

AÑO .....

Expediente núm. ....



248694

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... **INVENCIÓN.** ..... **248694**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** ..... **INVENCIÓN** ..... por 20 años, en España

a favor de

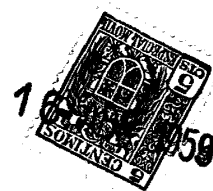
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, ..... de nacionalidad  
entidad inglesa. domiciliado en Imperial Chemical House,  
calle de Millbank, Londres, Inglaterra. .... núm. ....

por:

« Procedimiento de obtención de polímeros segmentados ».

Nº 14416

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.



PATENTE DE INVENCIÓN

=====

ICI 58/16 Case P 13.453

## *Memoria Descriptiva*

**248694**

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de polímeros segmentados"

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,  
domiciliada en: Imperial Chemical House, Millbank,  
LONDRES, S.W.1.

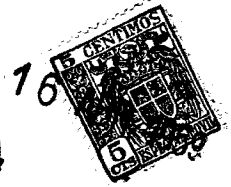
=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales polímeros.

5. Cuando se utiliza el procedimiento de este invento para la obtención de copolímeros, los productos obtenidos se caracterizan por la presencia en la molécula de largos segmentos homopolímeros. Estos copolímeros se denominan copolímeros segmentados. Pueden ser del tipo de-



248694



En esta memoria, la expresión polímeros segmentados, se utiliza como término genérico que comprende, a la vez, homopolímeros de estructura ramificada del tipo antes indicado, y también copolímeros segmentados.

5. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de polímeros segmentados, en el que un polímero elevado, generalmente sólido, de moléculas que contengan grupos peroxi, se irradia con luz ultravioleta, en presencia de un compuesto monómero que

10. contenga uno o mas enlaces olefínicos doble y capaz de polimerizarse sometido a la influencia de radicales libres; la irradiación se lleva a cabo en ausencia de concentración de oxígeno, que en otro caso, impediría la polimerización de dicho compuesto monómero.

15. El polímero elevado, normalmente sólido, utilizado en el procedimiento de este invento, puede ser de origen sintético o natural. Si se utiliza un polímero sintético, puede ser bien del tipo de adición, o del tipo de condensación. Entre los ejemplos de polímeros del tipo de

20. adición, figuran: polieteno, polipropileno, polisisobutileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, formal polivinílico, butiral polivinílico, poli-N-vinil piroldina, polivinil piridinas, cloruro de polivinilideno, metacrilato de polimetileno,

25. metacrilato de polibutilo, poliacetonitrilo, politrifluoromonocloroetileno, politetrafluoroetileno, polibutadieno-1,3, polisopreno y policloropreno. Pueden usarse también los interpolímeros y las mezclas de polímeros, por ejemplo interpolímeros de butadieno 1,3 y estireno, acrilonitrilo o metacrilato de metilo. Entre los ejemplos de

30.



248694

- polímeros del tipo de condensación, figuran: polímeros epoxido, glicoles polietilénicos, superpoliesteres, superpoliamidas, poliuretanos, poliureas y polisulfamidas. Entre los ejemplos de polímeros que se encuentran en la naturaleza, pueden citarse el caucho, la gutapercha, balgta, celulosa, lana, algodón, seda, almidón, o fécula, caseína, resinas copales, goma laca y alginatos. Este invento es también aplicable a los polímeros que se presentan en la naturaleza, modificados, por ejemplo, a esteres de celulosa, eteres y acetales, caucho natural ciclizado, cloruros de caucho y caucho clorado.
- 5.
- 10.

Se conocen varios métodos por los cuales pueden introducirse grupos peróxido en materiales polímeros, y cualquiera de dichos métodos puede emplearse para introducir grupos peróxido en el polímero elevado, normalmente sólido, a utilizar en el procedimiento de este invento.

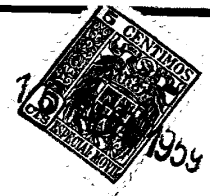
15.

