



PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. PV. 16949

302850

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de un
polímero de adición. "

- - - -

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

Este invento se refiere a nuevos procedimientos para
obtener polímeros y productos de los mismos.

Se ha propuesto el preparar polímeros del tipo de adi-
ción con un grupo carboxilo terminal, empleando en la reac-
5. ción de polimerización, un iniciador que contenga un grupo



302850

de esta naturaleza. El iniciador a emplear, de acuerdo con esta propuesta, se eligió de tal modo que su tendencia a experimentar las reacciones de transferencia de cadenas, se conservará mínima. Aún así, el producto de la polimerización, era una mezcla de polímeros. Aunque una proporción contenía sólo un grupo carboxilo terminal, la terminación cinética de cadenas producía también una proporción apreciable de otros polímeros, algunos de ellos conteniendo dos grupos carboxilo terminales, como resultado de la combinación de cadenas crecientes, y otros contenían un grupo insaturado, introducido por una reacción de desdoblamiento.

Se ha comprobado que el rendimiento de polímero de adición que contenga sólo un grupo funcional terminal, y sin introducción de insaturación, puede aumentarse polimerizando un monómero etilénicamente insaturado, utilizando en combinación un iniciador y un agente de transferencia de cadenas, cada uno de los cuales contenga el mismo grupo funcional susceptible de reaccionar en una reacción de condensación.

El agente de transferencia de cadenas se utiliza en una proporción suficiente para impedir la terminación de cadena cinética que introduciría un grupo insaturado por una reacción de desdoblamiento, o daría origen, por combinación, a cadenas polímeras con un grupo reactivo en cada extremo. Otra ventaja de utilizar un agente de transferencia de cadena que contenga el mismo grupo funcional que el iniciador, es que proporciona un origen adicional y muy económico de grupos funcionales necesarios en el polímero final. Las proporciones adecuadas de agente de

302850



transferencia de cadenas varía de 5 a 20 moléculas-gramos por molécula-gramo de iniciador.

5. Por ejemplo para obtener cadenas polímeras que contengan un grupo ácido carboxílico terminal como único grupo reactivo, pueden polimerizarse monómeros insatura- en presencia de γ, γ' -azobis-(ácido γ -cianovalérico) un ini- ciador y un ácido tioglicólico como agente de transferen- cia de cadenas. Constituyen combinaciones diferentes

10. γ, γ' -azobis(γ -ácido cianovalérico)
 α, α' -azobis(ácido α -cianoetil-p-ben- zoico)
- con
- { ácido α -mercapto propiónico
 - { ácido β -mercapto propiónico
 - { ácido α -mercapto propiónico
 - { 2,3 ó 4 mercapto benzoico

15. Análogamente para obtener cadenas polímeras que contengan un terminal hidroxilo, amina, o amina substitui da, susceptible de reaccionar, en reacción de condensación, las combinaciones adecuadas de iniciador y agente de trans- ferencia de cadenas son

20. γ, γ' -azobis(γ -ciano-n-pentanol) con 2-mercapto etanol
 α, α' -azobis(γ -amino- α, γ -dimetil valerónitrilo con β mer- capto etilamina HCl
 α, α' -azobis(γ -alkilamino- α, γ -dimetil valerónitrilo con N(β -mercapto etil)-N-alkilamina HCl
25. α, α' -azobis(γ -dialkilamino- α, γ -dimetil valerónitrilo con N(β -mercapto etil)-N,N-dialkilamina HCl/
2,3 ó 4 mercapto N:N- dialkilanilina HCl

Otros grupos terminales, tales como cloruro de ácido carboxílico, isocianato y apóxido, pueden producir- se por reacción adecuada de un terminal ácido carboxílico o grupo hidroxilo.

