



Hercules Incorporated
Jabloner Case 2

Spain

330.646

Este invento se relaciona con un método mejorado de preparar polímeros modificados. De modo más especial se relaciona con un método mejorado para llevar a cabo la hidropoxidación de los polímeros, y con la utilización de los productos poliméricos hidropoxidados en la pre-
5 paración de copolímeros por injertos.

En el arte anterior ya se conoce bien el hecho de que los copolímeros por injerto se preparan creando sitios activos en la cadena principal o espinazo del polímero, e
10 iniciando, en dichos sitios, la polimerización por injerto de un monómero polimerizable. Si bien dichos sitios activos pueden incorporarse en la cadena del polímero por va-



rios métodos, incluso el tratamiento al calor, catálisis o irradiación, se prefiere emplear el método que consiste en oxidar los átomos de hidrógeno en el espinazo del polímero, utilizando un gas que contiene oxígeno, aire, por

5 ejemplo, para provocar la formación de grupos hidroperoxídicos en la cadena del polímero. La patente básica que se relaciona con dicha formación de grupos hidroperoxídicos está representada por la patente estadounidense Núm. 2.911.398, concedida a Vanderberg. El método de Vander-

10 berg consiste en poner en contacto un polímero de un monómero monoetílicamente insaturado, que lleva el átomo de hidrógeno ligado a los átomos de carbono terciario en la cadena del polímero, u otros átomos de carbono oxidables, con un gas que contiene oxígeno, a una temperatura que

15 varía entre como 20° C. y como 200° C., de preferencia a una temperatura que varía entre 60° C. y 140° C., más o menos. De preferencia se agrega a la mezcla de reacción un iniciador del radical libre y un estabilizador para la base. La hidroperoxidación, según el método de Vanderberg,

20 se lleva a cabo, por lo general, empleando un polímero en forma de una solución, suspensión, dispersión o emulsión, pero puede llevarse a cabo también en ausencia del diluyente o del disolvente, cuando el polímero tiene consistencia líquida a la temperatura de oxidación.

25 Ahora se ha descubierto inesperadamente que según



27

los principios de este invento, tanto la hidroperoxidación del polímero como la siguiente copolimerización por injerto de los monómeros de vinilideno en los sitios hidroperoxídicos pueden llevarse a cabo en forma más rápida, y por ende en períodos de tiempo más cortos y más económicos, cuando se utiliza una suspensión acuosa de un polímero que contiene no sólo el iniciador del radical libre, sino también un jabón catiónico. Este método produce también una mayor cantidad de hidroperóxido y una menor degradación del espinazo del polímero, necesitándose menores cantidades del iniciador.

Así, pues, dicho en pocas palabras, el método a que se refiere este invento consiste en poner en contacto una suspensión acuosa de un polímero, como, por ejemplo, el el polipropileno, con un gas que contiene oxígeno libre, a una temperatura de varía entre como 20° C. y 200° C., en presencia de un iniciador del radical libre y un jabón catiónico, por un lapso de tiempo que sea lo suficientemente extenso para permitir la formación de grupos hidroperoxídicos en la cadena del polímero. Si se desea preparar luego polímeros injertados a partir de los hidroperóxidos poliméricos, puede polimerizarse por injerto uno o más monómeros de vinilideno en los sitios hidroperoxídicos de la cadena del polímero, poniendo en contacto el monómero y el polímero hidroperoxidado en presencia de un agente de reducción.



Cualquier polímero que posea un átomo de hidrógeno ligado a un átomo de carbono terciario de la cadena del polímero, pueden someterse a hidroperoxidación utilizando el método de este invento. Como ejemplos de dichos polímeros pueden citarse los homopolímeros y los copolímeros de vinilideno y los monómeros de vinileno, como, por ejemplo, el etileno, propileno, butileno, estireno, el orto-estireno, meta-estireno y el para-metilestireno, el para-etilestireno y el para-siopropilestireno, p-ciclohexilestireno, p-cloroestireno, p-nitroestireno, 3-ciano-5-isopropil-alfa-metilestireno, p-acetilestireno, vinilpiridina, vinilnaftaleno, éteres vinílicos de metanol, etanol, butanol, alcohol p-isopropilbencílico, etc., ésteres vinílicos, como, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isopropilbenzoato de vinilo, etc., acetato de alilo, metilvinilcetona, acrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilamida, cloruro de vinilo, etc. Los monómeros que no tienen la facultad de poder producir fácilmente un polímero dotado de un hidrógeno terciario, o que producen un polímero con un átomo de hidrógeno que no puede oxidarse fácilmente, como por ejemplo, el metacrilato de metilo, la metacrilamida, el metacrilonitrilo, el cloruro de vinilideno, el isobutileno, el ácido metacrílico, la metilisopropilcetona, el anhídrido maleico, el fumarato de etilo y otros polímeros por el estilo, pueden copolimerizarse por



