyección.
- 5 (7) Solución de iniciador: incolora con NaNH_2 en suspensión, a continuación coloración en amarillo oro después de inyección.
- (8) Idem.

EJEMPLOS 134 a 141

10 Polimerización del divinilbenceno con amiduro de sodio ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) asociado con varios compuestos hidroxilados ($8 \cdot 10^{-3}$ mol).

El iniciador se preparó como se describe en los ejemplos 126 a 133.

15 La polimerización se efectuó en 10 ml de monómero a 40°C ; durante 3 horas. Solventes utilizados: THF (ejemplos 134 a 137) y tolueno (ejemplos 138 a 141).

20

25

30

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	Rdt %	Mn		
5	134	Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	THF 39	100	600	(1)
	135	Alcohol furfurílico	THF 40	7	480	(2)
	136	Bu OCH ₂ CH ₂ OH	THF 37	41	395	(3)
10	137	tBuOH	THF 38	100	400	(4)
	138	Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	Tolueno 41	100	440	(5)
	139	Alcohol furfurílico	Tolueno 43	100	460	(6)
15	140	Bu OCH ₂ CH ₂ OH	Tolueno 37	90	410	(7)
	141	tBuOH	Tolueno 40	100	380	(8)

20 OBSERVACIONES

(1) Solución de iniciador: blanca lechosa y evolución de la coloración en marrón después de inyección.

(2) Idem.

(3) Idem.

25 (4) Idem, aunque la solución se torna amarilla después de la inyección.

(5) Solución de iniciador: blanca lechosa y coloración marrón oscuro después de inyección.

30 (6) Idem.

(7) Idem.

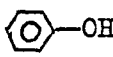
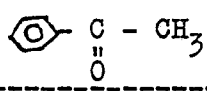
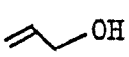
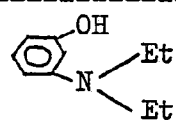
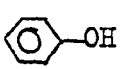
(8) Idem.

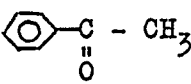

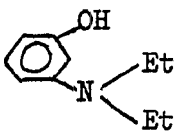
E J E M P L O S 142 a 152

Polimerización del isopreno con amiduro de sodio,
 5 (25.10⁻³ mol) y de varios compuestos hidroxilados (8.10⁻³
 mol).

La polimerización se efectuó en 20 ml de monómero
 y se utilizó en total 20 ml del solvente indicado. La polimerización
 ha sido efectuada a 60°C y se ha detenido al ca-
 10 bo de 24 horas.

El iniciador ha sido preparado en cada caso de
 acuerdo con el modo operatorio descrito en el ejemplo 14.

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente	Mn	Rendimiento %
142	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2 OH$	THF	3200	25
143		THF	880	10 <
144	$(C_2H_5)_2 CO$	THF	500	10 <
145		THF	1500	10 <
146		THF	1000	30
147		THF	3500	10 <
148		Tolueno	1200	10 <
		/...	

149	$(C_2H_5)_2 CO$	Tolueno	1050	10 <
150		Tolueno	800	10 <
151		Tolueno	1200	10 <
152		Tolueno	1500	5 <

10

E J E M P L O 153

Polimerización de isopreno en hexano.

Se preparo el iniciador como se describe en el ejemplo 14 empleando $25 \cdot 10^{-3}$ mol de amiduro de sodio y $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de alcohol furfurílico en 10 ml de hexano.

15

La solución de iniciador, inicialmente blanca lechosa, se coloreó en naranja después de inyección del monómero (10 ml) en el iniciador en suspensión en 42 ml de hexano en total. Al cabo de 3 horas a 40°C se obtuvo con un rendimiento de 32% poliisopreno de $M_n = 300$.

20

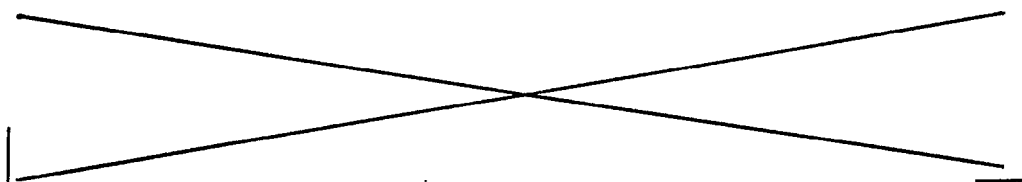
E J E M P L O S 154 a 161

Se polimerizó carbonato de alilo y de dietileno glicol (10 ml) utilizando iniciadores según la invención, obtenido asociando amiduro de sodio ($25 \cdot 10^{-3}$ mol) y varios compuestos hidroxilados ($8 \cdot 10^{-3}$ mol).