30. Los monómeros insaturados etilénicamente, adecua



dos de los que pueden producirse cadenas polímeras monofuncionales, incluyen:

Esteres, amidas y nitrilos C_{1-18} de ácidos acrílicos y metacrílico;
Estireno y alkilestirenos;

5. Esteres vinílico C_{1-18} ;
Compuestos vinílicos heterocíclicos por ejemplo 2-vinil pirrolidonas. Los polímeros monofuncionales obtenidos de este modo pueden tener distintos usos. Por ejemplo, un método muy conveniente para obtener copolímeros de injerto, sería copolimerizar un monómero etilénicamente insaturado con un material polímero que tuviera acoplado en un extremo de la cadena polímera, un grupo insaturado que se copolimerizara fácilmente con el monómero del modo "vinílico". Con anterioridad se ha observado que el material polímero insaturado que por conveniencia puede denominarse un "precursor" de un copolímero bloque o de injerto, puede prepararse en una reacción de condensación que enlace entre sí la cadena polímera y un compuesto que contenga el grupo insaturado. Como ejemplos de estas reacciones de condensación, figuran las que implican el ácido carboxílico y los grupos epóxido, el cloruro de ácido carboxílico, y los grupos hidroxilo, y los grupos isocianato y amino. La denominación "reacción de condensación" se utiliza en general para incluir reacciones que ^{son,} no necesariamente reacciones de eliminación. Cuando se desea obtener un copolímero de injerto en el que sólo se ha copolimerizado una cadena polímera en una o más cadenas de precursor, es necesario utilizar un precursor que sólo esté constituido, en cuanto sea posible, por cadenas polímeras cada una de las cuales tenga solamente un grupo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

302850



insaturado en el extremo de la cadena. Estos precursores pueden prepararse por una reacción de condensación que implique cadenas polímeras cada una de las cuales tiene un grupo terminal reactivo y no constituye insaturación, y para este objeto, los productos de este invento son especialmente adecuados.

Los polímeros monofuncionales de este invento, pueden hacerse reaccionar por una reacción de condensación con un compuesto etilénicamente insaturado que tenga un grupo reactivo complementario. Constituyen compuestos adecuados:

	Compuesto	con polímero que <u>contenga</u>
(I)	(met)acrilato de glicidilo (met)acrilato de alquilamino alquilo intercambio ester vinílico alcohol alílico	<u>-COOH</u>
(II)	alilamina metaacrilato de hidroxietilo ó -propilo	-COCl
(III)	cloruro de (met)acrililo isocianato de vinilo intercambio de ester con (met)acrilato	-OH
(IV)	cloruro de (met)acrililo ácido (met)acrililo isocianato de vinilo	-NHR (R = H o alquilo inferior)

El producto de cada una de estas reacciones de condensación, es una cadena polímera monofuncional con respecto al tipo de polarización "vinílica". Los copolímeros de injerto elegidos pueden obtenerse de estos precursores, por copolimerización con monómero, para obtener una cadena polímera distinta.

Dichos copolímeros de injerto, elegidos, son extremadamente útiles como estabilizadores en la dispersión de partículas en líquidos, para cuyo empleo el copolímero necesita ser uno en el que un componente polímero del bloque o injerto se solvata por la fase líquida de la



- dispersión, y el otro componente polímero, no. En muchos casos de este empleo, es el componente polímero proporcionado por el polímero monofuncional de este invento, el que ha de solvatarse. Por esta razón, este
5. invento resulta especialmente valioso cuando se emplea en la producción de un polímero monofuncional fácilmente solvatable por un líquido orgánico corriente o agua, especialmente por líquidos orgánicos no-polares tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los polímeros son los de;
10. metacrilato de laurilo, metacrilato de octilo o alkilestirenos para usarse en hidrocarburos alifáticos; estireno o metacrilato de metilo para usarse con hidrocarburos aromáticos; esteres metacrilato inferiores para usarse con alcoholes elevados; acrilatos
15. y metacrilatos de hidroxialkilo y poliglicol, alkil acrilamidas y metacrilamidas, ácidos acrílicos y metacrílicos y sales y vinil pirrolidona para usarse en agua.

