

- 9 SEP. 1959

P-18.642

P.58/6



1973

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SOLVIC SOCIETE ANONYME, entidad belga, establecida en 244, rue de la Loi, Bruselas, Bélgica, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL INJERTO DE UN COMPUESTO POLIMERIZABLE".

El presente invento, realizado con la colaboración de BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, División Internacional de y en Ginebra, se refiere a un procedimiento de injerto de uno o varios compuestos polimerizables sobre los polímeros o copolímeros vinílicos clorados, en particular sobre los
5 polímeros o copolímeros a base de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno.

Es bien sabido fijar grupos activos sobre cadenas macromoleculares preconstituidas y, con intervención de
10 estos grupos activos, iniciar reacciones de polimerización por la vía radicalar en presencia de compuestos polimerizables de manera que se obtengan polímeros injertados.

251973



9 SEP

5 Se ha propuesto (Patente belga Nº 556.882) preparar
polímeros injertados iniciando la polimerización de un monó-
mero por la descomposición de un polímero oxidado, estando
preparado este último por oxidación, por ejemplo, por ozono,
de un polímero que contiene dobles enlaces y/o átomos de hi-
drógeno terciario móviles. Sin embargo, como se ha indicado
antes, la fijación de los grupos activos no puede hacerse
más que si el polímero sometido a la oxidación contiene in-
saturaciones en cantidad suficiente. En el caso de los polí-
10 meros vinílicos clorados, en particular en el caso de los po-
límeros y copolímeros basados en cloruro de vinilo y/o de vi-
nilideno, la estructura molecular es tal que no es posible
fijar más que algunas unidades de grupos peroxidados por cada
molécula de polímero sometida a la acción del agente de oxi-
15 dación.

El presente invento tiene por objeto permitir la fabri-
cación de polímeros injertados a partir de polímeros viníli-
cos clorados preformados, polímeros que no podían hasta ahora
ser utilizados eficazmente a este fin. Otro objeto del inven-
20 to es el de proporcionar un procedimiento que permite prepa-
rar polímeros peroxidados que contienen un número de grupos
activos controlado y regulable a voluntad.

El procedimiento consiste en someter polímero vinílico
clorado a un tratamiento de deshidrocloración de manera que
25 se generen enlaces no saturados por arranque de HCl, en some-
ter el polímero parcialmente deshidroclorado a la acción de
un agente de oxidación tal como el ozono o un gas que lo con-
tenga, las persales, los peróxidos orgánicos o minerales, y
en polimerizar luego el polímero peroxidado así obtenido con
30 uno o más compuestos polimerizables.

251973



Los polímeros que pueden servir de materia de partida para la obtención de los polímeros injertados de acuerdo con el invento son los polímeros vinílicos clorados que no contienen o contienen muy pocos enlaces etilénicos tales como los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno.

Los compuestos polimerizables cuyas cadenas pueden ser injertadas sobre los polímeros clorados después de deshidrocloración son compuestos orgánicos no saturados que contienen el grupo $CH_2=C=$, tales como el estireno y sus derivados, los ácidos acrílico y metacrílico y sus esteres, el nitrilo acrílico, los esteres vinílicos como el cloruro y el acetato de vinilo, los compuestos de vinilideno como el cloruro de vinilideno, los dienos conjugados como el butadieno-1,3 y, de una manera general, todos los monómeros que se polimericen por adición para conducir a polímeros generalmente lineales.

La separación preliminar del cloruro de hidrógeno de los polímeros vinílicos clorados y la formación concomitante de dobles enlaces pueden realizarse, por ejemplo, calentando los polímeros en solución, en emulsión o en estado sólido, con bases orgánicas o inorgánicas en una atmósfera inerte, o calentando simplemente en vacío, o incluso por irradiación por medio de radios ultravioletas.

La oxidación de los polímeros no saturados obtenidos por deshidrocloración pueden realizarse haciendo actuar el ozono, una mezcla de oxígeno y ozono, una persal o un peróxido. Se utiliza de preferencia el ozono o un gas que lo contenga que se hace actuar sobre los polímeros disueltos en disolventes orgánicos, o en estado seco o incluso en suspensión en estado finamente dividido en un medio inerte, operan-

251973



do ventajosamente a una temperatura de unos 0°C. Es de observar que a las temperaturas más bajas, la velocidad de reacción es disminuida al paso que a las temperaturas más elevadas, se produce una descomposición parcial de los polímeros peroxidados obtenidos.

Los macroperóxidos obtenidos por deshidrocloración y oxidación sucesivas son productos incoloros, estables a temperatura ambiente, completamente solubles en los disolventes habituales de los polímeros vinílicos clorados y reprecipitables sin modificaciones aparentes en el contenido en oxígeno activo. Constituyen iniciadores activos de polimerización cuando son puestos en contacto con monómeros polimerizables según el mecanismo de radicales libres y conducen a polímeros injertados.

El injerto de los polímeros puede efectuarse según la técnica bien conocida de copolimerización, es decir, en masa, en solución o en dispersión acuosa sin adición de catalizador de polimerización pero evitando la presencia de inhibidores en el o los monómeros utilizados como agentes de injerto.

El invento presenta un interés muy particular por el hecho de que es posible, como resulta de los ejemplos que siguen, regular y gobernar a voluntad el número de grupos activos introducidos por molécula de polímero. Es posible, en efecto, fijar sensiblemente un grupo peroxidado por no saturación, es decir, por molécula de cloruro de hidrógeno arrancada. Partiendo de un polímero clorado sensiblemente saturado, es posible, por tanto, modificando sus condiciones de deshidrocloración arrancar un número mayor o menor de moléculas de HCl y por tanto fijar un número correspondiente de grupos activos peroxidados.