25

La polimerización se efectuó a 40°C (salvo en el ejemplo 156 en el cual la temperatura era de 30°C).

30



Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente cm ³	t _h	Rdt	
5	154 Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	THF 38	3	67	(1)
	155 Alcohol furfurílico	THF 42	3	68	(2)
	156 Bu OCH ₂ CH ₂ OH	THF 40	3	70	(3)
10	157 tBuOH	THF 41	3	53	(4)
	158 Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	Tolueno 43	instan- táneo	40	(5)
15	159 Alcohol furfurílico	Tolueno 37	instan- táneo	48	(5)
	160 Bu OCH ₂ CH ₂ OH	Tolueno 39	instan- táneo	45	(7)
	161 tBuOH	Tolueno 40	instan- táneo	62	(8)

20

OBSERVACIONES

(1) Solución de iniciador: blanca lechosa, polimerización inmediata en el momento de la inyección con evolución de la coloración en naranja. Mn = 4700.

25

(2) Idem, salvo evolución de la coloración en amarillo.

Mn = 5000.

(3) Idem. Mn = 2300.

(4) Idem. Mn = 2900.

30

(5) Solución de iniciador: blanca lechosa. Polimerización inmediata durante la inyección o filtración inmediata

para dar un producto amarillo. $M_n = 4000$.

(6) Idem. $M_n = 3800$.

(7) Idem. $M_n = 1200$.

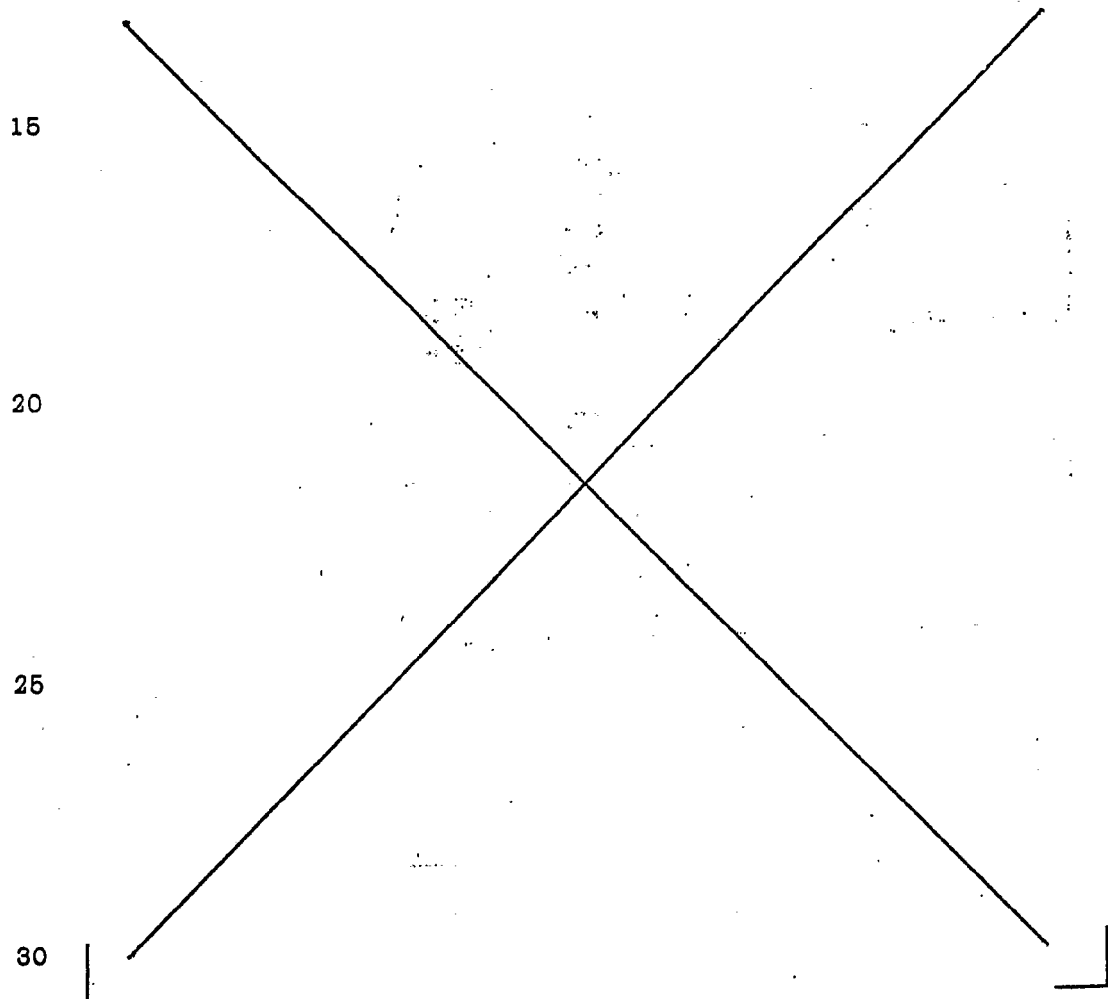
(8) Idem, salvo que el producto obtenido es marrón.