- Los copolímeros bloque lineales pueden prepararse haciendo reaccionar un polímero monofuncional con
20. otro polímero monofuncional, ambos preparados de acuerdo con este invento, pero con uno de los polímeros conteniendo un grupo funcional complementario para el grupo funcional del otro, de tal modo que los dos puedan hacerse reaccionar por una reacción de condensación.
25. Además, si el copolímero ha de usarse como estabilizador de partículas dispersas en un líquido la polaridad de los dos compuestos polímeros se elige de tal modo que uno se solvate por la fase líquida de la dispersión, y el otro no. Por ejemplo el metacrilato de metilo puede polimerizarse usando γ, γ' -azobis(ácido γ -cianovalérico)
30. como iniciador y ácido tioglicólico como agente de trans

2350



- ferencia de cadena, para producir un polímero en el que prácticamente todas las cadenas polímeras tienen un grupo carbóxico en un extremo. Estos grupos carboxilo se convierten luego en grupos cloruro de ácidos, por ejemplo por tratamiento con cloruro de tionilo. Luego se polimeriza el metacrilato de laurilo utilizando γ, γ' -azobis(γ -ciano-n-pentanol) como iniciador y 2-mercapto etanol como agente de transferencia de cadenas para producir un polímero en el que prácticamente todas las cadenas polímeras tienen un grupo hidroxilo en un extremo. Los dos polímeros se hacen reaccionar luego en un disolvente común para formar un enlace estérico entre la cadena de metacrilato de polimetilo y la de metacrilato de polilaurilo. La cadena de metacrilato de polilaurilo no es polar y se solvata por líquidos orgánicos no-polares tales como hidrocarburos alifáticos que no solvaten la cadena de metacrilato de polimetilo, relativamente polar. Por otra parte, un líquido orgánico más polar tal como la acetona solvatará las cadenas de metacrilato de polimetilo, y no las cadenas de metacrilato de polilaurilo.

- Como variante, los polímeros monofuncionales obtenidos por este invento pueden reaccionar con un polímero que contenga dos o más grupos reactivos complementarios, para producir un copolímero en el que dos o más cadenas laterales polímeras están acopladas a un "nervio" polímero. Estos copolímeros son útiles también como estabilizadores de partículas dispersas en un líquido, y en este caso es preferible que sean las cadenas polímeras laterales, o sea, las cadenas polímeras de los polímeros primitivos monofuncionales las que se solvaten por

2850



- la fase líquida de la dispersión. Por ejemplo, un metacrilato de polilaurilo, carboxil-terminado, puede hacerse reaccionar con un copolímero cualquiera de metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo para obtener un
5. copolímero de injerto. La funcionalidad del copolímero al azar puede controlarse por selección de las proporciones de los monómeros y por control del peso molecular. Otras reacciones de condensación polímera-polímero pueden realizarse entre, por ejemplo, pirrolidona polivinílica monofuncional, carboxil-terminada, y un copolímero
10. al azar de metacrilato de glicidilo con metacrilato de metilo o metacrilato de laurilo siendo del 10% la relación molar de metacrilato de glicidilo en el copolímero al azar.
15. En la mezcla de reflujo de β -etanol y acetato de etilo, la reacción de condensación llegará al 50-90% de la terminación, en 2 horas. Como variante, la pirrolidona polivinílica carboxil-terminada, puede hacerse reaccionar con un polímero ester apóxico; cuando los grupos apóxico
20. son terminales, se formará un copolímero bloque lineal.

Cuando los copolímeros bloque o de injerto antes descritos se utilizan como estabilizadoras de dispersión, se prefiere que contengan de 1 a 3 cadenas polímeras solvatables obtenidas por el procedimiento de este

25. invento, y con preferencia de un peso molecular del orden de 5.000 a 100.000 (valor medio.)

En otra aplicación de los polímeros monofuncionales preparados de acuerdo con este invento, se hacen reaccionar por una reacción de condensación con un polímero

30. preparado partiendo del mismo monómero, pero que con

302850



tenga dos o mas grupos funcionales complementarias.

Por este medio es posible preparar, en efecto, un polímero con un grado de ramificación controlado. Por ejemplo, un metacrilato de polimetilo carboxil-terminado, puede ha

5. cerse reaccionar con un popolímero al azar de metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo de funcionalidad prede terminada, para obtener un polímero ramificado de metacri lato de metilo.

