



333985

MEMORIA DESCRIPTIVA.-

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR
"UN COPOLIMERO INJERTADO TERMO-
"PLASTICO".

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York) 1, River Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.594.- G.G.)
(Dkt.- 8D-1057.-)



Este invento se refiere a copolímeros injertados termoplásticos y, más particularmente, a un copolímero injertado termoplástico de un esqueleto de polímero y un policarbonato aromático.

- 5.- En años recientes, se ha dedicado una gran cantidad de esfuerzos a la preparación y propiedades de los copolímeros injertados termoplásticos. Un copolímero injertado consiste en un esqueleto o espina dorsal de un tipo de polímero o copolímero al cual se unen ramificaciones de otra clase de polímero o copolímero. La copolimerización en injerto es muy adecuada para la producción de polímeros que están modificados para eliminar propiedades indeseables y dar así propiedades deseables. Por ejemplo, la tendencia al agrietamiento bajo esfuerzo de los policarbonatos puede reducirse injertando cadenas de policarbonato sobre un polímero de esqueleto a través de grupos funcionales. La temperatura de deformación bajo calor y tracción de un copolímero injertado de policarbonato sube a un máximo y luego disminuye a medida que el contenido en esqueleto aumenta en muchos casos. Así, la copolimerización en injerto proporciona un medio de preparar copolímeros con propiedades "a la medida".
- 10.-
- 15.-
- 20.-

Uno de los objetos del presente invento es proporcionar un copolímero injertado termoplástico en el cual grupos de policarbonato están injertados sobre un esqueleto de polímero.

25.-



Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento para producir copolímeros injertados termoplásticos en el cual grupos de policarbonato están injertados sobre un esqueleto de polímero.

30.- Estos y otros objetos de este invento resultarán evidentes por la siguiente descripción detallada del mismo.

En pocas palabras, de acuerdo con el invento, los objetos anteriores y otros se consiguen haciendo reaccionar un esqueleto polímero que contiene grupos funcionales uni-

35.- dos a él con un policarbonato aromático, cuyo policarbonato aromático es el producto de la reacción de un fenol divalente y un precursor de carbonato para producir un copolímero injertado termoplástico. Los grupos funcionales unidos al esqueleto de polímero pueden ser un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un grupo amina, o mezclas de ellos.

40.- Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más claramente a los expertos, el principio y la práctica de este invento. A menos que se diga otra cosa, donde se hable de "partes", son "partes en peso".

45.- Ejemplo 1.-

Una solución de 43 g de acrilato de metilo, 0,38 g de ácido acrílico y 0,5 g de 4,4'-azo-bis-isobutironitrilo en 43 g de tolueno es irradiada con una lámpara solar a una distancia de 30 cm bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. La solución se hace viscosa y la temperatura sube a 70°. La reacción se continúa con irradiación intermitente durante otros 32 minutos de tiempo de irradiación. El acrilato de polimetilo (poli(metilacrilato) PMA resultante en solución contiene 45% de sólidos.

55.- Partes de la solución de PMA arriba descrita, bisfenol



1965

60.- A (BFA) y fenol, se disolvieron en 380 g de cloruro de metileno y 45 g de piridina y se fosgenaron a una velocidad de 0,5 g por minuto hasta que se observó una caída de temperatura. Se añadió lentamente una solución de 18 ml de ácido clorhídrico concentrado en 100 ml, de agua. El polímero se precipitó y se lavó con metanol. Las cantidades y rendimientos de los polímeros individuales se dan luego en la Tabla I. Las velocidades intrínsecas fueron medidas en dioxano a 30°.

65.-

TABLA I

<u>PMA %</u>	<u>BFA g</u>	<u>sol. PMA g</u>	<u>fenol g</u>	<u>Rendto. polímero g</u>	<u>(n) del polímero, d/g</u>
2	57	2,6	0,019	61	0,96
4	57	4,9	0,034	60	1,26
70.- 40	30	43,0	0,300	46	0,85
8	57	10,0	0,050	65	0,76
15	57	20,0	0,100	68	0,55
25	57	40,0	0,200	77	0,81

75.-

Las películas de los polímeros descritos en la Tabla I se colaron desde solución en cloruro de metileno sobre una placa de vidrio. Las propiedades medidas de estas películas se dan luego en la Tabla II.

