

P. 4.922 :

OL. Nº 40495.-Cassa E-151



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 230, Park Avenue, Nueva York, N.Y., ESTADOS UNIDOS DE AMERICA? por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCTO MATERIALES POLI-
MERICOS ORGANICOS SINTETICOS, A MODO DE CAUCHO".

=====;

5 El presente invento se refiere a la preparaci3n de materiales polim3ricos org3nicos sint3ticos, a modo de caucho pegajoso, y se refiere especialmente a un procedimiento de preparar materiales org3nicos altamente polim3ricos de manera que se obtengan en forma de partculas



de tamaño relativamente pequeño o gránulos que tengan poca o ninguna tendencia a adherirse permanentemente entre sí o a unirse en una masa sólida, pero que a pesar de ello conservan una alta cantidad de pegajosidad.

5 Como es bien sabido, muchos polímeros orgánicos sintéticos son materiales pegajosos a modo de caucho y son difíciles de manejar y almacenar. Frecuentemente se obtienen en forma de masas pegajosas o de grandes terrones que fácilmente se adhieren y que no se puedan separar sin considerables dificultades. Como resultado de esto, no ha sido práctico almacenar el polímero sólido, ya que en su estado pegajoso no podía manejarse con facilidad ni ser sometido a ulterior tratamiento. Por tanto, estos materiales se han tratado y almacenado ampliamente en forma de soluciones en disolventes adecuados. Esto no ha resultado totalmente satisfactorio, ya que para muchos fines el disolvente debe separarse, e incluso cuando es permisible la presencia de disolventes, requieren costosos recipientes de almacenaje, y el uso, durante un largo periodo de tiempo, de una gran cantidad de disolventes, cualquiera de los cuales es relativamente caro. El uso de soluciones ha aumentado también considerablemente el gasto de transporte y de manejo del polímero.

10

15

20

Según el presente invento, estos polímeros orgánicos sintéticos sólidos, pegajosos, a modo de caucho, pueden ahora obtenerse con facilidad como sólidos libres de disolventes y en una forma en que pueden tratarse fácilmente, bien como pequeñas partículas separadas, que tienen poca o

25



o ninguna tendencia a adherirse entre sí o a otros sólidos, bien en forma de una masa granular porosa abierta. De este modo los polímeros pueden almacenarse largos periodos de tiempo sin ningún efecto desfavorable y conservando su forma individual. Las partículas o la masa granular de polímeros obtenidas según este invento pueden transportarse fácilmente, someterse sin dificultad a ulterior tratamiento y disolverse en disolventes adecuados. Para simplificar esta descripción, llamaremos en ella a estos polímeros "polímeros granulados".

El presente invento está especialmente destinado a la producción de polímeros orgánicos sintéticos granulados, tales como los altos polímeros de éteres alquil-vinílicos, como éter n-butil-vinílico, éter isopropil-vinílico y otros; y otros polímeros vinílicos tales como acetato vinílico u otros ésteres vinílicos; polímeros de ácido acrílico, polímeros sintéticos a modo de caucho, tales como polimerizados de butadieno; e interpolímeros de los tipos arriba mencionados de combinaciones entre sí o con otras combinaciones orgánicas polimerizables.

Dicho brevemente, el procedimiento del invento comprende polimerizar a baja temperatura combinaciones vinílicas en solución en un disolvente no polar inerte y en presencia de un catalizador de polimerización de tipo ácido; y aunque los polímeros así obtenidos estén aún suspendidos en el disolvente no polar empleado para la polimerización, o humedecidos por el mismo, y a temperatura inferior a aquella en que se vuelven viscosos, tratar el polímero húmedo con un disolvente polar, que esponja pero no disuelve el polímero, y que es soluble



en el disolvente no polar empleado para la polimerización o miscible con el mismo, y separar luego el disolvente no polar empleado para la polimerización antes de separar el polímero del disolvente polar empleado. El polímero normalmente viscoso o pegajoso se obtiene así en forma de pequeñas partículas que tienen poca o ninguna tendencia a adherirse entre sí o a otros sólidos, o en forma de una masa granular porosa abierta, que fácilmente puede disgregarse en partículas de pequeño tamaño, en contraste con las masas de goma hasta ahora obtenidas.