Un método muy conveniente para introducir grupos peróxidos, consiste en someter el polímero a radiación ionizante, en presencia de oxígeno o aire. Este método es aplicable a una gran variedad de polímeros y tiene la ulterior ventaja de poderse aplicar a polímeros moldeados. Las formas adecuadas de radiación ionizante, comprenden: rayos X, rayos  $\gamma$ , rayos B, neutrones y electrones acelerados, y partículas pesadas. Pueden obtenerse de generadores tales como equipo de rayos X, materiales radiactivos, pilas atómicas y aceleradores de electrones. El tipo y proporción de radiación empleado dependerá del número de grupos peróxido que se desee introducir en la molécula del polímero. Estos grupos actúan como centros activos para la iniciación de las cadenas del polímero en la producción

20.

25.

30.



248694

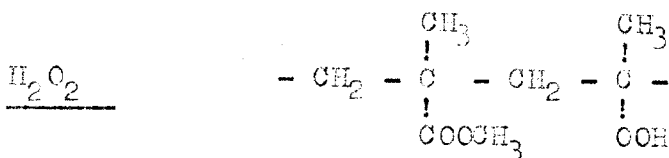
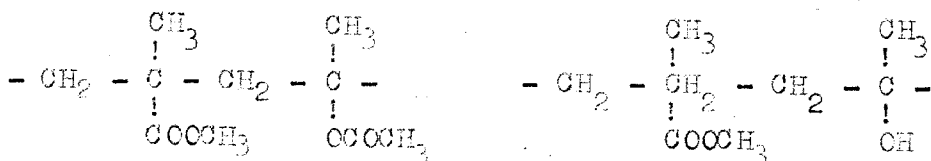
- del polímero segmentado, y su número determina la forma molecular del polímero. Así, cuanto mas cerca estén los grupos peróxido en el polímero, tanto mayor será el grado de ramificación en el polímero segmentado. El número de grupos peróxido introducidos en la molécula del polímero aumenta al crecer la cantidad de radiación ionizante empleada, y es necesario determinar empíricamente la cantidad de radiación de un generador determinado que se precise para la formación del número de grupos peróxido adecuado para la producción de un polímero segmentado deseado.

Otro método para introducir grupos peróxido en los polímeros, consiste en someter éstos a irradiación con luz ultravioleta, en presencia de aire u oxígeno.

15. Pueden emplearse también métodos químicos para introducir grupos peróxido en los polímeros a utilizar en el procedimiento de este invento. En un método, se incorpora un pequeño número de grupos alquil-estireno, por ejemplo grupos isopropil- o isooctil-estireno, en la molécula del polímero, por copolimerización al preparar éste. Estos grupos se oxidan luego para pasarlos a grupos peróxido, reacción que se realiza fácilmente bajo la influencia de oxígeno molecular.

25. Otro método químico, consiste en saponificar los grupos acetato de isopropenilo, en un copolímero que contenga una pequeña proporción de este monómero, y en tratar luego el copolímero saponificado, con peróxido de nitrógeno. Las reacciones resultantes cuando un copolímero de metacrilato de metilo y acetato de isopropenilo se trata de este modo, pueden representarse como sigue:

248694



Otros métodos químicos conocidos para introducir grupos peróxido en los polímeros, comprenden el tratar estos con ácido sulfocrómico, mezclas de ácido sulfúrico y permanganato potásico, agua regia, ácido de Caro u ozono.

Todavía otro método que puede emplearse para la introducción de grupos peróxido en polímeros termoplásticos, consiste en masticar el polímero en una atmósfera que contenga oxígeno, a una temperatura inferior a 170°C. La masticación del polímero puede realizarse en un molino de rodillos abiertos, en presencia de oxígeno atmosférico. Se prefiere sin embargo llevar a cabo la masticación en presencia de una concentración de oxígeno superior a la normalmente presente en la atmósfera. Puede conseguirse esto, dirigiendo una corriente de oxígeno sobre el polímero, mientras se muele. Es más conveniente, sin embargo, masticar el polímero en una cámara cerrada, a la que se suministra oxígeno. Se prefiere por tanto llevar a cabo la masticación en un mezclador interno cerrado, con un espacio de gas al que se suministra oxígeno, o como variante en un expulsor en el que se introduce oxígeno bien a través de un tubo de alimentación