10. Este invento se aclara por los Ejemplos en los que las partes son poderales.

15. EJEMPLO 1 - A una mezcla de reflujo de 500 partes de acetato de etilo y 500 partes de trementina mineral inodora se añadieron, simultáneamente, durante un período de 4 ho ras, 1.000 partes de metacrilato de laurilo y una solución de 2,5 partes de γ, γ' -azobis(γ -ácido cianovalérico) y 10 partes de ácido tioglicólico en una mezcla de 500 partes de acetato de etilo y 50 partes de etanol. La mezcla se sometió a reflujo durante otro periodo de 1,5 horas.

20. La viscosidad intrínseca en acetato de butilo a 23°C del polímero carboxil-terminado así obtenido, era de 0,07 y el peso molecular era de 10.000 (valor medio, por ensayo del grupo final.)

25. Luego se acopló un grupo insaturado (metacrilato) a la cadena polímera por reacción del grupo carboxilo ter minal, del modo que sigue. El disolvente de 500 partes de la solución de polímero antes preparada, se separó por destilación, hasta que la temperatura a que la solución de polímero residual ascendía, llegó a 120 - 130°C. A esta solución de polímero se le añadieron 0,5 parte de
30. lauril dimetilamina y 6,86 partes de metacrilato de glici

302850



5. dilo. La mezcla se sometió a reflujo durante 3 a 5 horas. Puede así formarse un copolímero de injerto copolimerizando un monómero etilénicamente insaturado, con el grupo terminal insaturado del metacrilato de polilaurilo.

10. EJEMPLO 2 - El peso molecular del polímero monofuncional puede variarse variando la proporción de agente de transferencia de cadena. Por ejemplo, si en el procedimiento del Ejemplo 1, la cantidad de ácido tioglicólico se reduce a 4,5 partes, la viscosidad intrínseca del polímero resultante en acetato de butilo a 23°C es 0,11 y el valor medio del peso molecular, por ensayo del grupo final, es de 20.000.

15. Cuando la cantidad de ácido tioglicólico se reduce más aún, a 2 partes, las cifras correspondientes para la viscosidad intrínseca y el peso molecular son 0,161 y 40.000 respectivamente.

El empleo de polímero monofuncional para estabilizar dispersiones polímeras, se aclara como sigue.

20. El polímero antes citado de peso molecular 20.000 se hizo reaccionar con metacrilato de glicidilo como se describe en el Ejemplo 1, para formar una solución de un polímero que tenga un grupo terminal insaturado (metacrilato). El polímero insaturado se utilizó a continuación como precursor monofuncional en la preparación de un estabilizador copolímero de injerto. El copolímero de injerto, que se utilizó para estabilizar una dispersión de copolímero metacrilato de metilo-ácido metacrílico, en hidrocarburo alifático, se preparó

25. " in situ " al mismo tiempo que el verdadero polímero

30.

302850



- disperso. Una mezcla de 30 partes de la solución de polímero insaturado preparado como anteriormente, 73 partes de metacrilato de metilo, 1,3 parte de ácido metacrílico, 1 parte de azodiisobutironitrilo, 320 partes
5. de hexano y 95 partes de trementina mineral (hidrocarburo alifático de punto de ebullición 155-195°C) se calentó a reflujo. La mezcla se blanqueó inmediatamente. Después de 45 minutos de reflujo, se añadieron 3 partes de una solución de 10% de n-octil mercaptan en trementina mineral, seguidas por una mezcla de 417 partes de metacrilato de metilo, 8,5 partes de ácido de metacrílico, 0,7 parte de n-octil mercaptan y 0,25 parte de azodiisobutironitrilo, que se añadió a ritmo constante durante 2 horas. La mezcla se sometió a reflujo una hora más y luego se enfrió. Se obtuvo una dispersión estable de tamaño de partículas muy finas, en la que las partículas de copolímero se estabilizaron por un copolímero de injerto formado por copolimerización de una parte menor de los monómeros, con el polímero insaturado.
- 10.
- 15.
20. Como variante, puede formarse un copolímero de injerto en solución, del polímero insaturado, mezclando 500 partes de la solución del polímero insaturado terminal preparado como anteriormente, con 100 partes de metacrilato de metilo, 100 partes de acetato de etilo, 0,25
25. parte de γ , γ' -azobis(ácido cianoaléxico) y 0,4 parte de ácido tioglicólico, y sometiendo a reflujo durante 12 horas. Esto proporciona un copolímero de injerto de metacrilato de polilaurilo y metacrilato de polimetilo, en el que el peso molecular de las dos porciones está
30. en la relación de 3:1 y por término medio, cada molé-