5 $M_n = 1250$.

EJEMPLOS 162 a 164

Se han utilizado los iniciadores según la invención para polimerizar varios carbonatos vinílicos.

10 El iniciador ha sido preparado como indicado anteriormente (a 60°C bajo agitación y en dos horas) partiendo de $25 \cdot 10^{-3}$ mol de amiduro de sodio y $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol de compuesto hidroxilado:



30 25 20 15 10 5

Ejem- plo No	Compuesto hidroxilado	Solvente	Monómero (ml)	Tempe- ratura	Rendi- miento	Mn
162	Et (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	THF 30 cm ³	carbonato de fenilo y de vinilo	40°C	80%	360
163	Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	THF 20 cm ³	carbonato de metilo y de vinilo	50°C	100%	450
164	Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	THF 30 cm ³	carbonato de dietileno y de vinilo	30°C	100%	800

En cada caso la polimerización se ha efectuado instantáneamente.

EJEMPLOS 165 a 172

Se utilizaron iniciadores según la invención (amiduro de sodio $25 \cdot 10^{-3}$ mol; compuesto hidroxilado $8 \cdot 10^{-3}$ mol) para polimerizar el acrilonitrilo.

5 El ejemplo 165 ha sido realizado, a título comparativo, sin compuesto hidroxilado. La polimerización ha producido un rendimiento de solamente 30% al cabo de 30 minutos, mientras que los iniciadores según la invención facilitaron instantáneamente un rendimiento del 100%.

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Sol- vente	Monó- mero (ml)	Mn	Rendi- mien- to
10 165	nada	THF 20 ml	3	5 100	30%
15 166	t Bu OH	THF 30 ml	3	3 200	100%
167	$\text{CH}_3 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$	THF 30 ml	5	3 000	100%
20 168	$\text{Bu} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_3 \text{OH}$	THF 25 ml	2	2 000	100%
169	$\text{Et} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	THF 25 ml	2	2 500	100%
170	$\text{Bu} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	THF 20 ml	5	2 000	100%
25 171	$\text{Et} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	Benceno 30 ml	4	2 800	100%
172	$\text{Bu} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	Benceno 40 ml	5	3 000	100%

30 En cada caso la polimerización se ha efectuado a 45°C (salvo en el ejemplo 167 en el cual $\theta = 40^\circ\text{C}$)

EJEMPLOS 173 a 181

Polimerización del metacrilonitrilo utilizando $25 \cdot 10^{-3}$ mol de Na NH_2 y $8 \cdot 10^{-3}$ mol de diversos compuestos hidroxilados.

5 Salvo en el ejemplo comparativo 173 realizado en ausencia de compuesto hidroxilado y en el cual el rendimiento es solamente del 25% al cabo de una hora, todas las polimerizaciones han sido instantáneas con un rendimiento del 100%.