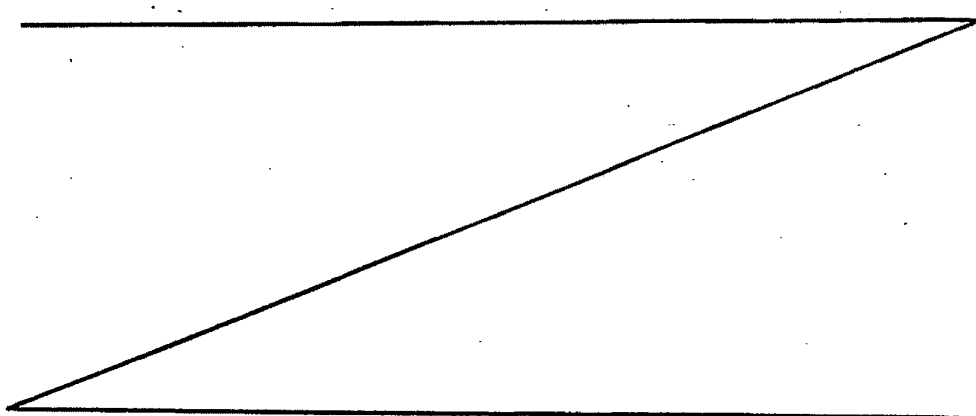




TABLA II

80.-		Peso % de PMA					
		2	4	8	15	25	40
	(n) dl/g	0,96	1,26	0,76	0,55	0,81	0,85
	Deformación bajo calor y tracción						
85.-	3,5 Kg/cm ² , 20	177	189	163	147	139	120
	Módulo de tracción, Kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,14	0,13	0,12	0,12	0,10	0,12
	Límite elástico, Kg/cm ² x 10 ⁻³	0,59	0,59	0,59	0,49	0,39	0,36
90.-	Punto rotura final, Kg/cm ² x 10 ⁻³	0,63	0,58	0,51	0,45	0,37	0,31
	Alargamiento %	140	89	55	15	22	19
	Alargamiento crítico %						
	Acetona	0,95	1,70	1,21	1,04	4,11	-
	Heptano	0,93	0,76	0,85	1,06	0,83	0,95
95.-	CCl ₄	0,30	0,30	0,24	0,20	0,24	0,17

Ejemplo 2.-

Una solución de 50 g de metacrilato de metilo, 0,36 g de ácido acrílico y 0,5 g de 4,4'-azo-bis-isobutironitrilo en 50 g de tolueno fué irradiada con una lámpara solar bajo atmósfera de nitrógeno durante 8 horas. La solución de polímero fué vertida en metanol y secada a 80° durante la noche. Se obtuvo un polvo blanco, 19 g, con una viscosidad intrínseca en acetona a 25° de 0,20 dl/g (correspondiente a un peso molecular de 79.000).

105.- Ejemplo 3.-

Una solución de ácido acrílico y 4,4'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) en metacrilato de metilo se añadió a una solución agitada de fosfato disódico y ácido poliacrílico (Carbopol 940 hecho por B. F. Goodrich) en agua. La mezcla fué agitada y calentada bajo una atmósfera de nitrógeno durante 15 0 minutos y filtrada a continuación. Los gránulos se lavaron con agua y se secaron a 80°. Las cantidades y rendimien-



tos de los polímeros se dan a continuación en la Tabla III. Las viscosidades intrínsecas fueron medidas en acetona a 115.- 25° y los pesos moleculares se calcularon a partir de ellas.

TABLA III

Me- ta- cri- lato de meti- leno	Ací- do acrí- lico	AIBN	Na ₂ - PO ₄ ^H	Car- bopol	agua	Ren- di- mien- to poli- mero	Poli- mero (n) g. dl/g	Peso mo- lecular.	
g.	g.	g.	g.	g.	ml.	g.			
120.-	20	0,158	0,50	1	-	40	16	0,30	138,000
125.	100	0,72	1,25	10	1,5	300	63	0,48	263,000

Ejemplo 4.-

Una solución de poli(metacrilato de metilo y ácido acrí-
lico) (PMMA) preparada como en el Ejemplo 2 o en el 3, bis-
fenol A y fenol en 45. g de piridina y 380 g de cloruro de
130.- metileno se fosgenó a una velocidad de 0,5 g por minuto has-
ta que se observó una caída de temperatura. Se añadió lenta-
mente una solución de 18 ml de ácido clorhídrico concentrado
en 100 ml de agua. El polímero precipitó y se lavó con meta-
135.- nol. Las cantidades y rendimientos de los polímeros se dan a
continuación en la Tabla IV. Las viscosidades intrínsecas se
midieron en dioxano a 30°.

TABLA IV

PMMA %	BPA g.	PMMA g.	P. m. del PMMA	fenol g.	Rendimiento en polímero, g.	Polímero (n) dl/g.	
140.-	2	58,8	1,2	138,000	0,021	62	0,90
	5	57,0	3,0	138,000	0,040	62	0,84
	10	54,0	6,0	79,000	0,107	62	0,66
	15	51,0	9,0	79,000	0,150	60	0,75
145.-	50	25,0	25,0	263,000	0,280	47	0,64



Se colaron películas de los polímeros descritos en la Tabla IV a partir de solución en cloruro de metileno sobre una placa de vidrio. Las propiedades medidas en estas películas se dan a continuación en la Tabla V.

		TABLA V				
		Peso % de PMMA				
		2	5	10	15	50
150.-	(n) dl/g.	0,90	0,84	0,66	0,75	0,64
155.-	Deformación bajo calor y tracción con carga de 3,5 Kg/cm ² .	177	161	168	153	148
	Módulo tracción, Kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,13	0,14	0,14	0,14	0,19
160.-	Límite elástico, Kg/cm ² x 10 ⁻³	0,57	0,66	0,68	0,67	--
	Resistencia a la rotura Kg/cm ² x 10 ⁻³	0,63	0,62	0,66	0,65	0,62
	Alargamiento %	138	141	142	145	8
	Alargamiento crítico, %					
165.-	en acetona	0,90	0,64	0,59	0,57	0,32
	en heptano	0,57	0,35	0,52	0,64	0,70
	en CCl ₄	0,98	0,96	0,98	1,03	1,70

Ejemplo 5.-

Una solución de 64,2 g de acrilato de butilo, 0,36 g de ácido acrílico y 0,5 g de 4,4'-azo-bis-iso-butironitrilo en 214 g de tolueno fué irradiada con una lámpara solar bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 horas. La solución resultante consistía en 21% de sólidos. El polímero tenía una viscosidad intrínseca en acetona a 25° de 0,27 dl/g, lo que corresponde a un peso molecular de 58.800.