302850



5. cula contiene una cadena de metacrilato de polimetilo y otra de metacrilato de polilaurilo. El iniciador especial y el agente de transferencia de cadenas se usaron con objeto de que las cadenas de polímero de metacrilato de metilo tuvieran terminales carboxilo, proporcionando así un medio para estimar el peso molecular de estas cadenas.

10. El copolímero bloque puede utilizarse para estabilizar una dispersión de polímero en líquido orgánico repitiendo la polimerización en dispersión del Ejemplo 1, excepto que las 30 partes de la solución de polímero insaturado preparado como anteriormente, se substituyeron por 50 partes del copolímero de la solución de polímero de injerto, preparado como antes se ha descrito.

15. to.

Se obtuvo una dispersión de polímero análoga y estable.

EJEMPLO 3 - En un baño de vapor se calienta durante 5 horas en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 250 partes de metacrilato de metilo, 5 partes de γ, γ' -azobis-(γ -ácido ciano valérico), 7,5 partes de ácido tioglicólico y 500 partes de dimetil formamida. El contenido de sólidos de la solución de polímero resultante es de 23,3 %. Se agrega una cantidad nueva de 1,5 partes de γ, γ' -azobis(γ -ácido cianovalérico) y 2,2 partes de ácido tioglicólico en 3 partes de dimetil formamida y la mezcla se calienta a unos 90°C durante otras 3 horas.

20.

25.

30. El peso molecular del polímero resultante, carboxil-terminado, es de 5.000 (valor medio por ensa-

302850



yo de grupo final) y la viscosidad intrínseca del polímero en dicloruro de etileno a 23°C es de 0,06.

5. A la cadena polímera y como en el Ejemplo 1, puede acoplarse un grupo insaturado, añadiendo una mezcla de 12 partes de metacrilato de glicidilo y 0,7 parte de lauril dimetilamina, y calentando la solución a 130°C durante 4 horas.

- EJEMPLO 4 - Durante 4 horas se calentaron a 90°C, a reflujo y con agitación, 300 partes de metacrilato de metilo, 300 partes de acetato de etilo, 300 partes de acetato de butilo, 6 partes de γ, γ' -azobis(γ -ácido cianovalérico), 12 partes de ácido tioglicólico y 5 partes de etanol. Se agregaron 0,8 parte de γ, γ' -azobis(γ -ácido cianovalérico) y 1,6 partes de ácido tioglicólico, y la mezcla se sometió a reflujo durante otras 4 horas.

10. El polímero resultante carboxil-terminado, tenía una viscosidad intrínseca en dicloruro de etileno a 23°C, de 0,0723, y el peso molecular medio era de 3.000 por ensayo de grupo extremo.

15. Puede acoplarse un grupo insaturado, como se describe en el Ejemplo 1, o sea eliminando disolvente hasta que la solución de polímero residual asciende entre 120 y 230°C, añadiendo 2 partes de lauril dimetilamino y 27 partes de metacrilato de glicidilo y sometiendo a reflujo durante 3 a 5 horas.

20. Nuevamente, el peso molecular del polímero monofuncional, puede variarse, variando la proporción de iniciador empleada. Cuando las 6 partes de ácido tioglicólico se reducen a 3, la viscosidad y el peso molecular

30.

302850



ascienden a 0,158 y a 8.000 respectivamente, y una nueva reducción a 1,5 partes del ácido tioglicólico eleva la viscosidad y el peso molecular a 0,183 y a 10.000 respectivamente.