medio de uno cualquiera de los monómeros ya citados que producen polímeros fácilmente oxidables, a fin de obtener un copolímero que puede hidroperoxidarse por el procedimiento instantáneo. El polipropileno hidroperoxidado que se prepara según el procedimiento de este invento, reviste especial interés y por consiguiente se prefiere utilizar el polipropileno como polímero de partida al ponerse en práctica el método instantáneo.

El método de hidroperoxidación de este invento se lleva a cabo, de preferencia, suspendiendo el polímero, el polipropileno, por ejemplo, ya sea en forma de escamas, en forma granular o finamente dividido, o bien en forma de una fibra, tela o película, en una solución acuosa de un jabón catiónico, calentando la mezcla a la temperatura deseada, poniendo en contacto la suspensión del polímero con el gas que contiene oxígeno, y agregando luego un iniciador del radical libre, a fin de iniciar la formación de los grupos hidroperoxídicos en la cadena del polímero. La presencia tanto del jabón catiónico como la del compuesto iniciador del radical libre durante la reacción de hidroperoxidación, constituye el factor crítico de este invento. Si ambos compuestos están presentes cuando ocurre el contacto entre el polímero y el oxígeno, la hidroperoxidación se efectúa en muy poco tiempo, pues sólo dura de 5 a 30 minutos y a veces menos. Más aun, los hidroperóxidos pre-



parados por el método instantáneo, pueden injertarse con un vinilideno polimerizable típico o con un monómero de vinileno en menos de una hora, y por lo general dentro de períodos de tiempo tan cortos como de 15 minutos. Resulta, pues, manifiesto, que esta economía en el tiempo que dura el tratamiento se traduce en un aumento en la producción y en el empleo económico del equipo y la mano de obra, algo que es imposible de lograr cuando se emplea el método del arte anterior; asimismo, este método proporciona una oxidación rápida sin que se degeneren el polímero o se formen cantidades apreciables de materias colorantes, grupos carbonílicos o cetónicos, u otras impurezas funcionales.

El método de este invento puede llevarse a la práctica empleando cualquier agente catiónico tensoactivo. Por lo general, estos agentes tensoactivos están representados por las sales tensoactivas de amonio cuaternario o bien por las sales de las alcoholaminas superiores. Se caracterizan por tener un amonio cuaternario hidrófobo de cadena larga, o bien un grupo alcoholamino catiónico y un grupo aniónico hidrófilo, como, por ejemplo, un ión de cloruro, bromuro, sulfato, acetato, sulfonato o trifluoroacetato. Los agentes tensoactivos catiónicos que se prefieren están representados por los haluros de amonio cuaternario. Entre los agentes tensoactivos catiónicos que



se prefieren pueden citarse, a manera de ejemplo, los haluros de alcoholtrimetilamonio, los haluros de dialcohol-
dimetilamonio, los haluros de alcoholdimetiletilamonio,
los haluros de alcoholtrietilamonio y los haluros de
5 alcoholbencildimetilamonio, en los que los grupos alcohol-
lo tienen, por lo general, de 8 a 24 átomos de carbono.
Los agentes tensoactivos catiónicos que se obtienen en el
mercado, consisten, por lo general, en mezclas de los di-
versos cloruros o bromuros de alcoholtrimetil (o dimetiletil,
10 trietil o bencildimetil) o dialcoholdimetilamonio, incluso
los cloruros octil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexa-
decil- ó octadecil-trimetilamonio, los cloruros de octil-,
decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- ó octadecil-di-
metiletilamonio, los cloruros de octil-, decil-, dodecil-,
15 tetradecil-, hexadecil- ó octadecil-bencildimetilamonio,
o los cloruros de didodecil-, ditetradecil-, dihexadecil-,
ó dioctadecil-dimetilamonio, o los correspondientes bromu-
ros de amonio.