Al poner en práctica el presente invento, los ésteres alquil-vinílicos se disuelven en un disolvente no polar por ejemplo, un hidrocarburo de bajo peso molecular, tal como propano, que es inerte durante la polimerización. La solución se enfría a temperatura relativamente baja, y luego se añade un catalizador de polimerización de tipo ácido. Los detalles específicos del procedimiento empleado para la polimerización no forman por sí mismo parte del presente invento, y puede emplearse cualquier procedimiento adecuado de polimerización con disolvente en que se usa un disolvente no polar. En general, cuanto más baja es la temperatura empleada para la polimerización, tanto más alto es el peso molecular del polímero que se obtiene. A las bajas temperaturas empleadas para la polimerización, los polímeros obtenidos son relativamente insolubles en los disolventes de polimerización, y por tanto se separan ampliamente en forma de partículas de tamaño relativamente pequeño. A las bajas temperaturas empleadas para la polimerización, el polímero no es pegajoso y las



partículas tienen poca o ninguna tendencia a aglomerarse o a adherirse entre sí. Sin embargo, según la técnica anterior de separar el polímero del disolvente empleado para la polimerización, el polímero se obtenía como grandes masas
5 conglutinadas cuando se separaba del disolvente y se elevaba a la temperatura de la habitación. La separación total del disolvente era también muy difícil, y el polímero que contenía pequeñas cantidades de disolvente era más pegajoso que los polímeros puros.

10 Como se ha dicho arriba, el material polimérico que se obtiene del procedimiento de polimerización se mezcla mientras está aún a temperatura baja, tal que no sea pegajoso, y mientras está aún dispersado en el disolvente no polar empleado para la polimerización, o por lo menos humedecido por el mismo, con un disolvente polar que esponje pero
15 no disuelve el polímero, o se humedece con el mismo.

Según un método de practicar el invento, se añade al lodo de polímero alto y disolvente que queda después de la polimerización, una cantidad importante de un disolvente polar que esponje pero no disuelve el polímero. Este segundo disolvente, además de esponjar pero no disolver el polímero, debe ser un material que no se hiele formando una masa
20 sólida a la temperatura de polimerización o ligeramente más alta, por ejemplo, una temperatura a la cual el polímero se vuelve pegajoso. Debe ser también soluble o parcialmente miscible con el diluyente usado en la polimerización, y con preferencia debe tener un punto de ebullición más alto que
25 dicho diluyente, aunque para separarlo fácilmente del políme-



ro se evita con preferencia un material de punto de ebullición demasiado alto.

Muchos líquidos orgánicos polares son adecuados para la práctica del invento, e incluyen los alcoholes alifáticos bajos, metilo, etilo, propilo, butilo etc, cetonas tales como acetona, metil-etil-cetona y similares y varios éteres, tales como éter mono-metilico de glicol etilénico (celosolve metilico), éter mono-butílico de glicol etilénico (celosolve butílico) y similares. El metanol es especialmente útil para este objeto. Ventajosamente puede emplearse una mezcla de líquidos polares para practicar este invento, con el fin de controlar la desecación del polímero y para otros fines. Es también a menudo ventajoso emplear como disolvente polar en el presente invento una mezcla de un líquido, que, por sí mismo, tenga, para los polímeros de éter vinílico, poder disolvente ligeramente mayor de lo que se desea, junto con un no disolvente de los polímeros, calculándose las proporciones relativas del disolvente y no disolvente de los polímeros de manera que el líquido esponje pero no disuelva el polímero. Así, si se emplea acetona como disolvente polar en el presente invento, puede contener ventajosamente una pequeña cantidad de agua, hasta el 10%. Esto disminuye ligeramente la acción disolvente de la acetona sobre el polímero y da por resultado la obtención de un producto más granular. Aunque algo del agua puede helarse a las temperaturas de polimerización extremadamente bajas, el hielo así formado está presente como cristales finos, y no suscita objeciones. A temperaturas tan bajas en



que se forma hielo, la acetona no disuelve el polímero, y cuando se eleva la temperatura al secar el polímero la presencia de agua en la acetona impide toda acción disolvente indeseada sobre el polímero.

5 Este disolvente polar se añade con preferencia a temperatura relativamente baja, y luego la mezcla puede separarse por filtración si se quiere, o el disolvente no polar empleado para la polimerización puede separarse por evaporación, siempre que su punto de ebullición sea más
10 bajo que el del disolvente polar, dejando las partículas de polímero dispersas en el segundo disolvente. En este estado no son pegajosas ni se adhieren entre sí o a otros sólidos. Luego cualquier exceso de disolvente polar puede separarse fácilmente por filtración, bien a temperatura re-
15 lativamente baja, bien a la de la habitación. El polímero alto, húmedo por el disolvente polar, se filtra fácilmente sin obstruir el filtro.