Ejemplo 6.-

Una mezcla de 196,1 g de acrilato de butilo, 1,11 g de ácido acrílico, 13 g de estearato sódico, 0,5 g de persulfato amónico y 400 g de agua, fué agitada para establecer una emulsión y luego se calentó a reflujo durante 30 minutos. La



mezcla fué destinada con arrastre de vapor para eliminar el exceso de monómero y luego fué coagulada con una solución de cloruro sódico al 5%. Después de lavar varias veces con agua, las partículas cauchoides se secaron. Los 150 g de caucho de color ámbar tenían una viscosidad intrínseca en acetona a 35° de 0,90 dl/g, lo que corresponde a un peso molecular de 292.600.

Ejemplo 7.-

Una solución de poli(acrilato de butilo y ácido acrílico) (PBA) preparada como en el ejemplo 5 o en el 6, bisfenol A y fenol en 47,5 g de piridina y 400 g de cloruro de metileno se fosgenó a una velocidad de 0,43 g por minuto hasta que se produjo una caída de temperatura. Se añadió lentamente una solución de 18 ml de ácido clorhídrico concentrado en 100 ml de agua. El polímero precipitó y fué lavado con metanol. Las cantidades y rendimientos de los polímeros se dan a continuación en la Tabla VI. Las viscosidades intrínsecas se midieron en dioxano a 30°.

TABLA VI

	<u>PBA de bajo peso molecular (58.800) %</u>	<u>BPA %</u>	<u>Solución de PBA g</u>	<u>fenol g</u>	<u>Rendimiento de polímero g</u>	<u>Polímero (n) dl/g</u>
200.-	5	57	14	0,041	58	0,67
205.-	10	54	28	0,081	58	0,65
	15	51	42,5	0,123	61	0,61
	5	57	3	0,041	65	0,67
	10	54	6	0,080	66	0,75
	15	51	9	0,123	62	0,82

210.- Se colaron sobre una placa de vidrio, desde solución



en cloruro de metileno, películas de los polímeros de la Tabla VI. Las propiedades medidas en estas películas se resumen a continuación en la Tabla VII.

TABLA VII

215.-		PBA de bajo p.m.			PBA de alto p.m.		
		5	10	15	5	10	15
	Peso % de PBS						
	(n) dl/g	0,67	0,65	0,61	0,67	0,75	0,82
220.-	Deformación bajo calor y tracción a 3,50 Kg/cm ² . de carga, 20°C	155	153	152	164	154	176
	Módulo de tracción Kg/cm ² . x 10 ⁻⁵	0,13	0,12	0,12	0,12	0,11	0,10
225.-	Límite elástico Kg/cm ² . x 10 ⁻³	0,65	0,54	0,53	0,51	0,45	0,42
	Resistencia rotura Kg/cm ² . x 10 ⁻³	0,72	0,59	0,47	0,46	0,43	0,42
	Alargamiento, %	169	145	23	18	89	38
	Alargamiento crítico, %						
230.-	en acetona	0,32	1,00	0,99	0,95	2,3	2,5
	en heptano	0,31	0,45	0,38	0,23	0,26	1,40
	en CCl ₄	0,82	1,30	1,34	0,95	2,2	3,09

Ejemplo 8.-

Una mezcla de 200 g de metacrilato de butilo, 1, 02 g de ácido acrílico, 6 g de agente tensioactivo de óxido de polietileno (Triton X-100), 4 g de heptadecilsulfato sódico (Tergitol), 6 g de estearato sódico, 0,03 g de persulfato amónico y 400 g de agua se agitó para formar una emulsión. La mezcla se calentó a reflujo y coaguló espontáneamente después de dos horas. El polímero coagulado fué lavado con agua y metanol y secado a presión reducida. El polímero tenía una viscosidad intrínseca en cloroformo a 25° de 1,74, lo que corresponde a un peso molecular de 564.000.