Otros agentes tensoactivos catiónicos que pueden
20 utilizarse al poner en práctica el método de este invento,
abarcán el metoxisulfonato de oleöldietilmetilenodiamina,
el metoxiacetato de oleöldietilmetilenodiamina, el aceta-
to de dehidroabietilamina, el acetato de amina despropor-
cionadamente resinosa, etc.

25 Los agentes que generan el radical libre que pueden



emplearse como iniciadores de la oxidación abarcan los persulfatos solubles en agua, es decir, los persulfatos de los metales del Grupo I-A, como, por ejemplo, el persulfato de sodio, el persulfato de potasio, el persulfato de litio, el persulfato de rubidio y el persulfato de cesio; y también el persulfato de amonio.

Si bien el solicitante no desea quedar sujeto a ninguna teoría específica en lo que se refiere a este invento, se cree que el jabón catiónico y el iniciador del radical libre reaccionan entre sí, formándose así un compuesto per-organoamónico, como, por ejemplo, un persulfato, el cual se absorbe en la superficie del polímero y luego se descompone en dicha superficie, iniciándose así la formación del peróxido polimérico. Se cree que este mecanismo facilita la rápida conversión del polímero en hidropéroxido, con poca degeneración del polímero.

El gas que contiene oxígeno que se utiliza al ponerse en práctica el método de este invento es de preferencia el aire, en vista de la facilidad con que puede obtenerse. Sin embargo, pueden emplearse otras composiciones gaseosas que contengan oxígeno molecular. Así, pues, puede emplearse oxígeno puro, o una mezcla de oxígeno y algún gas inerte o gases inertes, como, por ejemplo, nitrógeno, helio, etc.

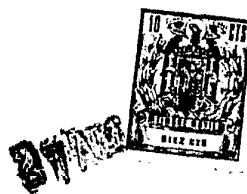
La solución acuosa del polímero puede ponerse en



contacto con el gas que contiene oxígeno ya sea a la temperatura ambiente o bien a temperaturas elevadas. Así, pues, el procedimiento de hidroperoxidación a que se refiere este invento puede llevarse a cabo a temperaturas que varían entre como 20° C. y como 200° C. Se prefieren temperaturas de reacción que varían entre 60° C. y 140° C., más o menos, siendo la temperatura óptima una temperatura del orden de 100° C., más o menos. El procedimiento puede ponerse en práctica ya sea a la presión atmosférica o a presiones superiores a la atmosférica y puede consistir en un procedimiento continuo o en lotes. Tal como se dijo anteriormente, el tiempo que se necesita para completar la reacción es sumamente corto, por lo general del orden de media hora o menos.

Así, pues, al utilizarse el método instantáneo, puede incorporarse en las cadenas de los polímeros cualquier número de grupos hidroperoxídicos que se desee dentro de un período de tiempo sumamente corto. La cantidad de grupos hidroperoxídicos que se agrega a las cadenas de los polímeros fluctúa, por lo general, entre como 0,004 % y como 5 % o más, a base del peso del polímero.

Los polímeros que se someten a hidroperoxidación por el procedimiento de este invento, pueden ser de cualquier peso molecular. Por lo general los polímeros tienen un poco más de 20 unidades monoméricas, pero pueden tener



hasta muchos miles de unidades monoméricas.

Los hidroperóxidos poliméricos que se obtienen mediante el procedimiento de este invento pueden aislarse, o, si se prefiere, pueden injertarse los monómeros de vinilideno directamente en los hidroperóxidos poliméricos, sin necesidad de aislar éstos últimos. Resulta conveniente quitar el agua de la suspensión acuosa del polímero antes de efectuarse el injerto, pues pueden hallarse presentes en la suspensión cierta cantidad de subproductos de bajo peso molecular, solubles en agua, producidos por el desdoblamiento o descomposición en pequeñas cantidades de la cadena del polímero, descomposición que puede ocurrir durante el procedimiento de hidroperoxidación. Estos subproductos contienen grupos hidroperoxídicos y por consiguiente pueden producir la formación de unos polímeros muy semejantes a los homopolímeros durante la etapa en que se produce el injerto, a menos que se quiten de la suspensión. El agua puede quitarse de la suspensión acuosa del polímero mediante cualquier arbitrio adecuado, como, por ejemplo, por medio de filtración, centrifugación, etc. Como alternativa, puede reducirse el hidroperóxido de bajo peso molecular que contiene los subproductos antes de efectuarse el injerto, lo que se logra empleando compuestos químicos de reducción.