10 Temperatura de polimerización : 45°C.

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Sol- vente	Monó- mero (ml)	Mn	Rendi- mien- to	
15	173	---	THF 25 ml	5	5 000	25%
	174	t Bu OH	THF 30 ml	7	7 200	100%
	175	$\text{CH}_3 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$	THF 15 ml	5	8 000	100%
20	176	Bu $\text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$	THF 15 ml	5	4 300	100%
	177	Et $(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	THF 35 ml	10	5 000	100%
	178	Bu $(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	THF 30 ml	8	6 000	100%
25	179	Alcohol furfuri- lico	THF 20 ml	5	3 500	100%
	180	Et $(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{OH}$	Benceno 50 ml	5	2 700	100%
30				.../...		

181	Bu (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	Benceno 50 ml	7	3 400	100%
-----	--	------------------	---	-------	------

E J E M P L O S 182 a 184

5 Se ha utilizado como iniciador de la polimeri-
zación de 20 ml de isopreno a 40°C, amiduro de potasio
(KNH₂) (25.10⁻³ mol) y un compuesto hidroxilado (8.10⁻³
mol).

10 El ejemplo comparativo 182 ha sido realizado en
ausencia de compuesto hidroxilado:

Ejem plo No	Compuesto hidroxilado	Sol- vente	Dura- ción	Rendi- miento	Mn
182	--	Tolueno 20 ml	8 h	0%	--
183	Et (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	Tolueno 20 ml	8 h	35%	800
184	t Bu OH	THF 40 ml	1 h 30	47%	400

20

E J E M P L O 185

Polimerización del óxido de etileno.

25 Se preparó el iniciador como se describe en el
ejemplo 100 partiendo de 25.10⁻³ mol de Na NH₂ y 8,3.10⁻³
mol de monobutyleter de dietileno glicol, en 20 ml de THF.

Se introdujeron 8,5 g de óxido de etileno en la
suspensión, calentando durante 1 hora 30 minutos a 30°C y
dejando descansar a continuación durante 20 horas a la tem-
peratura ambiente.

30

La reacción se interrumpió utilizando 1 ml de

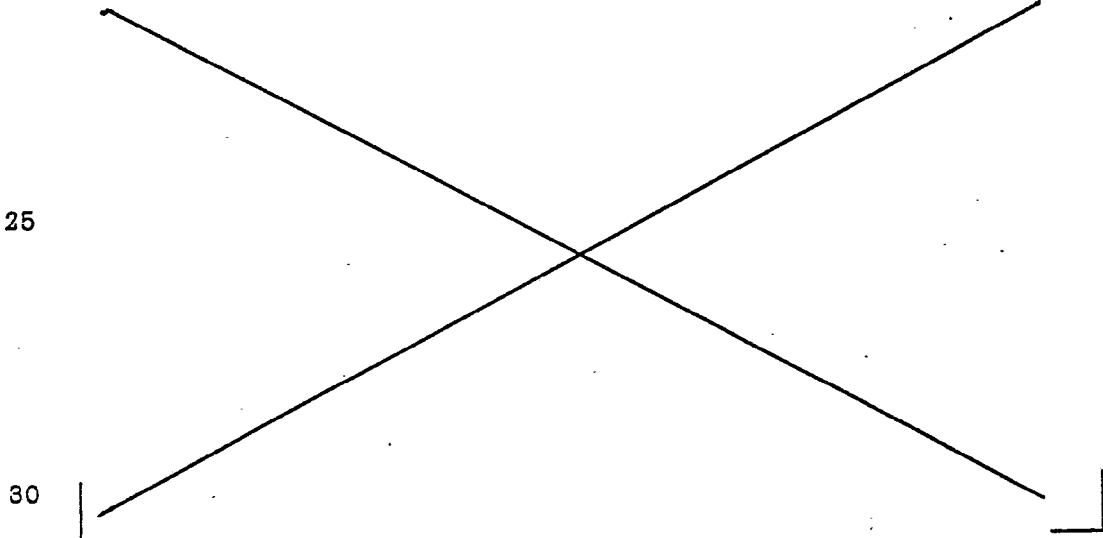
metanol. El polímero precipitado en hexano tiene un M_n de 1900.

Rendimiento : 30%

Finalmente, se efectuó un espectro infrarrojo de polióxido de propileno preparado como indicado en el ejemplo 110. Se observó la existencia de picos intensos a 1610 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} lo que demuestra la existencia de grupos amino e hidroxil terminales en el polímero obtenido.

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.

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.



REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento de polimerización o copoli-
merización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos
susceptibles de polimerizar aniómicamente, c a r a c -
5 t e r i z a d o por utilizarse iniciadores de polimeri-
zación aniónica y porque dichos iniciadores se obtienen
por la asociación en un solvente aprótico de un amiduro
alcalino y de la sal del mismo metal alcalino de al me-
nos un compuesto hidroxilado.

10 2).- Procedimiento de polimerización o copoli-
merización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos
susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la rei-
vindicación 1), caracterizado porque tales iniciadores
se obtienen mediante acción de dicho amiduro alcalino
15 en el compuesto hidroxilado correspondiente a dicha sal.

20 3).- Procedimiento de polimerización o copoli-
merización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos
susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la rei-
vindicación 2), caracterizado porque los mismos inicia-
dores de polimerización aniónica se asocian a aproximada-
mente 3 moléculas de amiduro por función hidróxila del
compuesto hidroxilado.

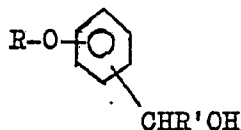
25 4).- Procedimiento de polimerización o copoli-
merización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos
susceptibles de polimerizar aniómicamente, según una cual-
quiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado
porque el amiduro alcalino utilizado para dichos inicia-
dores se elige entre el grupo constituido por el amiduro
de sodio, el amiduro de litio y el amiduro de potasio.

30 5).- Procedimiento de polimerización o copoli-

merización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniónicamente, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto hidroxilado se elige entre el grupo constituido por:

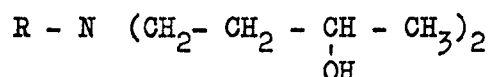
- a) los alcoholes primarios de fórmula R-OH o R constituidos por un grupo alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo;
- b) los alcoholes secundarios o terciarios de fórmula R' - OH ó R' constituidos por un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo cicloalquilo;
- c) los glicoles bi-terciarios con cadena alquilo donde los grupos hidróxilos están en posición - 1,2, - 1,3 ó - 1,4;
- d) los éteres alcoholes, amino alcoholes, poliéteres alcoholes, poliamino alcoholes y poliaminoéteres alcoholes de fórmula R (-Y - CHR₁ - CHR₂-)_n- OH (I), en la cual R es un grupo alquilo, cicloalquilo, aralalquilo, alquilarilo o arilo, siendo Y un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno sustituido por un grupo alquilo, (pudiendo los Y ser todos o algunos oxígenos o todos nitrógenos sustituidos), siendo R₁ y R₂ idénticos o diferentes y constituidos por un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, siendo forzosamente Y un oxígeno cuando R₁ y/o R₂ son un grupo metilo o etilo, y siendo n un número entero incluido entre 1 y 10;

e) los éteres alcoholes de fórmula:



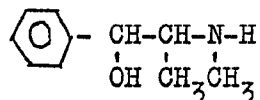
en la cual R tiene el significado anterior.

f) las diolaminas de fórmula:



en la cual R es un grupo alquilo (en particular el grupo metilo);

g) el aminoalcohol de fórmula:



h) las mezclas industriales de monoéteres de polialcoxi glicoles de fórmula (I) en la cual \underline{y} es oxígeno y \underline{n} tiene un valor tal que las cadenas contengan hasta 100 átomos de carbono.

6).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniónicamente, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto hidroxilado para la obtención de los mencionados iniciadores se elige entre el grupo constituido por:

a) los alcoholes primarios de fórmula R-OH en la cual R es un grupo eter-cíclico.

b) los enoles de cetonas de fórmula: $R_3 - \underset{\substack{|| \\ O}}{C} - CHR_4R_5$

(alcoholes vinílicos), en la cual R_3 es un grupo hidrocarbilo y R_4 y R_5 son idénticos o diferentes y están constituidos por un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

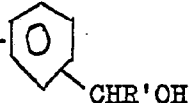
7).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniónicamente, según cual-

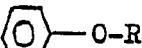
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto hidroxilado para la obtención de los mencionados iniciadores se elige entre el grupo constituido por:

5 a) los alcoholes primarios de fórmula R-OH en la cual R es un grupo alquilo lineal que incluye preferentemente más de dos átomos de carbono o un grupo alquilo lineal que incluye por lo menos una insaturación etilénica y por lo menos dos átomos de carbono o que incluye
10 por lo menos un grupo aromático;

b) los alcoholes secundarios de fórmula R'-OH, en la cual R' es un grupo policicloalquilo.

c) los alcoholes aromáticos de fórmula R''-OH, en la cual R'' es un grupo arilo o poliarilo, eventualmente
15 sustituido por grupos alquilo, alcoxi o aminoalquilo;

d) los éteres de fórmula R - O - 

en la cual R' es un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo, alquilarilo o arilo, y R' es un grupo 

20 e) los tioles, los tiofenoles;

f) los trialquisilanoles (salvo el trimetilsilanol).