251973



Ejemplo 1

Una solución de 10 gr. de policloruro de vinilo (SOL-
VIC 229) en 125 c.c. de piridina se calienta en una atmós-
fera inerte, a la temperatura de 120°C, durante 70 minutos
5 (en este momento, la solución posee un color pardo oscuro).
Se separa el polímero por precipitación en metanol y se lava
hasta eliminación total de la piridina. Se obtienen así 9,65
gr. de polímero seco de color pardo. Este polímero se disuel-
ve en 200 c.c. de tetrahidrofurano anhidro y se somete a la
10 acción del ozono a la temperatura de 0°C durante 15 minutos.
El gasto de gas empleado era de 20 l/h de una mezcla O₂-O₃
a la concentración en ozono de 2,8 vol.%.

El ozono enviado es inmediatamente absorbido y se ob-
serva simultáneamente una rápida decoloración.

15 El final de la ozonización puede reconocerse por la
desaparición completa de la coloración de la solución y por
la separación del yodo en una trampa de yoduro de potasio
conectada a la salida del recipiente de reacción. El polí-
mero así ozonizado se precipita en éter de petróleo y se
20 purifica por disoluciones y precipitaciones repetidas.

Se obtienen finalmente 8,2 gr. de polímero blanco.

Un análisis yodométrico da una riqueza en oxígeno ac-
tivo de 1,62% en peso, lo que corresponde a aproximadamente
25 enlaces peroxidados para cada molécula de peso molecular
convencional medio de 50.000.

25 El polímero peroxidado así obtenido es estable a
temperatura ambiente y se utiliza como iniciador de polime-
rización radicalar de la manera siguiente: Se ponen en con-
tacto 2 gr. del polímero peroxidado con 30 gr. de estireno
30 monómero exento de inhibidor, en una ampolla de vidrio Pyrex

251973



cuyo aire ha sido completamente sustituido por nitrógeno puro y seco; la ampolla se cierra entonces bajo vacío. Se calienta esta ampolla en un baño mantenido a 60°C durante 20 horas agitando continuamente. Precipitando el contenido en metanol y purificando el polímero por medio de disoluciones y precipitaciones sucesivas, se obtienen 14 gr. de polímero injertado, o sea un aumento de peso de aproximadamente 7 veces el peso del polímero peroxidado inicial.

Ejemplo 2

10 Una solución que contiene 5 gr. de policloruro de vinilo (SOLVIC 229) en 100 c.c. de tetrahidrofuranó a la cual se habian añadido 5 gr. de hidróxido de potasio previamente disueltos en 10 c.c. de agua, se calienta a reflujo, en una atmósfera inerte, durante 12 horas. Para aislar el polímero, se vierte la solución que tiene un color pardo oscuro en 15 agua destilada y se purifica el polímero precipitado por disoluciones y precipitaciones repetidas hasta la eliminación total de la potasa cáustica. La cantidad de HCl separada en la deshidrocloración, determinable como ión Cl^- en la fase líquida, es de 0,068 gr. lo que corresponde a la formación de aproximadamente 18 dobles enlaces formados por cada macromolécula de policloruro de vinilo de peso molecular medio de 50.000. El polímero no saturado así obtenido es ozonizado en una solución de tetrahidrofuranó anhidro a la temperatura de 20 0°C como se ha indicado en el Ejemplo 1. El polímero peroxidado obtenido es un polvo blanco cuya riqueza en oxígeno activo determinada por análisis yodométrico es de 1,15% en peso. Este valor está de acuerdo con el valor teórico (1,16%) calculable sobre la base de la cantidad de cloruro de hidrógeno 25 separado en el proceso de deshidrocloración del polímero de 30

251973



partida y admitiendo la formación de un enlace peroxidado por cada doble enlace introducido en la cadena.

5 El polímero peroxidado así obtenido puede utilizarse como iniciador de polimerización radicalar. Poniéndolo en contacto con estireno como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtiene un polímero injertado, siendo el aumento de peso de aproximadamente 5 veces el peso del polímero peroxidado inicial.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, el 26 de Septiembre de 1958, bajo el Nº 452.331 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 N O T A

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:

20 1ª.- Un procedimiento para el injerto de un compuesto polimerizable sobre un polímero o un copolímero vinílico clorado, caracterizado porque se somete el polímero vinílico preformado a un tratamiento de deshidrocloración, porque el polímero parcialmente deshidroclorado se peroxida y porque el polímero así obtenido se polimeriza con dicho compuesto polimerizable.

25 2ª.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el polímero parcialmente deshidroclorado se trata por ozono a una temperatura de unos 0°C.

30 3ª.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el polímero vinílico clorado es policloruro de vinilo.

251973



4º.- Un procedimiento según el punto 1, caracte-
do porque se fija un grupo activo peroxidado por molécula
de HCl arrancada en la deshidrocloración y porque se regula
a voluntad el número de grupos activos por molécula contro-
5 lando la reacción de deshidrocloración.

5º.- Un procedimiento según el punto 1, caracteriza-
do porque el polímero deshidroclorado se peroxida después
de haber sido puesto en solución en un disolvente orgánico.

6º.- Un procedimiento para el injerto de un compues-
10 to polimerizable.

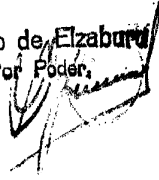
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

9 SEP. 1959
P. A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder,



MLM/.