Los copolímeros injertados se preparan a partir de



los hidroperóxidos poliméricos poniendo en contacto el polímero hidroperoxidado y un monómero de vinilideno polimerizable en condiciones tales que los grupos hidroperoxídicos del polímero sufran una descomposición a fin de proporcionar una fuente del radical libre e iniciar la polimerización por injerto del monómero en el sitio del grupo hidroperoxídico de la cadena del polímero. Dichas condiciones especiales pueden proporcionarse poniendo en contacto el monómero y el hidroperóxido polimérico en presencia de un agente de reducción a una temperatura que varía entre como -50° C. y como 140° C., de preferencia a una temperatura que varía entre -20° C. y 100° C., más o menos. Así, pues, la polimerización por injerto se lleva a cabo en un sistema de redox (reducción-oxidación), es decir, en presencia de un agente de reducción redox. La polimerización por injerto puede llevarse a cabo empleando las técnicas de polimerización que abarcan la polimerización en masa, en solución, en suspensión o en emulsión, estando supeditada la clase especial de agente de reducción que se utiliza, a la técnica de polimerización que se escoge. Los agentes de reducción redox que se prefieren consisten en las sales o complejos de metales que son capaces de subsistir en estado de más de una valencia y que se encuentran, de preferencia, en estado reducido de oxidación. Los agentes redox que se prefieren en especial abarcan el



sulfato de vanadilo y el sulfato ferroso. Otros agentes
reducción redox que pueden utilizarse son el el pirofosfa-
to ferroso, el sulfuro ferroso, el complejo ferroso del
ácido etilenodinitrilotetraacético, la o-fenantrolina
5 ferrosa, la acetilacetona ferrosa o férrica, el ferrocia-
nuro y los correspondientes compuestos de cobalto, níquel,
cobre, mercurio, cromo, manganeso, vanadio y otros com-
puestos semejantes. Otros agentes de reducción que pueden
emplearse son el formaldehidosulfoxilato de sodio,
10 las poliaminas, como, por ejemplo, la dietilenotriamina,
la trietilenotetraamina, la tetraetilenopentamina, las
monoaminas, el hiposulfito de sodio y otros agentes de re-
ducción semejantes.

La polimerización por injerto del monómero de vini-
15 lideno y del polímero hiperoxidado se lleva a cabo, de
preferencia, en una atmósfera inerte, como, por ejemplo,
en una atmósfera de nitrógeno. Así, pues, hay que quitar
el oxígeno atmosférico que se utiliza durante la etapa de
hidroperoxidación y reemplazarlo con una atmósfera inerte,
20 o bien hay que quitar el polímero hidroperoxidado del oxí-
geno atmosférico e incorporarlo en una atmósfera inerte,
antes de agregarse el monómero.

De preferencia el agente de reducción se agrega a la
suspensión del polímero después de que el monómero se pone
en contacto con el polímero hidroperoxidado, según la cla-



se de agente de reducción que se utiliza. Una forma sencilla de poner en práctica el procedimiento consiste en recoger la torta del polímero hidroperoxidado procedente de la centrifuga, filtro, etc. por medio de una segunda
5 corriente acuosa que contiene los monómeros que se van a injertar en el espinazo del polímero. Luego se agrega el agente reductor a la nueva suspensión acuosa del polímero hidroperoxidado y al monómero o monómeros.

Cualquier monómero que pueda polimerizarse por medio
10 de un mecanismo en que entra en juego el radical libre, puede injertarse en la cadena del polímero-hidroperoxidado. Entre los monómeros que pueden injertarse pueden citarse, a manera de ejemplo, los monómeros etilénicamente insaturados, como, por ejemplo, el estireno, los estirenos alcohilo sustituidos, como, por ejemplo, el alfa-metilestireno, etc., las olefinas y las diolefinas, como, por ejemplo, el etileno, propileno, butano-1 y butadieno, ésteres
15 de ácidos no saturados, como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, etc., ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, y alfa-cloroacrílico, y otros por el estilo, ácidos no saturados, como, por ejemplo, el ácido acrílico o el ácido metacrílico, los nitrilos no saturados, como, por ejemplo, el metacrilonitrilo, etc., los haluros no saturados, como, por ejemplo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, etc., los ésteres de vinilo, como, por ejemplo, el
20
25