8).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos
25 susceptibles de polimerizar aniónicamente, mediante apertura de un doble enlace etilénico o de un heterociclo en presencia de un solvente, caracterizado porque se inicia la reacción con la ayuda de un iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7).

30 9).- Procedimiento de polimerización o copoli-

merización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la reivindicación 8), caracterizado porque se utiliza en el iniciador el amiduro de sodio y un compuesto hidroxilado elegido en el grupo constituido por los alcoholes primarios ramificados, los alcoholes secundarios, los alcoholes ternarios, los alcoholes alicíclicos, los polioles, los éteres-alcoholes, los poliéteres-alcoholes y los amino-alcoholes.

10 10).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la reivindicación 8), caracterizado porque se utiliza en el iniciador el amiduro de sodio y un compuesto hidroxilo elegido en el grupo constituido por los alcoholes que incluye un grupo heterocíclico y los enoles de cetonas.

15 11).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la reivindicación 8), caracterizado porque se utiliza en el iniciador el amiduro de sodio y un compuesto hidroxilado elegido en el grupo constituido por los alcoholes primarios lineales y los alcoholes que incluyen una insaturación etilénica o aromática.

20 12).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la reivindicación 9), caracterizado porque se utiliza como iniciador el resultado de la asociación de los compuestos
25 siguientes:

- Na NH₂ , 2,2-dimetilpropanol
- Na NH₂ , 2-metilpropanol
- Na NH₂ , 2,6-dimetil-3-heptanol
- Na NH₂ , isopropanol
- 5 - Na NH₂ , neopentanol
- Na NH₂ , t-butanol
- Na NH₂ , metil-2-hexanol-2
- Na NH₂ , metil-2-butanol-2
- Na NH₂ , n-5-butil-nonanol
- 10 - Na NH₂ , 2-metil-ciclohexanol
- Na NH₂ , 2,5-dimetil-2,5-hexanodiól
- Na NH₂ , metileter de etilenglicol
- Na NH₂ , butileter de etilenglicol
- Na NH₂ , metoxifenilmetanol
- 15 - Na NH₂ , di(metoxifenil)metanol
- Na NH₂ , fenileter de etilenglicol
- Na NH₂ , metileter de dietilenglicol
- Na NH₂ , fenileter de dietilenglicol
- Na NH₂ , etileter de dietilenglicol
- 20 - Na NH₂ , decileter de dietilenglicol
- Na NH₂ , etileter de trietilenglicol
- Na NH₂ , butileter de trietilenglicol
- Na NH₂ , etileter de pentaetilenglicol
- Na NH₂ , etileter de hexaetilenglicol
- 25 13).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la reivindicación 10), caracterizado porque se utiliza como iniciador el resultado de la asociación de los siguientes compuestos:
- 30 - Na NH₂ , alcohol furfurílico

- Na NH₂ , dietilcetona (forma enólica)
- Na NH₂ , metilfenilcetona (forma enólica)

14).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, según la reivindicación 11), caracterizado porque se utiliza como iniciador el resultado de la asociación de los siguientes compuestos:

- Na NH₂ , dodecanol
- Na NH₂ , fenol
- Na NH₂ , dietilaminofenol

15).- Procedimiento de polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos heterocíclicos o dienos susceptibles de polimerizar aniómicamente, caracterizado porque en el polímero una de las terminaciones es un grupo amino obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6) a 9).

16).- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION DE MONOMEROS VINILICOS HETEROCICLICOS O DIENOS SUSCEPTIBLES DE POLIMERIZAR ANIONICAMENTE".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de setenta y cuatro hojas foliadas mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 25 de Mayo de 1977.

P. A.

Modesto Solís
F. P.