Ejemplo 9.-

245.- Una solución de poli(metacrilato de butilo y ácido acrí-



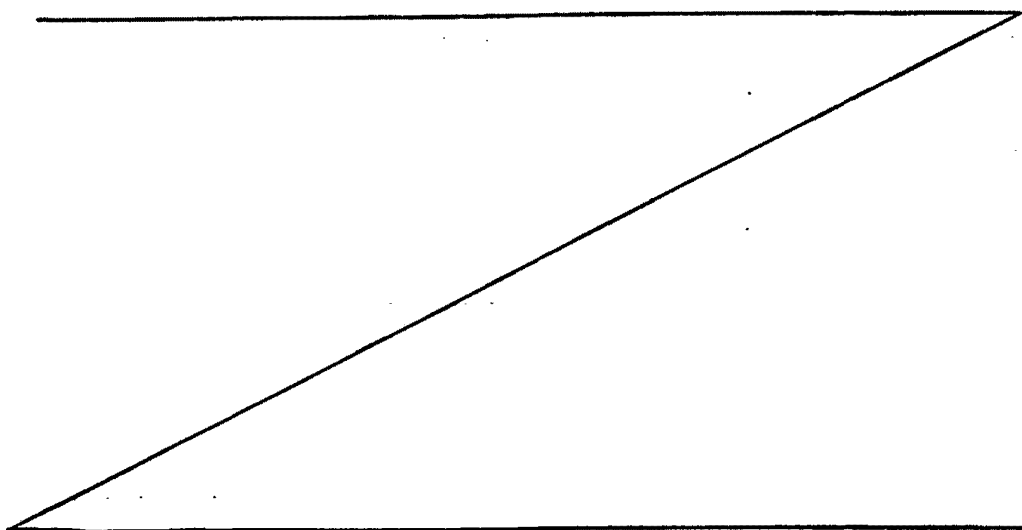
lico) preparada como en el ejemplo 8, bisfenol A y fenol en 47,5 g de piridina y 400 g de cloruro de metileno, se fosgenó a una velocidad de 0,43 g por minuto hasta que se observó una caída de temperatura. Se añadió lentamente una solución de 18 ml de ácido clorhídrico concentrado en 100 ml de agua. El polímero fué precipitado y lavado con metanol. Las viscosidades intrínsecas se midieron a 30°. Las cantidades y rendimientos de los preparados individuales se dan a continuación en la Tabla VIII.

255.-

TABLA VIII

<u>PBMA</u> <u>%</u>	<u>EPA</u> <u>g.</u>	<u>PBMA</u> <u>g.</u>	<u>Fenol</u> <u>g.</u>	<u>Rendimiento de</u> <u>polímero g.</u>	<u>Polímero</u> <u>(n) dl/g</u>
5	57	3	0,041	64	0,72
10	54	6	0,082	64	0,75
260.- 15	51	9	0,123	62	0,74

Sobre una placa de vidrio se colaron películas de los polímeros de la Tabla VIII a partir de solución en cloruro de metileno. Las propiedades medidas en estas películas se resumen a continuación en la Tabla IX.





265.-

TABLA IX

	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>
Peso de PMBA			
(n) dl/g	0,72	0,75	0,74
Deformación bajo calor y tracción carga de 3,50 Kg/cm ² . 20	162	158	162
270.- Módulo de tracción Kg/cm ² . x 10 ⁻⁵	0,14	0,12	0,12
Límite elástico, Kg/cm ² . x 10 ⁻³	0,58	0,52	0,52
Resistencia rotura Kg/cm ² . x 10 ⁻³	0,69	0,57	0,61
Alargamiento %	169	139	210
Alargamiento crítico, %			
275.- en acetona	1,62	1,47	1,49
en heptano	2,90	0,60	1,25
en CCl ₄	1,01	2,13	3,22

Ejemplo 10.-

280.- Una solución de 51,5 g de estireno, 0,36 g de ácido acrílico y 1 g de 4,4'-azo-bis-isobutironitrilo en 100 g de tolueno se sometió a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 6,5 horas. La precipitación en metanol produjo 29,3 g de polímero que tenía una viscosidad intrínseca en tolueno de 0,13 a 25°, lo que corresponde a un peso molecular de 16.600.

285.- Ejemplo 11.-

Una solución de poli(estireno y ácido acrílico) (PS) preparada como en el Ejemplo 10, bisfenol A y fenol en 47,5 g de piridina y 400 g de cloruro de metileno se fosgenó a 0,43 g por minuto hasta que ocurrió una caída de temperatura.

290.- Se añadió una solución de ácido clorhídrico y el polímero fué precipitado y lavado con metanol. Las cantidades y rendimientos para los preparados individuales se dan en la siguiente Tabla X. Las viscosidades intrínsecas fueron medidas en dioxano a 30°.



295.-

TABLA X

PS %	BPA g.	PS g.	Fenol g.	Rendimiento de polímero g.	Polímero (n) dl/g.
5	57	3	0,041	58	0,76
10	54	6	0,082	61	0,73
300.- 15	51	9	0,123	63	0,72

Se colaron sobre una placa de vidrio películas de los polímeros de la Tabla X a partir de solución en cloruro de metileno. Las propiedades medidas en estas películas se resumen abajo en la Tabla XI.

305.-

TABLA XI

Peso % de PS	5	10	15
(n) dl/g.	0,76	0,73	0,72
Deformación bajo calor y tracción			
carga de 3,50 kg/cm ² 20	163	154	157
310.- Módulo de tracción Kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,15	0,15	0,15
Límite elástico Kg/cm ² x 10 ⁻³	0,69	0,65	0,64
Resistencia rotura Kg/cm ² x 10 ⁻³	0,75	0,66	0,62
Alargamiento %	161	145	141
Alargamiento crítico %			
315.- en acetona	1,10	1,31	0,73
en heptano	0,35	0,41	0,26
en CCl ₄	0,86	0,92	0,65

Ejemplo 12

Una mezcla de 108 g de bisfenol A, 12 g de polietileno modificado para contener grupos carboxilo (Surlyn A, vendido por DuPont), 0,47 g de fenol, 90 g de piridina y 800 g de clorobenceno, se calentó a reflujo. Todo se disolvió salvo el Surlyn A que formó un gel fibroso. La mezcla se fosgenó a 1 g de fosgeno por minuto y después de 1 minuto, el gel fibroso de Surlyn A se había disuelto. La fosgenación

325.-



de la solución en reflujo se continuó durante 53 minutos, después de los cuales la solución se enfrió. Se añadió una solución diluida de ácido clorhídrico y el polímero precipitó y se lavó con metanol. Se obtuvo un polvo blanco, 122 g.