5. EJEMPLO 5 - Por el método descrito en el Ejemplo 1, se preparó poliacrilato de 2-metilexilo, mono-carboxil terminado, de peso molecular 40.000 aproximadamente, que se convirtió en un copolímero bloque haciendo reaccionar 80 partes del mismo en una mezcla de
10. 260 partes de acetato de B-etoxietilo, 80 partes de acetato de butilo y 1 parte de lauril dimetilamina, con 6,25 partes de una resina epóxido de peso molecular
15. 1.000 preparada haciendo reaccionar epiclorhidrina con 4:4'-difenilol. Después de 9 horas de reflujo, la mezcla se enfrió y se filtró. Las proporciones de polímero y de resina usadas, fueron tales que el producto era un copolímero bloque en el que prácticamente sólo uno de los dos grupos epóxido de la resina reaccionó con el grupo carboxilo del polímero. Aparte de la evidencia
20. del descenso en el coeficiente de acidez de la mezcla, la reacción de la resina y el polímero se indica por el hecho de que en dilución del producto de reacción con petróleo, sólo se observa una debil opalescencia, mientras que cuando la mezcla sin reaccionar se diluya análogamente, se obtenía un precipitado floculento.

25. El polímero monocarboxil-terminado descrito anteriormente se hizo reaccionar también con un copolímero al azar que contenía grupos epóxido. Se calentaron 150 partes del polímero, en una mezcla de 525 partes de acetato de butilo, 500 partes de hidrocarburo aromático(pun

30.



- to de ebullición 170-185°C) y 7 partes de lauril dimetilamina, con 75 partes de un copolímero al azar de metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo (97:3 en peso) de peso molecular 20.000 aproximadamente. Después
5. de un reflujo de 20 horas, se enfrió la solución. Se presentó la separación en dos capas; la capa superior es esencialmente una solución de copolímero de injerto metacrilato/acrilato, y la capa inferior era esencialmente una solución de copolímero de metacrilato sin reaccionar.
10. EJEMPLO 6 - Durante 4 horas se calentaron a reflujo en un frasco dotado de agitador y condensador, 1.700 partes de 2-etoxietanol y 100 partes de agua destilada; durante este período se añadieron simultáneamente y a ritmo constante,
15. Introducción 1 - 1.000 partes de metacrilato de metilo
Introducción 2 - 28 partes de azobis ácido cianovalérico, 28 partes de ácido tioglicólico y 20 partes de hidroxido sódico disueltas en 200 partes de agua destilada y
20. 100 partes de 2-etoxietanol.
Al terminar las dos introducciones, se continuó el reflujo durante otros 30 minutos. A continuación el condensador de reflujo se substituyó por un cabezal de alambique con condensador de arrastre y embudo de goteo.
25. Durante una hora, se agregó una solución de 2 partes de ácido tioglicólico en 120 partes de 2-etoxietanol, y mientras se recogieron 1.230 partes de destilado, elevándose la temperatura del vapor a 126°C. El destilado contenía 2-etoxietanol junto con la mayor parte del
30. agua y del monómero residual sin reaccionar.



Al frasco se le añadieron 70 partes de epíclorhidrina, y la mezcla se sometió a reflujo durante 2 horas a 124°C. La mezcla se destiló para eliminar el exceso de epíclorhidrina, hasta haberse recogido 220 partes de destilado, y éste se substituyó por la adición de 220 partes de 2-etoxietanol.

Después de decantar y filtrar para separar el cloruro de sodio, el producto era un líquido claro que contenía el 32 % de material no volátil.

10. El grado de esterificación de grupos carbonilo se estimó en 95 - 97 % por acidificación de una solución bencénica del producto con ácido clorhídrico, extracción y lavado con agua hasta que los lavados fueron neutros, y titulación inmediata de la acidez residual.

15. El valor medio del peso molecular del metacrilato de polimetilo epoxi-terminado, se estimó en 2.000 aproximadamente por titulación del producto antes de la reacción con epíclorhidrina.

Este metacrilato de polimetilo epoxi-terminado, puede hacerse reaccionar con polímero carboxil-terminado, tal como los polímeros de metacrilato de laurilo descritos en los Ejemplos 1 y 2, sometiendo a reflujo una solución de los dos polímeros.

Puede también hacerse reaccionar con polímeros de funcionalidad elevada, del modo siguiente.