El polímero granular así obtenido puede secarse a temperatura inferior a su punto de ablandamiento, por ejem-
20 plo, 30-50° C, con vacío o sin él. Así se obtienen gránulos secos y no adherentes del polímero. Si se quiere, puede dejarse en el polímero una pequeña cantidad (como un 1%) del disolvente polar para reducir la tendencia a adherirse pero esto usualmente es innecesario. El tamaño de particu-
25 las del polímero que se obtiene es mucho más adaptable al uso industrial que las masas irregulares y trozos antes obtenidos.

Aunque el disolvente polar pueda añadirse al pro-



ducto de polimerización antes de cualquier separación del disolvente empleado para la misma y mientras el polímero está aún suspendido en una cantidad relativamente grande del disolvente empleado para la polimerización, el polímero si se
5 quiere puede separarse de la mayor parte del disolvente no polar empleado para la polimerización por cualquier medio adecuado, siempre que se mantenga a temperatura baja a la cual no sea pegajoso y que la cantidad de disolvente de polimerización no polar separada no sea tan grande que el polímero esté aún humedecido con ella. Esta separación parcial puede hacerse ventajosamente por filtración o, si se ha
10 usado durante la polimerización un disolvente no polar normalmente gaseoso, como el propano, puede dejarse que una parte del mismo se evapore a temperatura baja, esto es inferior a aquella en que el polímero se vuelve adhesivo o soluble en el disolvente no polar, en el vacío si es necesario. Las partículas de polímero así obtenidas, aunque aún a temperatura baja y húmedas del disolvente de polimerización, se humedecen luego por un disolvente polar adecuado al tipo
15 arriba descrito. Esto puede hacerse sumerjiendo las partículas en un baño de disolvente polar, o pulverizándolas o tratándolas de otro modo, de manera que queden uniformemente humedecidas por dicho disolvente. Luego cualquier exceso grande del disolvente polar puede separarse de las partículas por filtración, y las partículas de polímeros, que están aún húmedas de disolventes no polares, y que posiblemente contienen aún vestigios de los mismos, se secan.
20
25



Esta desecación puede ventajosamente hacerse a la temperatura ambiente o ligeramente más alta para separar la totalidad del disolvente no polar, y luego todo el disolvente polar o la mayor parte del mismo. En ningún momento durante la desecación del polímero debe la temperatura ser tan alta que tienda a fluir y perder su forma granular. Por este método de proceder, el polímero se obtiene en forma de gránulos pequeños, de pequeño tamaño de partículas, y con poca o ninguna tendencia a adherirse entre sí o a otros sólidos.

Según la forma preferida de practicar el invento, se incorpora al disolvente, polar, antes de añadirlo al polímero húmedo, un agente empapador para los catalizadores empleados para la polimerización. Este agente empapador puede ser convenientemente amoníaco o cualquier otra combinación de reacción básica. Si se ha de incorporar un estabilizador al polímero puede añadirse ventajosamente al disolvente polar antes de la adición al polímero húmedo. Si el estabilizador particular empleado es una combinación básica, una parte del mismo puede servir para empapar el catalizador de polimerización. Como los residuos del catalizador de polimerización (sales de las combinaciones usadas como catalizadores) son solubles en la mayoría de los disolventes polares empleados en la práctica del presente invento, estos residuos se separan de los polímeros en solución en el disolvente polar cuando el disolvente polar en exceso se separa del polímero por filtración o por cualquier medio equivalente. Se ha descubierto que estos residuos de catalizador se quitan mucho más fácilmente del polímero cuando éste se pone en contacto con el di-



173584

5 solvente polar mientras está aún húmedo o esponjado por el disolvente de polimerización no polar, como ocurre en la práctica de este invento. Así, con arreglo a este invento no se necesita una purificación compleja del polímero para libertarlo de residuos de catalizador. Esta exención

10 de residuos de catalizador se evidencia por el hecho de que las soluciones de benceno de polímeros producidos según el invento son claras, al paso que son turbias las soluciones similares de polímeros que contienen cantidades menores de residuos de catalizador. También debe observarse que, aunque el polímero debe mantenerse a temperaturas relativamente baja, por debajo de aquella a que se vuelve pegajoso, mientras no hay disolvente no polar presente para impedirle que pierda su forma granular, en presencia del disolvente polar, conservará su forma granular mientras la tem-

15 peratura no sea tan alta que el polímero se vuelva soluble en ella o tienda a fluir y perder su forma.