330.- Este polvo era insoluble en cloroformo a 25^o y en dioxano a 80^o. Era soluble en tetracloreto a reflujo.

Una hoja, moldeada por compresión, del material producido en el Ejemplo 17, se cortó en probetas de tracción y éstas tuvieron un módulo de $0,12 \times 10^{-5}$ Kg/cm². una resistencia a la rotura de 509 Kg/cm² y un límite elástico de 450 Kg/cm² y se alargaron 6% antes de romperse.

335.-

Ejemplo 13.-

Una solución de 80,5 g de acrilonitrilo, 2,88 g de ácido acrílico y 1,50 g de peróxido de benzóilo en 258 g de estireno se añadió a una solución de 8 g de fosfato disódico y 90 g de una solución acuosa al 5% en peso de ácido poliacrílico (Carbopol 940 vendido por Goodrich) en 1.500 ml de agua. La suspensión fué agitada y calentada bajo atmósfera de nitrógeno durante 18 horas. La mezcla fué filtrada y los gránulos se lavaron con agua y se secaron. Los gránulos tenían una viscosidad intrínseca en tolueno de 0,61 dl/g a 25^o.

340.-

345.-

Ejemplo 14.-

Una solución de 72 g de bisfenol A, 48 g de poli(estireno y acrilonitrilo y ácido acrílico) (PSAN), 0,56 g de fenol y 90 g de piridina en 800 g de cloruro de metileno, se fosgenó a una velocidad de 1 g por minuto hasta que ocurrió una caída de temperatura. Una solución de ácido clorhídrico diluido se añadió y el polímero fué precipitado y lavado con metanol. Se obtuvo un polvo blanco, 124 g, que tenía una viscosidad intrínseca en dioxano a 30^o de 0,74 dl/g.

350.-

355.-



Ejemplo 15.-

Una solución de bisfenol A, (PSAN), reactivo monofuncional y 45 g de piridina en 400 g de cloruro de metileno, se fosgenó a 0,5 g por minuto hasta que ocurrió una caída de temperatura. Después de añadir una solución de ácido clorhídrico diluido, se precipitó el polímero, se lavó con metanol y se secó. Las viscosidades intrínsecas se midieron en dioxano a 30^o con los resultados ilustrados en la siguiente tabla XII.

365.-

TABLA XII

<u>Reactivo monofuncional</u>	<u>BPA g.</u>	<u>PSAN g.</u>	<u>Reactivo monofuncional, g.</u>	<u>Rendimiento de polímero</u>	<u>(n) dl/g.</u>
ciclohexanol	51	9	0,130	59	0,86
metanol	54	6	0,025	58	0,82
370.- p-bromo fenol	57	3	0,070	63	0,99
nada	54	6	-	-	gelificado

Ejemplo 16.-

Una solución de 51 g del bisfenol, 9 g de PSAN, 0,12 g de fenol y 45 g de piridina en 400 g de cloruro de metileno se fosgenó a una velocidad de 0,5 g por minuto hasta que cayó la temperatura. Se añadió una solución diluida de ácido clorhídrico y el polímero precipitó y se lavó con metanol y se secó. Las viscosidades intrínsecas se midieron en dioxano a 30^o dando los resultados mostrados en la siguiente Tabla XIII.

380.-

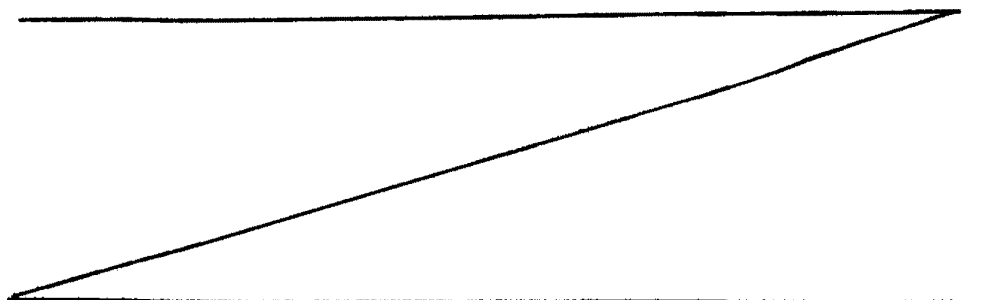




TABLA XIII

	<u>Bisfenol</u>	<u>Rendimiento de polímero, g.</u>	<u>(n) dl/g.</u>
385.-	2,2 bis (3,5-dibromo-4-hidroxifenil) propano	54	0,34
	2,2 bis (3-metil-4-hidroxifenil) propano	61	0,64

Ejemplo 17.-

390.- Una solución de 0,28 de ácido acrílico en 100 g de metacrilato de laurilo se añadió a una solución de 2 g de un agente tensioactivo (Rohm & Haas QS-5) en 200 g de agua que se había ajustado a pH 9 con solución de hidróxido sódico.