25. Se calentaron 10 partes de la solución de metacrilato de polimetilo, epoxi-terminado, como anteriormente, en un recipiente con 200 partes de 2-etoxietanol, 20 partes de tolueno, 5 partes de agua, 0,2 parte de dimetilamina laurílica y 100 partes de una solución al 29 % de



- ácido polimetacrílico en 2-etoxietanol que contenía 5 % de agua (que se preparó introduciendo el monómero con 0,17% de azodiisobutironitrilo y 0,74% de ácido tioglicólico en disolventes de reflujo, durante 4 horas.) se retiró el disolvente por destilación hasta que la mezcla alcanzó los 112°C y continuó el reflujo durante 4 horas, en cuyo momento se agregaron 50 partes de agua y se separó el destilado hasta que no apareció en el mismo ulterior cantidad de tolueno. El producto era un líquido claro que proporcionaba una dispersión opalescente y estable al diluirse con agua.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 7 - Se preparó polivinil pirrolidona carboxil-terminada, del modo siguiente:

- Se calentaron 300 partes de agua destilada, en un baño de vapor, en un recipiente dotado de agitador y condensador de reflujo, para mantener una temperatura de 90-95°C. Durante 5 horas y a ritmo constante, se introdujo en el recipiente, continuando el caldeo durante 90 minutos más, una mezcla de 200 partes de N-vinil pirrolidona, 1,68 partes de ácido azobis-cianovalérico, 3 partes de ácido tioglicólico, 1,89 partes de hidróxido sódico y 100 partes de agua. (la neutralización de los ácidos fué precisa para evitar la hidrólisis ácido-catalizada del monómero).
- 15.
- 20.
- 25.
- El producto era una solución clara que contenía 34,2% de material no-volátil y menos de 0,4% de monómero libre residual (por titulación).

- El sodio se separó por paso a través de una resina enérgica de cambio de iones ácidos, (Zeocarb 225, previamente acidificado y lavado con agua) después de dilu
- 30.

202850



ción a la concentración del 10% aproximadamente, en agua.

5. El peso molecular medio del polímero era de 5.170 determinado por titulación después del cambio de iones (comparado con 4.500 calculado sobre la base del ácido azobis-cianoaléxico y del ácido tioglicólico empleados).

10. El peso medio del peso molecular, se determinó partiendo de la viscosidad intrínseca en agua antes del cambio de iones, utilizando las ecuaciones de Levy y Frank (J. Polymer Science 17, 247 (1955) y 10, 371 (1953) y se comprobó que era de 27.000 y 27.200 respectivamente.

15. La solución acuosa de polímero después del cambio de iones, se fraccionó por adiciones sucesivas de acetona, separando la fase rica en polímero, después de cada adición. El número medio del peso molecular M_N de cada fracción, se determinó por titulación de los grupos carboxilo finales (suponiendo la monofuncionalidad) y los pesos medios de los pesos moleculares M_v partiendo de la viscosidad intrínseca en agua. En los fraccionamientos de este tipo, es de esperar que las primeras fracciones sean de una distribución de pesos más amplia, y que la distribución se reduzca a medida que continúa el fraccionamiento y que en igualdad de las demás circunstancias, sea también mas reducida cuanto menor sea la fracción.

25. El hecho de que la relación entre el peso medio y el número medio de peso molecular se aproximara a la unidad al avanzar el fraccionamiento, es por tanto una energética evidencia que confirma que el proceso de polimerización daba lugar a polímero monofuncional, carboxil-terminado.

30. EJEMPLO 8 - Se preparó polivinil pirrolidona carboxil-

2850

1



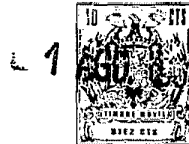
terminada, como en el Ejemplo 7, pero utilizando cantidades duplicadas de ácido azobiscianovalérico, ácido tioglicólico é hidróxido sódico. El producto tenía un peso medio del peso molecular (viscométrico) de 37.400 y un número medio de peso molecular de 9.000 aproximadamente.

5. Por destilación del agua, se concentraron hasta alrededor del 40% de contenido no-volatil, 1.600 partes de una solución acuosa al 10% de este polímero, después del cambio iónico. La destilación se continuó luego con substitución simultánea de destilado, por 2-etoxietanol, hasta que la temperatura del vapor llegó a 130°C.