248694

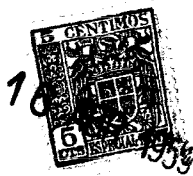


- dirigido a la tolva, o bien a través de una abertura de entrada del barrilote o hélice, que se abre en el espacio comprendido entre el barrilote y la hélice, a una corta distancia de la artesa, en la dirección en que el
5. polímero se desplaza a través del expulsor. Con preferencia, el polímero se mastica a una temperatura a la que puede aplicarse al mismo el máximo esfuerzo de cizalladura mediante el equipo de masticación empleado. Cuando se
10. utilizan polímeros amorfos, esto significa que la temperatura está comprendida con preferencia entre alrededor de 20°C. por debajo del punto de reblandecimiento del polímero determinado por el ensayo D.648 de distorsión térmica de la Sociedad Americana de Ensayos de Materiales, y 170°C. Por el contrario, cuando se utilizan polímeros
15. cristalinos, por ejemplo cloruro de polieteno y polivinilideno, la zona de temperaturas preferida es de 20°C. aproximadamente por debajo del punto de fusión cristalina del polímero, a 45°C. por encima del punto de fusión cristalina, o 170°C. según el que sea inferior. Con objeto
20. de que la temperatura del polímero pueda controlarse adecuadamente durante la masticación, el equipo empleado ha de estar dotado de medios eficaces para calentar y refrigerar el material sometido a masticación.

25. Se comprenderá, que los métodos anteriores de introducir grupos peróxido en los polímeros, se indican por vía de aclaración solamente, y que pueden utilizarse además otros métodos adecuados. Es posible, por ejemplo, introducir grupos peróxido en el polieteno, solamente calentando el polímero en una cámara de oxígeno.

30. Si es decir, el polímero que contiene grupos

248694



perónico puede irradiarse con luz ultravioleta en presencia del compuesto monómero, inmediatamente después de su formación. Como variante, este desea, puede almacenarse primero indefinidamente, a temperaturas hasta unos 40°C.

5. Como ejemplos de compuestos monómeros susceptibles de usarse en el procedimiento de este invento, pueden citarse: ácido acrílico y sus ésteres con alcoholes saturados, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo; ácidos acrílicos sustituidos y ésteres de los mismos con alcoholes saturados, tales como ácido metacrílico, metacrilatos de metilo de etilo; metacrilato de n-butilo, metacrilato de 1-etoxi-etilo, y metacrilato de 2-cloro-etilo; nitrilos y amidas de ácidos acrílicos y acrílicos sustituidos, tal como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida y n-butil acrilamida; compuestos de vinilideno, por ejemplo cloruro de vinilideno y metil-isopropenil-ketona; compuestos vinílicos, tales como cloruro de vinilo, estireno, estirenos sustituidos, tales como vinil-toluenos y ácidos vinil-tolueno-sulfónicos, acetato de vinilo, metil-vinil-ketona, N-vinil pirrolidona, vinilpiridinas y vinilcarbazol y compuestos en los que el doble enlace olefínico forma parte de una estructura anular por ejemplo el acenftaleno. Pueden usarse también compuestos monómeros que contengan más de un doble enlace olefínico, comprendiendo compuestos que contengan dobles enlaces olefínicos conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno y divinil-benceno, y compuestos en los que los dobles enlaces olefínicos no es
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

248694



tán conjugados, tales como esteres de ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos con alcoholes o glicoles no saturados, por ejemplo acrilato de alilo, metacrilato de alilo; dimetacrilato de etileno.

5. El compuesto monómero puede usarse como tal o en forma de una solución en un disolvente inerte.

Se comprenderá, que si el polímero que contiene grupos peróxidos es uno obtenido por la polimerización de radicales libres de un compuesto monómero que

10. contenga un enlace doble olefínico, y este polímero se irradia con luz ultravioleta, en presencia del mismo compuesto monómero del que se deriva, el producto será un

polímero segmentado del tipo homopolímero. Por el contrario, si la mezcla irradiada contiene un compuesto que

15. se polimeriza para proporcionar un polímero de estructura distinta a la del polímero que contiene grupos peróxido, el producto será un copolímero segmentado.