acetato de vinilo, el propionato de vinilo y otros por el
estilo, los éteres de vinilo, la vinilpiridina, y otros
compuestos vinílicos, compuestos alílicos, como, por ejem-
plo, el acetato de alilo, el alcohol alílico, el cloruro
5 de alilo, el acetato de metaalilo, la alilamina, etc.,
el maleato de etileno, el anhídrido maleico, la acrilami-
da, la metacrilamida, la dietilaminoacrilamida, el acrilato
de dietilaminoetilo, la pirrolidona vinílica, la 2-vi-
nilpiridina y la 4-vinilpiridina, y otros por el estilo,
10 o mezclas de dos o más de estos monómeros. La cantidad de
monómero que se hace reaccionar con el hidroperóxido poli-
mérico puede variar dentro de una amplia escala, pero por
lo general queda comprendida entre como 5 a como 100.000
partes del monómero por cada 100 partes del hidroperóxido
15 polimérico, y de preferencia entre como 20 a como 10.000
partes del monómero por cada 100 partes del hidroperóxido
polimérico. Se obtienen productos que son especialmente
útiles cuando se preparan con 50 a 500 partes, más o menos,
del monómero, por cada 100 partes del hidroperóxido poli-
20 mérico.

Tal como ya se ha dicho anteriormente, la polimeri-
zación por injerto según el procedimiento instantáneo de
este invento se realiza muy rápidamente, necesitándose
25 menos de una hora y por lo general solamente 15 minutos o
menos para obtener la injertación apetecida.



Los copolímeros injertados que se preparan según el método de este invento, pueden ser polares o no polares, y pueden tener unidades polares y unidades no polares. Los copolímeros injertados de índole polar, son útiles para
5 ra utilizarlos como coloides protectores, como agentes de revestir papel, como agentes para impartirle resistencia al papel ya sea en estado seco o húmedo, y como lodos para la perforación de pozos de petróleo. Los copolímeros de índole no polar pueden utilizarse como plastificadores,
10 formadores de películas, fibras y elastómeros. Los copolímeros que poseen tanto unidades polares como no polares son útiles para emplearlos como emulsionadores, coloides protectores, agentes tensoactivos, detergentes, agentes humectantes, aprestos para el papel, aprestos para telas,
15 agentes antiestáticos, agentes espumantes, aditivos para el aceite, auxiliares para teñir y otros usos por el estilo.

Los hidroperóxidos poliméricos elaborados según el método de este invento, pueden emplearse, desde luego, en
20 la preparación de los copolímeros injertados antes descritos. Pueden emplearse también como iniciadores de las polimerizaciones en las que los radicales libres hacen las veces de catalizador, como, por ejemplo, el estireno, el metilmetaacrilato, el butadieno-estireno, y otros por
25 el estilo.



Los ejemplos que se dan a continuación ilustran el método de preparar los hidroperóxidos poliméricos según los principios de este invento y la forma en que se utilizan los productos así obtenidos con el fin de preparar los copolímeros injertados. Todas las partes y porcentajes se indican a base del peso, a menos que se diga otra cosa. Con la expresión "viscosidad específica reducida" (VER) se quiere dar a entender el η_{sp}/c , según se determina con respecto de una solución del polímero en un diluyente determinado.

Ejemplos 1 y 2

Estos ejemplos demuestran lo crítico que resulta emplear un agente tensoactivo catiónico en la reacción de hidroperoxidación.

Se utilizan 4 reactores, cargando en cada uno de ellos 5 partes de polipropileno cristalino en forma de escamas y 50 partes de agua. Luego se agregan a cada uno de los reactores las cantidades de agente tensoactivo que se indican en el cuadro que se inserta a continuación. En los ejemplos que se llevan a cabo con fines comparativos (ejemplos testigos) se utiliza un agente tensoactivo aniónico muy conocido en el arte (laurilsulfato de sodio), mientras que en los Ejemplos 1 y 2 se utiliza un agente tensoactivo catiónico (una mezcla compuesta de 90 % de cloruro de hexadeciltrimetilamonio y una pequeña cantidad



de cloruro de octadeciltrimetilamonio). Después de agregar el agente tensoactivo, las lechadas poliméricas se rocian con oxígeno por espacio de 5 minutos y los reactores se someten, utilizando oxígeno, a una presión de 5
5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²) y se calientan a una temperatura de 100° C. Se agrega a cada uno de los reactores una solución acuosa de persulfato de potasio en las cantidades que se indican en el cuadro, y la mezcla de
10 reacción se mantiene a una temperatura de 100° C. por 5 minutos más. Los reactores se enfrían luego y se ventilan y el polímero procedente de cada uno de los reactores se filtra, se lava con agua y se deseca. Los polimeros se analizan a fin de determinar el contenido de oxígeno; los resultados del análisis se indican a continuación.