El presente invento se entenderá plenamente por los siguientes ejemplos específicos.

20 Ejemplo 1.

200 g. de éter n-butil-vinílico monomérico se disolvieron en 600 g. de propano licuado. La solución se congeló a unos -75° C por la adición de 750 g. de dióxido carbónico sólido granular. Luego se añadieron a gotas 7 g. de complejo de trifluoruro de boro y éter dietílico, agitando la solución constantemente. La reacción de polimerización se completó en una hora aproximadamente, tiempo en

25



el cual el bióxido carbónico se había evaporado todo y la temperatura era aproximadamente de -75°C . El polímero alto del éter n-butil-vinílico, formado por la polimerización, estaba presente en forma de pequeños gránulos o partículas en el propano licuado. A este lodo, a temperatura de -75°C , se añadieron 2.000 g. de metanol, a -40°C , que contenían 26 g. de difenilamina. La mezcla se agitó durante media hora y se calentó ligeramente de modo que el propano se separó por ebullición a unos -40°C . Después de la evaporación del propano quedó un lodo de éter n-butil-vinílico polimérico en metanol. Este se filtró, y el alto polímero separado se secó en un horno a la presión atmosférica y a 50°C durante un día. El polímero así obtenido era granular y no pegajoso. Se almacenó a la temperatura de la habitación durante seis meses y permaneció granular y no pegajoso después del almacenaje, y las partículas individuales conservaron su individualidad. Estas partículas eran fácilmente solubles en disolventes adecuados tales como benceno, y daban soluciones claras en disolventes, indicando así que los catalizadores habían sido virtualmente separados por completo del polímero. La difenilamina que se incorporó con el metanol sirvió tanto para empapar el catalizador como para estabilizar el polímero.

25 Ejemplo 2.

200 g. de éter n-butilico purificado se disolvieron en 600 g. de propano y se añadieron 750 g. de bióxido carbónico sódico granular. La mezcla se agitó en un



175084

recipiente rodeado por una mezcla de metanol y hielo seco,
a -80°C . Se añadieron a gotas cuatro gramos de trifluoru-
ro de boro y éter dietílico purificado, previamente enfria-
do a -50°C . Al añadir el catalizador, se formó un alto polí-
5 mero como una fase separada y se suspendió en la mezcla
fría en forma de pequeñas partículas o granulos. Estos
gránulos se separaron de la mezcla según se formó y se tras-
ladaron mientras estaban a unos -80°C a un baño de metanol
enfriado a unos -20°C . El metanol enfriado contenía de
10 2 a 3% de hidróxido amónico acuoso concentrado (28%) para
empapar el catalizador. El alto polímero se separó por fil-
tración del metanol amoniacal y se sacó a 50°C en un horno.
El polímero se obtuvo en forma de pequeñas partículas que no
eran pegajosas y que fácilmente entraban en solución con di-
15 solventes adecuados.

Ejemplo 3.

1 parte de peso de éter n-butil-vinílico se disol-
vió en 4 partes de peso de propano licuado. La mezcla se
enfrió en un recipiente abierto a -75°C . Luego se añadie-
ron a gotas y con agitación 1/100 partes de peso de tri-
20 fluoruro de boro y éter dietílico purificado durante 45 mi-
nutos. Se obtuvo un lodo de polímero en propano que ape-
nas era agitable. Se añadieron rápidamente 100 gramos o
2 1/2 partes de metanol que contenía 10% de hidroxido amó-
25 nico acuoso concentrado para empapar el catalizador a 0.2%
de un derivado de hidroxi-fenil-morfoline Solux, como estabi-
lizador, manteniéndose la temperatura a -75°C . Se dejó que
la mezcla se pusiera a la temperatura ambiente agitando sin
cesar, y en este tiempo el propano se evaporó. Después de



110384

permanecer durante una hora a la temperatura de la habitación, el polímero se separó del metanol por filtración y se secó en un horno a 50°C. El polímero así obtenido era granular y no pegajoso. Se disolvió fácilmente en disolventes adecuados y dió soluciones claras.

Ejemplo 4.

Se preparó éter isobutílico polimérico haciendo pasar gas de trifluoruro de boro por una solución de éter isobutil-vinílico y propano en proporción de 3:1 a -50°C. El polímero se recuperó de la solución, conforme se formaba, en pequeñas partículas, y se molió con un etanol amoniacal que contenía 10% de agua a -20°C. El polímero se separó del etanol amoniacal por filtración y se secó en un horno a 50°C. Después de seco, el polímero se componía de pequeños gránulos no pegajosos.