La luz ultravioleta utilizada en el procedimiento de este invento, tiene con preferencia una longitud de onda comprendida entre 2.000 a 5.000 unidades Angstrom,

20. siendo especialmente adecuadas las longitudes de onda de 2.800 á 3.800 Angstrom. La longitud de onda especial a utilizar, dependerá sin embargo de las características

de transmisión de luz de las paredes del recipiente en el que se lleva a cabo la irradiación de la mezcla polí-

25. mero/monómero. Por ejemplo si las paredes son de vidrio ordinario la luz transmitida es, principalmente, la que tiene una longitud de onda superior a 3.200 unidades

Angstrom. Si las paredes son de sílice, puede usarse luz

30. de longitudes de onda inferiores.



24869476

1959

- El ritmo en que se descomponen por la luz ultravioleta los grupos peróxido del polímero, no queda influido en ningún grado elevado por la temperatura, y comunmente conviene realizar la irradiación a temperaturas no muy alejadas de la ambiente. El empleo de temperaturas bajas, resulta especialmente ventajosa cuando el compuesto monómero es viscoso, dado que se desarrollan presiones inferiores, haciendo así posible el empleo de equipo mas sencillo.
- 5.
10. El oxígeno tiene un efecto retardador en la polimerización de muchos compuestos monómeros. Así pues, en general es conveniente, y en algunos casos esencial, excluir el oxígeno durante la irradiación de la mezcla de polímero y compuesto monómero, por ejemplo realizando la irradiación en equipo previamente evacuado o inundado con un gas inerte, tal como el nitrógeno, o que está lleno por completo de la mezcla irradiada. La exclusión de oxígeno, no es preciso que sea rigurosa, por ejemplo, no es necesario evacuar el polímero o compuesto monómero y,
- 15.
20. en algunos casos, es posible un ritmo rápido de polimerización, sin excluir el oxígeno. La necesidad o conveniencia de excluir el oxígeno, están también afectadas por otros factores, tal como la ausencia o la presencia de inhibidores de polimerización en el polímero y el compuesto monómero, por ejemplo, si se halla presente un inhibidor, puede ser mas acusado un mayor efecto retardador debido al oxígeno. Otro factor, es la solubilidad del oxígeno en el polímero, y en el material monómero.
- 25.
30. En algunos casos, una baja concentración de oxígeno se comprueba que es beneficiosa dado que aumenta el ritmo de polimerización.

248694



Este invento proporciona un procedimiento conveniente para la obtención de polímeros segmentados, que es de gran aplicación. Resulta especialmente valioso para la obtención de copolímeros, dado que se obtienen polímeros segmentados que a menudo presentan una combinación de propiedades no asequibles por la copolimerización de mezclas de compuestos monómeros, y que son adecuados para utilizarse en aplicaciones muy distintas, según el polímero y el compuesto monómero determinados empleados en la obtención.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes:

- EJEMPLO 1.— Se colocaron 600 g. de gránulos de pliteno, vendidos con el nombre de "Alkathene" (marca comercial registrada) grado 2, en un mezclador y masticador Baker-Perkins, tamaño 3 tipo universal para trabajo rudo, y se masticaron durante 30 minutos a 120°C., haciendo girar un rotor a 42 revoluciones por minuto, y el otro a 49 revoluciones por minuto, mientras circulaba una corriente de oxígeno a través del mezclador. Una parte del producto se sumergió en su propio peso de estireno, en un recipiente de sílice, y la mezcla se desgasificó por evacuación. La mezcla se irradió a continuación durante 2 horas con luz ultravioleta de un arco de mercurio de alta presión, de 500 vatios de potencia, situado a una distancia de 10 cm. del recipiente que contenía la mezcla. Las líneas de emisión principales de este arco tienen una longitud de onda de 3.130 y 3.150 Angstroms. Al final de la irradiación, la mezcla contenía todavía algo de estireno sin polimerizar. La mezcla



248694

5. se extrajo con tolueno frío, y la parte de la mezcla insoluble después de enfriarse el tolueno, se aisló y secó. Esta parte insoluble, se comprobó por el análisis que contenía 19% en peso de estireno polimerizado, que no podía separarse del politeno por técnicas de disolución.