Después de añadir 0,04 g de persulfato amónico, la emulsión se calentó a 80-90° durante dos horas. El polímero se coaguló con una solución saturada de cloruro sódico y se lavó con agua. El polímero tenía una viscosidad intrínseca en acetato de butilo n a 23° de 1,125 dl/g, lo que corresponde a un peso molecular de $2,70 \times 10^6$.

400.- Ejemplo 18.-

Una solución de bisfenol A, poli(metacrilato de laurilo y ácido acrílico), (PLMA), fenol y 96 g de piridina en 800 g de cloruro de metileno, se fosgenó a una velocidad de 0,9 g por minuto hasta que cayó la temperatura. Se añadió una solución diluida de ácido clorhídrico y el polímero fué precipitado y lavado con metanol. Las cantidades y rendimientos de los polímeros se dan a continuación en la Tabla XIV. Las viscosidades intrínsecas fueron medidas en dioxano a 30°.



TABLA XIV

410.-	Peso de PLMA %	BPA g.	PLMA g.	Fenol g.	Rendimiento de polímero g.	(η) dl/g.
	5	114	6	0,08	115	0,83
	10	108	12	0,16	113	0,82
415.-	15	102	18	0,24	112	0,78
	25	90	30	0,40	107	0,73

Ejemplo 19.-

Una solución de 200 g de metacrilato de butilo, 1,86 g de metacrilato de hidroxietilo, 1 g de peróxido de benzofilo y 1g de piridina en 300 g de cloruro de metileno, se calentó a reflujo durante 22 horas. El polímero fué precipitado y lavado con metanol y luego se lavó con agua. Después de secar a presión reducida, se obtuvieron 110 g de polímero. Este material tenía una viscosidad intrínseca en cloroformo a 25^o de 1,14 dl/g, lo que corresponde a un peso molecular de 331.000.

Ejemplo 20.-

Una solución de poli(butilmetacrilato y metacrilato de hidroxietilo) (PBMHEM), preparada como en el ejemplo 24, bisfenol A y fenol en 96 g de piridina y 800 g de cloruro de metileno se fosgenó a una velocidad de 0,86 g por minuto hasta que ocurrió una caída de temperatura. Después de añadir una solución de ácido clorhídrico diluido, el polímero fué precipitado y lavado con metanol. Se midieron las viscosidades intrínsecas en dioxano a 30^o. Las cantidades y rendimientos para los preparados individuales se dan luego en la Tabla XV.



TABLA XV

	<u>PBHEM</u> <u>%</u>	<u>BPA</u> <u>g.</u>	<u>PBHEM</u> <u>g.</u>	<u>Fenol</u> <u>g.</u>	<u>Rendimiento de</u> <u>polímero</u> <u>g.</u>	<u>Polímero</u> <u>(n)dl/g.</u>
440.-	5	114	6	0,08	112	0,91
	10	108	12	0,16	120	0,81
	15	102	18	0,25	126	0,75
445.-	25	90	30	0,40	119	0,71

Ejemplo 21.-

Una solución de metacrilato de hidroxietilo (HEM) y peróxido de benzóilo (Bz_2O_2) en estireno fué añadida a una solución de ácido poliacrílico (PAA) en agua. La mezcla fué agitada y calentada bajo atmósfera de nitrógeno a 80° durante 16 horas. Los gránulos de polímero fueron filtrados y lavados con agua. Las viscosidades intrínsecas fueron medidas en tolueno a 25°. Las cantidades usadas en los preparados individuales se dan a continuación en la Tabla XVI.

455.-

TABLA XVI

	<u>Estireno</u> <u>g.</u>	<u>HEM</u> <u>g.</u>	<u>BzO₂</u> <u>g.</u>	<u>PAA</u> <u>g.</u>	<u>H₂O</u> <u>g.</u>	<u>Rendimien</u> <u>to de Po-</u> <u>límero g.</u>	<u>(n)</u> <u>dl/g</u>	<u>Peso</u> <u>mole-</u> <u>cular</u>
	208	2,60	0,50	2,50	750	170	1,08	405,000
460.-	416	5,20	1,00	4,50	1500	385	0,71	223,000

Ejemplo 22.-

Una solución de poli(estireno y metacrilato de hidroxietilo) (PSHEM) preparada como en el Ejemplo 21, bisfenol A y fenol en cloruro de metileno ($MeCl_2$) y piridina fué fosgenada a 0,5 g por minuto hasta que se observó una caída de temperatura. Se añadió una solución de ácido clorhídrico diluído y el polímero fué precipitado y lavado con metanol. Las viscosidades intrínsecas se midieron en dioxano a 30°. Las

465.-



470.- cantidades y rendimientos para los preparados individuales se dan en la Tabla XVII siguiente.