CUADRO

	<u>Ej. Núm.</u>	<u>Clase de agente tensoactivo</u>	<u>Cantidad de agente tensoactivo</u>	<u>Cantidad de K₂S₂O₈</u>	<u>Tiempo de adición del K₂S₂O₈</u>	<u>Contenido de oxígeno en el producto polimérico</u>
5		Tes- Anió- tigo nico	0,05 parte	0,0084 parte	5 minutos	0,00 %
10	1	Catió- nico	0,035 parte	0,0084 parte	5 minutos	0,02 %
		Tes- Anió- tigo nico	0,05 parte	0,05 parte	10 minutos	< 0,01 %
	2	Catió- nico	0,035 parte	0,05 parte	10 minutos	0,04 %

15

Ejemplo 3

Se carga un reactor con 200 partes de polipropileno cristalino en forma de escamas, 100 partes de agua y una parte de un agente tensoactivo catiónico, en forma de una solución al 75 % en isopropanol y agua de una mezcla en una proporción de 25:75 por ciento de cloruro de dihexadecildimetilamonio y cloruro de dioctadecildimetilamonio. La lechada o pasta aguada resultante se agita y se rocía con oxígeno por espacio de 30 minutos, después de lo cual el reactor se somete a una presión, utilizando oxígeno, de 5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²) y se calienta a una temperatura de 100° C. Se agrega a la mezcla de reacción en un período de 10 minutos, más o menos, una solución compuesta de cuatro partes de persulfato de potasio

27 AGO 1954



y 100 partes de agua, y la mezcla de reacción resultante se mantiene a una temperatura de 100° C. por 10 minutos más y luego se enfría rápidamente. El polímero se separa por filtración y se lava con agua. Al analizarse el polímero resultante se nota que posee un contenido de oxígeno activo de 0,053 miliequivalentes por cada gramo del polímero seco (0,0424 % de oxígeno activo).

El polímero hidroperoxidado se mezcla con 1000 partes de agua y se agregan 400 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo. La suspensión se rocía con nitrógeno por espacio de 1 hora, después de lo cual se somete a una presión, utilizando nitrógeno, de 5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²) y se calienta a una temperatura de 90° C. Luego se agrega, en un período de 15 minutos, una solución compuesta de 0,8 parte de sulfato de vanadilo deshidratado y 2,72 partes de ácido disodioetilenodiaminatetraacético en 100 partes de agua. Una vez terminada la adición, se agrega 0,4 parte de 2,6-di-ter-butilcresol en 4 partes de acetona. La suspensión se enfría, se diluye en 3 volúmenes de agua y se filtra. El polímero seco contiene 0,4 % de nitrógeno, lo que corresponde a 4,5 % de metacrilato de dimetilaminoetilo.

Ejemplo 4

Se carga un reactor con 200 partes de polipropileno cristalino en forma de escamas, 1000 partes de agua y 0,23



parte de un agente tensoactivo catiónico, que consiste en una solución al 50 %, en isopropanol y agua, de 90 %, más o menos, de cloruro de hexadeciltrimetilamonio y una pequeña cantidad de cloruro de octadeciltrimetilamonio. La lechada o pasta semilíquida que forman estas sustancias se agita y se rocía con oxígeno por espacio de 30 minutos, sometiéndose luego el reactor, utilizando oxígeno, a una presión de 5 libras por pulgada cuadrada (0,351 kg/cm²) y calentándolo a una temperatura de 100° C. Se agregan a la mezcla de reacción, en un período de 10 minutos, 4 partes de persulfato de potasio en 100 partes de agua y la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 100° por 10 minutos más. El reactor se enfría y se ventila y el polímero se separa por filtración y se lava con agua. Al analizarse el polímero resultante se nota que posee 0,033 miliequivalentes de oxígeno activo por cada gramo de polímero seco. (Esto representa 0,0264 % de oxígeno activo).

El polipropileno hidroperoxidado se suspende en 1000 partes de agua y se agregan 250 partes de metacrilato de metilo el cual se había destilado recientemente. La mezcla se rocía con nitrógeno por espacio de una hora, después de lo cual el reactor se somete, utilizando nitrógeno, a una presión de 5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²) y se calienta a una temperatura de 90° C.