Ejemplo 5.

250 g. de éter nebutilevinílico se disolvieron en 900 g. de propano. Se añadieron 1.400 g. de CO₂ sólido fino, y la solución se heló así a -75°C. Se añadió a gotas catalizador de trifluoruro de boro y éter dietílico hasta que la polimerización estuvo terminada, en cosa de una hora. Se añadió luego una mezcla de 600 g. de acetona, 60 g. de agua y 10 g. de n-butyl-monoetanolamina. Durante la adición de esta mezcla y la agitación subsiguiente, el propano se separó por ebullición y la temperatura subió a 0°C. El polímero se separó de la acetona por filtración y el producto filtrado, que era un polímero alto granular, se secó en un horno a 50°C para dar 191 g. de producto.

1.0 184



173884

Ejemplo 6.

250 g. de éter isopropil-vinílico se disuelven en 900 g. de propano y se polimerizan a -80°C añadiendo a gotas trifluoruro de boro líquido. El todo así obtenido de polímero y propano se mezcló rápidamente con éter monometílico amoniacal de glicol, etilénico (celosolve metílico). El polímero se separó del celosolve metílico por filtración y se calentó lentamente en un horno. El propano restante en el polímero se había evaporado en el tiempo en que se llegó a la temperatura de 0°C , aproximadamente 1 hora. Luego el polímero se siguió secando a temperatura de 50°C y se obtuvo en la forma de un producto no pegajoso granular.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 18 de Mayo de 1945, bajo el número 594.591 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

- 1.- Un procedimiento de producir polímeros, a modo de caucho, de éteres vinílicos en el cual un éter



vinílico disuelto en un disolvente no polar del mismo, tal como un hidrocarburo gaseoso normalmente licuado se polimeriza sometándolo a la acción de un catalizador de polimerización de reacción ácida a temperatura baja; caracterizado por el hecho de que el polímero así obtenido, mientras está aún húmedo de dicho disolvente no polar y a temperatura inferior a aquella a la cual es soluble en dicho disolvente no polar, se humedece con líquido polar que lo esponja pero no lo disuelve, y el disolvente no polar se separa del polímero mientras está aún húmedo de dicho líquido polar y a temperatura inferior a aquella a la cual el polímero pierde su forma con lo cual el polímero se obtiene en gránulos.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que el líquido polar usado para humedecer el polímero contiene una pequeña cantidad de un agente empapador alcalino para el catalizador de reacción ácida.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, en el cual el líquido polar empleado es metanol o acetona.

4º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, en el cual el disolvente no polar usado es propano.

5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, en el cual el éter vinílico se polimeriza para producir un lodo de polímero en el disolvente no polar, y mientras el lodo está a una temperatura inferior a aquella en que el polímero es soluble en

173884



el disolvente no polar, se mezcla con un líquido polar que esponja pero no disuelve el polímero, separándose el disolvente no polar de dicho lodo a temperatura inferior a aquella a la que el polímero pierde su forma, con lo cual el polímero se obtiene en gránulos no pegajosos.

5 6º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º, en el cual, después de la mezcla del líquido polar con el lodo, la mayor parte del líquido se separa del lodo, con lo cual el polímero se obtiene húmedo del disolvente no polar y del líquido polar, de manera que al separar el disolvente no polar del polímero húmedo, se obtiene un polímero en gránulos.

10 7º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, en el cual un lodo de polímero en disolvente formado por la operación de polimerización inicial se trata para separar la mayor parte del disolvente no polar del mismo a temperatura inferior a aquella a la cual el polímero es soluble en el disolvente no polar, y el polímero resultante, mientras está aún húmedo del disolvente no polar y a tan baja temperatura se humedece con un líquido polar que esponja pero no disuelve el polímero, y el resto del disolvente no polar se separa del polímero mientras está aún húmedo del líquido polar y a temperatura por debajo de aquella a la cual el polímero pierde su forma, con lo cual dicho polímero se obtiene en gránulos.

8º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual, después de separar el disolvente no po-

173884



1720

lar del polímero, el líquido polar se separa a temperatura inferior a aquella en que dicho polímero pierde su forma, para secar así dicho polímero, con lo cual el polímero se obtiene en forma granular.

9º.- Un procedimiento de producir materiales poliméricos orgánicos sintéticos, a modo de caucho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid

P. A.

Excmo. Sr. D. ...

Ch/