TABLA XVII

	<u>PSHEM</u> <u>%</u>	<u>BPA</u> <u>g.</u>	<u>PSHEM</u> <u>g.</u>	<u>Fenol</u> <u>g.</u>	<u>Piridina</u> <u>g.</u>	<u>MeCl₂</u> <u>g.</u>	<u>Rendit^o</u> <u>de Polí-</u> <u>mero g.</u>	<u>(n)</u> <u>dl/g.</u>
475.-	50	30	30	1,05	25	400	60	1,15
	40	72	48	1,24	90	800	113	0,85
	30	84	36	1,32	90	800	124	0,47

480.- La experiencia indica que la técnica de injerto de este invento puede aplicarse a cualquier polímero o copolímero de vinilo para el cual haya un disolvente. Por la selección de los polímeros de esqueleto así como por el ajuste de las condiciones para controlar la longitud de la cadena polímera del esqueleto y la longitud de la cadena polímera del injerto, es posible obtener copolímeros de vinilo con las máximas propiedades del tipo deseado en el producto final. Por tanto, se entiende que este invento sólo quedará limitado en su alcance según sea preciso en vista del de las siguientes reivindicaciones.

490.- Este invento se dirige a un copolímero injertado termoplástico de (a) un esqueleto polímero que contiene grupos funcionales adheridos a él y (b) un grupo de policarbonato aromático. Los grupos funcionales adheridos al esqueleto de polímero son hidroxilo, carboxilo o amina o mezclas de ellos. Con preferencia, el esqueleto de polímero contiene un promedio de menos de unos 50 grupos funcionales por molécula del esqueleto polímero. En la práctica de este invento, "adheridos" significa que el grupo funcional aplicable no forma parte de la cadena del esqueleto polímero, sino que es un grupo

495.-



500.- lateral de la misma. Así, el grupo funcional proporciona un lugar para la condensación de las cadenas laterales de policarbonato aromático.

505.- La característica crítica del presente invento es que el copolímero de injerto debe ser termoplástico. Para asegurar esto, el número de grupos funcionales adheridos al esqueleto polímero no debe ser excesivo. De otro modo, el copolímero de injerto preparado a partir del esqueleto polímero y el policarbonato aromático se gelificará o reticulará y no permanecerá termoplástico. Con preferencia, el número de grupos funcionales adheridos al esqueleto polímero es menor de 50.

510.- El esqueleto polímero empleado en la práctica de este invento puede ser un homopolímero, un copolímero o un interpolímero. La característica esencial, como se ha dicho antes, es que el esqueleto polímero debe ser tal que los grupos funcionales no sean excesivos de modo que se evite la gelificación o la reticulación cuando se hace reaccionar con él el policarbonato aromático. Un esqueleto polímero puede prepararse a partir de dos monómeros que contengan grupos funcionales. La característica importante es que el grado de funcionalidad no sea excesivo. Además, puede hacerse un esqueleto de interpolímero polimerizando monómeros del mismo tipo empleado para preparar un esqueleto de polímero. De nuevo, la característica esencial es que el copolímero injertado resultante debe ser termoplástico y no debe contener un número excesivo de grupos funcionales.

525.- Para determinar el número de grupos funcionales o la funcionalidad, se usa la siguiente fórmula para determinar



la funcionalidad:

530.- $f = (\bar{P}_n)$ (fracción molar de grupos funcionales en el polímero)

f = funcionalidad.

\bar{P}_n = número del grado medio de polimerización.

535.- Los polímeros termoplásticos empleados para preparar el esqueleto de polímero pueden ser cualquier polímero termoplástico que contenga grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo o amina, o mezclas de ellos. Ejemplos de algunos de los polímeros termoplásticos que pueden emplearse en la práctica de este invento son los homopolímeros, copolímeros e interpolímeros de éteres y ésteres de celulosa que contengan

540.- grupos libres de hidroxilo, carboxilo o amina, por ejemplo, etilcelulosa, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, butirato de celulosa; homopolímeros, copolímeros e interpolímeros de compuestos monómeros que contengan el grupo vinilideno $CH_2=C$ <

545.- tales como ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, monoésteres de glicoles de ácidos acrílico y metacrílico; alcohol alílico; ácido policarboxílico alfa-beta-insaturado y derivados del mismo, es decir, anhídrido maleico, etc. Además, los polímeros termoplásticos pueden

550.- ser copolímeros e interpolímeros de los citados compuestos que contienen grupos funcionales con compuestos monómeros que contengan el grupo vinilideno $CH_2=C$ < sin grupos funcionales e incluir compuestos monómeros tales como haluros de

555.- vinilo, por ejemplo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno; olefinas, por ejemplo etileno, propileno, isobutileno, ésteres de ácido acrílico y metacrílico de alcoholes que contengan 1 a 18 átomos de carbono, tales



como metacrilato de metilo y etilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, acrilonitrilo; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato de vinilo, propianato de vinilo, benzoato de vinilo; ésteres vinílicos, por ejemplo, éter vinil metílico, éter isobutil vinílico; compuestos de vinilo aromáticos, por ejemplo, estireno, alfa-metil-estireno, vinil tolueno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, o-cloroestireno, 2,5-dicloroestireno, etc. El esqueleto polímero preferido a emplear en la práctica de este invento es metacrilato de butilo-metacrilato de hidroxietilo o estireno-acrilato de hidroxil etilo.

En la práctica de este invento, el copolímero injertado se prepara haciendo reaccionar el esqueleto de polímero con un fenol divalente y un precursor de carbonato en presencia de un aceptador de ácido y un interruptor de la cadena. El esqueleto polímero es disuelto primero en un disolvente orgánico. A esta solución se añade luego el fenol divalente, el interruptor de la cadena y el aceptador de ácido. Se añade luego una cantidad estequiométrica del precursor de carbonato al sistema para que reaccione con el fenol divalente para formar un policarbonato aromático que se condensa entonces con los grupos funcionales adheridos al esqueleto de polímero. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y con preferencia a una temperatura de entre 20 y 130°. Sin embargo, no existen factores limitadores en el proceso.