Se agrega una solución de 0,1 parte de sulfato de vanadi-
lo en 100 partes de agua en un período de 15 minutos, des-
pués de lo cual se agrega 0,5 parte de dietilditiocarbama-
to de sodio en 50 partes de agua. La mezcla de reacción
5 se calienta a una temperatura de 100° C. y se mantiene a
dicha temperatura por espacio de 10 minutos. La solución
se enfría luego, se diluye en un volumen igual de agua
y el polímero se separa por filtración, se lava y se dese-
ca. El análisis infrarrojo demuestra que la sustancia
10 contiene un 10,5 % de metacrilato de metilo.

Ejemplo 5

Se carga un reactor con 100 partes de un polipropi-
leno amorfo, predominantemente sindiotáctico (que tiene
una VEP de 2,1 según se mide con respecto a una solución
15 al 0,1 % en decahidronaftaleno a una temperatura de 135°
C.), cortado en pedazos que miden menos de 1/2 pulgada
cuadrada (3,226 cm²), 1000 partes de agua y 0,48 parte
de un agente tensoactivo catiónico, el cual se agrega en
forma de una pasta blanda que contiene 75 % de una mezcla
20 de 25:75 de cloruro de dihexadecildimetilamonio y cloruro
de dioctadecildimetilamonio. La mezcla de reacción se
rocía con oxígeno por espacio de 30 minutos y el reactor
se somete a una presión, utilizando oxígeno, de 5 libras
por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²). La mezcla de reac-
25 ción se calienta a una temperatura de 100° C. y se bombea



en el reactor en un período de 10 minutos, una solución de 2 partes de persulfato de potasio en 100 partes de agua. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 100°C. por 10 minutos más y luego se enfría rápidamente. El producto de reacción se filtra, se lava con agua y se deseca a la temperatura ambiente a una presión de mercurio de 1 mm. Al analizarse el polímero hidrocroxidado se observa que contiene 0,012 miliequivalentes de oxígeno activo por gramo (0,0096 % de oxígeno activo).

10

Ejemplo 6

Una muestra comercial de un caucho copolimérico de etileno y propileno que contiene 50 moles por ciento de etileno y que tiene una VER de 3, según se mide con respecto a una solución al 0,1 % en decahidronaftaleno a una temperatura de 135° C., se mezcla con benceno a fin de formar una solución espesa, apelmazada, la cual se precipita en metanol. Este caucho, después de desecarse, se corta en pequeños trozos. Luego se repite con toda exactitud el método de oxidación que se describe en el Ejemplo 5, sólo que en este caso el caucho copolimérico de etileno y propileno, se reemplaza por el polipropileno amorfo del Ejemplo 5. El copolímero oxidado resultante contiene 0,012 miliequivalentes de oxígeno activo por gramo del polímero (0,096 % de oxígeno activo).

15

20



Ejemplo 7

Se carga el reactor con 5 partes de un polipropileno cristalino en forma de escamas, 50 partes de agua y 0,05 parte de un agente tensoactivo catiónico (el acetado de amina desproporcionadamente resinosa). El reactor se limpia con oxígeno por espacio de 10 minutos, se somete a una presión, utilizando oxígeno, de 5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²), y la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100° C. y se agita por espacio de 10 minutos. Luego se agrega una solución de 0,05 parte de persulfato de potasio en 1 parte de agua, en un período de 10 minutos, después de lo cual el reactor se enfría rápidamente. El polímero resultante se separa por filtración, se lava con agua y se deseca. El polímero seco contiene 0,006 miliequivalentes de oxígeno activo por cada gramo de polímero (0,0048 % de oxígeno activo).

Ejemplo 8

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 7, sólo que en este caso el agente tensoactivo catiónico que se utiliza, consiste en 0,025 parte de una mezcla de 8 % de cloruro de dioctildimetilamonio, 9 % de cloruro de didecildimetilamonio, 47% de cloruro de didodecildimetilamonio, 18 % de cloruro de ditetradecildimetilamonio, 8 % de cloruro de dihexadecildimetilamonio, y 10 % de cloruro de dioctadecildimetilamonio. El producto polimérico seco de



este ejemplo contiene 0,008 miliequivalentes de oxígeno activo por cada gramo de polímero (0,0064 % de oxígeno activo).