10. El polímero se utilizó a continuación para preparar un copolímero de injerto, como sigue. Se añadieron 4 partes de un condensado óxido de propileno/difenil-propano de peso molecular 380 aproximadamente, que contenía 2 grupos epoxi por molécula ("Epikote 828 de la Shell Chemical Co.) disueltas en 16 partes de 2-etoxietanol, y 0,4 parte de lauril dimetilamina a la solución de polivinil pirrolidona, y la mezcla se sometió a reflujo durante 15. 18 horas, en cuyo tiempo el contenido de ácido libre descendió a menos del 20% de su valor inicial.

20. El producto era una solución clara que, por dilución con agua, proporcionó una opalescencia muy ligera sin señal alguna de floculación o posado. Este copolímero de injerto, era un estabilizador eficaz en dispersiones acuosas de polímeros.

25. En otra preparación de copolímero de injerto, 450 partes de la solución acuosa al 10% de la polivinil pirrolidona carboxil-terminada, se trasladaron al 2-etoxietanol, para obtener una solución al 40%, por el mismo 30.



procedimiento. Esta solución se sometió luego a reflujó durante 9 horas, con una solución aleatoria de copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo (99:1 en peso) en presencia de lauril dimetilamina. El valor citado descendió a 17% de su valor primitivo, y el producto obtenido fué un latex estable en dilución con agua o acetona.

N O T A

10. 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 hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de

15. Patente presentada con Frioridad británica nº 30978/63 de agosto de 1963, acogiéndose 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

20. en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN POLIMERO DE ADICION"; caracterizándose por lo siguiente:

1º - "Procedimiento para la obtención de un polímero de adición", que contenga un grupo terminal funcional, susceptible de reaccionar en una reacción de condensación,

25. caracterizado porque se polimeriza un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador y de un agente de intercambio de cadenas, cada uno de los cuales contiene el grupo funcional citado.

30. 2º - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de agente de transferencia



302850

de cadenas, es de 5 a 20 moléculas-gramo por molécula-gramo de iniciador.

5. 3º - Procedimiento según reivindicación 1, o 2, caracterizado porque el grupo funcional es carboxilo, hidroxilo, amina ó amina substituida.
10. 4º - Procedimiento para la obtención de un polímero de adición, especialmente de copolímero de injerto caracterizado porque un grupo terminal funcional de un polímero según reivindicaciones 1, 2 ó 3, que no contiene esencialmente grupos no insaturados, se hace reaccionar, por una reacción de condensación, con un compuesto que con tenga un grupo insaturado para acoplar éste al polímero en una posición terminal y el grupo insaturado acoplado se copolimeriza luego con monómero etilénicamente insaturado.
15. 5º - Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado porque se hace reaccionar, en una reacción de con densación, un grupo funcional terminal contenido en un polímero preparado, según reivindicaciones 1, 2 ó 3 con un grupo funcional complementario de otro polímero.
20. 6º - Procedimiento según reivindicación 4 ó 5 caracterizado porque el grupo funcional terminal es un de rivado del grupo funcional directamente resultante del procedimiento según reivindicaciones 1, 2 ó 3.
25. 7º - Procedimiento según reivindicaciones 4, 5 ó 6, caracterizado porque el grupo funcional terminal es car boxilo, hidroxilo, amina, amina substituida, cloruro de ácido carboxílico, isocianato o epóxido.
30. 8º - Procedimiento según reivindicaciones 5, 6 ó 7, caracterizado porque el otro polímero es un copolímero aleatorio, un componente monómero del cual contiene el

302850



grupo funcional complementario.

9º - Procedimiento según reivindicaciones 5, 6 ó 7, caracterizado porque los grupos funcionales complementarios del otro polímero, están terminalmente situados.

5. 10º - Procedimiento según reivindicación 9, caracterizado porque el otro polímero se obtiene también, según reivindicaciones 1, 2 ó 3.

11º - "Procedimiento de obtención de un polímero de adición", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria

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

Madrid,

11^º AGO. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ AREBO Y MODE.
R. P.