El interruptor de la cadena empleado en el procedimiento de reacción es un compuesto hidroxil monofuncional tal como fenol, ciclohexanol, metanol o p-bromofenol. La cantidad empleada es al menos un mol del interruptor de la cadena por mol del grupo hidroxilo, carboxilo o amina del esqueleto de



polímero. El uso del interruptor de la cadena es esencial para el procedimiento con el fin de evitar la formación de un gel o un producto reticulado. El interruptor de la cadena que se prefiere es el fenol.

- 590.- En la práctica de este invento puede emplearse cualquier fenol divalente que contenga como grupos reactivos únicos dos grupos de hidroxilo fenólico. Ejemplos de algunos de los fenoles divalentes son los bisfenoles tales como 1,1-bis-(4-hidroxifenil) metano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano, 4,4-bis-(4-hidroxifenil) heptano, etc.; éteres de fenoles divalentes, tales como éter de bis-(4-hidroxifenilo), éter de bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenilo), etc.; dihidroxidifenilos, tales como p,p'-dihidroxidifenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-dihidroxidifenilo, etc; dihidroxiaril sulfonas, tales como bis-(4-hidroxifenil) sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(3-metil-5-etil-4-hidroxifenil) sulfona, etc.; dihidroxibencenos, resorcina, hidroquinona; dihidroxibencenos sustituidos con halógeno y alcohol, tales como 1,4-dihidroxi-2-metil-benceno, etc.; y sulfóxidos de dihidroxidifenilo, tales como sulfóxido de bis-(4-hidroxifenilo), sulfóxido de bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenilo), etc.

- El precursor de carbonato empleado en la práctica de este invento puede ser haluro de carbonilo o un haloformiato. Los haluros de carbonilo que pueden emplearse aquí son bromuro de carbonilo, cloruro de carbonilo, fluoruro de carbonilo, etc., o mezclas de ellos. Los haloformiatos adecuados para uso en este invento incluyen bishaloformiatos de fenoles divalentes (biscloroformiatos de hidroquinona, etc.) o glicoles (bis-haloformiatos de etilen glicol, de neopentil glicol, de polietilen glicol, etc.). Aun cuando a los exper-
- 610.-
- 615.-



620.- tos se les ocurrirán otros precursores de carbonato, se prefiere el cloruro de carbonilo, conocido también como fosgeno.

625.- La reacción se lleva a cabo en presencia de un aceptador de ácido, cuyo aceptador puede ser un compuesto orgánico o inorgánico. Un aceptador de ácido orgánico adecuado es una amina terciaria e incluye materiales tales como piridina, trietil amina, dimetil anilina, tributil amina, etc. El aceptador de ácido inorgánico puede ser un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato o un fosfato de metal alcalino o alcalino-térreo.

630.- Las composiciones del presente invento poseen muchos usos para hacer piezas moldeadas o para hacer hojas y películas. La ventaja de la presente composición es que es resistente a los disolventes orgánicos, tiene mejores propiedades de agrietamiento bajo esfuerzos que una resina simple de policarbonato aromático y posee excelentes propiedades de deformación bajo calor.

640.- Se verá así que los objetivos antes expuestos, entre otros que resultarán evidentes por la lectura de esta memoria, se consiguen de un modo efectivo, y como pueden hacerse ciertos cambios en el citado procedimiento y en las composiciones citadas, sin apartarse por ello del alcance del invento, se pretende que toda la materia contenida en esta memoria se interprete como ilustrativa, y no como limitativa.

N O T A.-

645.- Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta Patente de Invención en



España, por veinte años, son los siguientes:

650.- 1º.- Un procedimiento para preparar un copolímero injertado termoplástico, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar una solución en disolvente orgánico de un esqueleto polímero que contiene grupos funcionales adheridos a él con un fenol divalente y un precursor de carbonato en presencia de un aceptador de ácido y de un interruptor monohidroxiado de la cadena, eligiéndose dichos grupos funcionales del grupo consistente en hidroxilo, carboxilo y amina y mezclas de los mismos, y eligiéndose dicho precursor de carbonato del grupo consistente en haluros de carbonilo y haloformiatos y mezclas de los mismos.

660.- 2º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual el aceptador de ácido es piridina.

3º.- El procedimiento de los puntos 1º, 2º en el que se hace reaccionar una solución en disolvente orgánico del fenol divalente.

665.- 4º.- El procedimiento de los puntos 1º, 2º ó 3º, en el cual el interruptor monohidroxiado de la cadena es fenol.

5º.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1º a 4º, en el cual el esqueleto de polímero contiene un promedio de menos de 50 grupos funcionales por molécula.

670.- 6º.- El procedimiento de los puntos 1º a 5º, en el cual el precursor de carbonato es fosgeno.

7º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO INJERTADO TERMOPLASTICO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 673 líneas.

- 25 -



----- dnd, 30 NOV. 1966

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed date. The signature is highly cursive and difficult to decipher, but appears to consist of several loops and a final flourish.