Ejemplo 9

5 Una tira de género tejido, sencillo, tejido con fibras de 100 % polipropileno, se lava en un baño alcalino, se extrae con cloroformo por espacio de 24 horas y se deseca. Un pedazo de esta tela, 1,742 partes, se coloca en un reactor con 100 partes de agua y 1 parte de una solución al 50 % de un agente tensoactivo catiónico, el cual
10 contiene 90 % de cloruro de hexadeciltrimetilaminio y 6 % de cloruro de octadeciltrimetilaminio. El reactor se rocía con oxígeno por espacio de 5 minutos y luego se somete a una presión, utilizando oxígeno, de 5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²). El reactor y su contenido se
15 calienta a una temperatura de 100° C. y se agrega, en el curso de 10 minutos, 0,02 parte de persulfato de potasio en 2 partes de agua. La temperatura se mantiene a un nivel de 100° C. por 10 minutos más y luego se enfría rápidamente la mezcla de reacción. La tela se saca del reactor,
20 se lava con agua y se coloca de nuevo en el reactor junto con 100 partes de agua y 5,07 partes de metacrilato de metilo, el cual se había destilado recientemente. El reactor y su contenido se rocía con nitrógeno por espacio de
25 30 minutos, y luego se somete a una presión, utilizando



5 nitrógeno, de 5 libras por pulgada cuadrada (0,3515 kg/cm²)
y se calienta a una temperatura de 90° C. por espacio de
10 minutos. Luego se agrega, en el término de 15 minutos,
0,02 parte de sulfato ferroso en 2 partes de agua. El
reactor se enfría y el género se lava con agua y se dese-
ca. El peso del género equivale a 1,768 partes, lo que
corresponde a un 1,5 % de aumento respecto del poli(metil-
metacrilato).

10 Tiras de esta misma tela, que miden 3 x 9 pulgadas
(7,62 x 22,86 cms.), se sumergen en un adhesivo de látex
comercial, se exprimen y se desecan. Se obtiene un aumen-
to del 32 %, a base del peso total. La tiras se doblan
luego y se ligan sometiénolas a una presión de 22 libras
por pulgada cuadrada (1,546 kgs/cm²) por espacio de 60
15 segundos a una temperatura de 143° C. en una prensa hi-
dráulica. La carga que se ejerce durante la prueba de
desprendimiento por peladura (Ensayo ASTM D903) es del
orden de 1,28 libras (579,84 gramos) por cada pulgada
(2,54 cms) de ancho de la tela injertada en comparación
20 con una carga de 0,40 libra (181,20 gramos) por cada pul-
gada (2,54 cms) de ancho de la teja sin injertar lavada,
que hace las veces de tela testigo, cuando el ensayo se
conduce en condiciones idénticas.

25 Los ejemplos que anteceden demuestra la aplicabili-
dad del método de este invento con respecto a los diversos



polímeros que son capaces de someterse a hidroperoxidación y a las diversas formas de materiales poliméricos. También demuestran los útiles que resultan los polímeros hidroperoxidados en la forma descrita para ser empleados
5 en la preparación de copolímeros injertados.



27 AGO

1. Un método de someter un polímero a hidroperoxidación, caracterizado por el hecho de poner en contacto una suspensión acuosa de un polímero, que lleva un átomo de hidrógeno ligado a los átomos de carbono terciario en la cadena del polímero, con un gas que contiene oxígeno molecular, a una temperatura que varía entre 20° C. y 200° C., en presencia de un agente tensoactivo catiónico y un persulfato soluble en agua.

2. El método, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente tensoactivo catiónico es un haluro de alcoholtrimetilamonio que tiene de 8 a 24 átomos de carbono en el grupo alcohol, un haluro de dialcohildimetilamonio que tiene de 8 a 24 átomos de carbono en el grupo alcohol o un acetato de amina desproporcionadamente resinoso.

3. Un método, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el polímero es un polipropileno cristalino, un polipropileno amorfo o un caucho copolimérico de etileno y propileno.

4. El método, según una cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado por el hecho de que



el gas que contiene oxígeno es el oxígeno molecular o el aire.

5 5. Un método que sirve para preparar un copolímero injertado a partir de un polímero hidroperoxidado, preparado de acuerdo con la reivindicación principal 1, que consiste en poner en contacto el polímero hidroperoxidado con un monómero de vinilideno en presencia de un agente de reducción redox.

10 6. Un método de someter un polímero a hidroperoxidación.

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

Esta Memoria consta de ventiocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

27 ABO
Alberto de Eizaburu
Por Fecho