10. EJEMPLO 2.- Una muestra de politeno, vendido con el nombre de "Albetene" (marca comercial registrada), del grado 2, que se había sintetizado en presencia de oxígeno en condiciones análogas a las descritas en el ejemplo 1, se suavizó en su mismo peso de acrilonitrilo y se irradió durante 6 horas con luz ultravioleta, en condiciones similares a las descritas en el ejemplo 1. La resaca resultante se trató con acetil-formamida para eliminar cualquier homopolímero del acrilonitrilo. La parte insoluble de la resaca, se separó y secó. Por análisis se comprobó que contenía 7% en peso de acrilonitrilo polimerizado.

15. EJEMPLO 3.- Se repitió el ejemplo 1, excepto que el monómero empleado era el metacrilato de metilo en lugar del estireno. La parte del producto insoluble en tolueno frío, se comprobó, por análisis, que contenía 25% de metacrilato de metilo polimerizado, que no podía separarse del politeno, por técnicas de solución.

20. EJEMPLO 4.- Se irradió películas de politeno en una atmósfera de oxígeno, por medio de electrones de elevada energía, de un acelerador lineal de 4 kv. hasta que hubo recibido una dosis total de  $5 \times 10^5$  rad. La película irradiada, se colocó en dosieres su propio peso de metacrilato de metilo, en un recipiente de sílice, desgasificado por evacuación y se expuso durante 2 horas

248694

16



5. a la luz ultravioleta de un arco de mercurio de alta presión, de 500 vatios de potencia, situado a una distancia de 10 cm. de la película. Después de extraer el homopolímero de metacrilato de metilo, con tolueno hirviente, la parte del producto insoluble en tolueno frío se comprobó por análisis, que contenía 35% en peso de metacrilato de metilo, que no podía separarse del políteno por técnicas de solución.

10. EJEMPLO 5.- Se irradió película de políteno en una atmósfera de oxígeno, durante 15 minutos, con luz ultravioleta de un arco de mercurio de presión elevada, de 500 vatios de potencia, colocados a una distancia de 10 cm. de la película. La película irradiada se sumergió en su propio poco de metacrilato de metilo en un recipiente de sílice, de-gasificado por evacuación, y se expuso nuevamente, durante 2 horas, a la luz ultravioleta del arco de mercurio, a una distancia de 10 cm. El producto se extrajo con tolueno hirviente, y la parte de aquél insoluble, después de enfriarse el tolueno, se aisló y se secó.

15. Esta parte insoluble del producto se comprobó, por análisis, que contenía 20% en peso de metacrilato de metilo polimerizado, que no podía separarse del políteno, por técnicas de solución.

NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se

30. hace constar que este invento se refiere a una solicitud

248694



de patente presentada en Inglaterra con fecha 16 de abril de 1.958, nº 12.339 accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS SEgmentados"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 10. 15. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de polímeros segmentados, caracterizado porque un polímero elevado, normalmente sólido, dotado de moléculas que contienen grupos peróxido, se irradia con luz ultravioleta en presencia de un compuesto monómero que contenga uno o más enlaces dobles olefínicos y sea susceptible de polimerización sometido a la influencia de radicales libres, realizándose esta irradiación en ausencia de una concentración de oxígeno que, en otro caso, inhibiría la polimerización del compuesto número citado.

20. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la luz ultravioleta usada tiene una longitud de onda comprendida entre 2.000 y 5.000 unidades Angstrom, y con preferencia comprendida entre 2.600 y 3.600 unidades Angstrom.

25. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, etc. según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero elevado normalmente sólido, es el politeno.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de polímeros segmentados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

2486947



Esta memoria consta de quince hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

16 ABR. 1959

Madrid,

INDUSTRIAS QUÍMICAS INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
D. P.