

17 MAY



341273

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N

---

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de :

SOCIETE AUXILIAIRE DE L'INSTITUT

FRANÇAIS DU CAOUTCHOUC .

entidad francesa, domiciliada en 42 rue  
Scheffer, París, Francia, relativa a :

"PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIME  
ROS NO SATURADOS"

= = = = =

Inventores : René Pautrat y Roland Cheritat

Prioridad : Solicitud de patente en Francia  
nº PV. 61.907 de fecha 17 Mayo  
1966



341273

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de nuevas sustancias macromoleculares por fijación de óxido de carbono sobre polímeros no saturados, etilénicos o aromáticos.

5. Tiene por objeto la obtención de nuevas sustancias por procedimientos que se aplican a toda una gama de polímeros. Estos productos nuevos pueden a su vez sufrir modificaciones específicas en los grupos químicos así insertados en las cadena primitivas. - - - - -

10. El procedimiento según la invención se caracteriza porque se hace reaccionar el polímero no saturado, disuelto o dispersado en un solvente del óxido de carbono, con óxido de carbono eventualmente asociado a otro reactivo, en ausencia de oxígeno, y eventualmente en presencia de catalizadores,

15. siendo introducido el óxido de carbono en la mezcla del polímero y del solvente mantenida a baja temperatura, comprendida entre -80 y 0°C para favorecer su disolución, calentándose seguidamente la mezcla de reacción así obtenida a una temperatura comprendida entre 0 y 240°C bajo una presión de 1 a 100 atmósferas para que la reacción se produzca. - - - - -

20. El procedimiento según la invención que permite realizar la modificación química prevista comprende varias variantes que reposan sobre los principios enunciados en los aparta



341273

17

dos A-B-C-D siguientes. - - - - -

5. A) - Se hacen reaccionar polímeros etilénicos con óxi-  
do de carbono bajo presión (algunas decenas de kg por cm<sup>2</sup>)  
en presencia de un compuesto con hidrógeno móvil A-H. Según  
la naturaleza del radical A, se puede obtener toda una gama  
de productos: poliácidos carboxílicos (A = OH), polianhídri-  
dos de ácidos carboxílicos (A = R-COO-), poliésteres (A=RO),  
polianidas (A = NH<sub>2</sub>-,RNH-), politioácidos (A = SH), siendo  
R un radical arilo o alquilo. La reacción considerada necesi-  
10. ta la presencia de catalizadores que son entonces derivados  
organometálicos. - - - - -

15. B) - Se hacen reaccionar compuestos macromoleculares  
que comprenden núcleos aromáticos con un compuesto que libe-  
ra una mezcla equimolecular CO + HCl, o bien con una mezcla  
equimolecular de estos dos gases preparados separadamente.  
Esta reacción es parecida a la que se conoce con el nombre  
de reacción de Gettermann - Koch, pero se aplica aquí a la  
preparación de nuevos productos que proceden de sustancias  
macromoleculares, llevando entonces estos productos grupos  
20. aldehídos o grupos carboxilos formados por oxidación espon-  
tánea de los precedentes. - - - - -

25. C) - Se combina el óxido de carbono con los dobles enla-  
ces comprendidos en la cadena de los polímeros etilénicos en  
presencia de sustancias capaces de crear radicales libres  
por apertura de estos dobles enlaces. Esta formación de ra-  
dicales puede obtenerse igualmente por efecto solamente del  
calor o de la presión. Se obtienen así unos compuestos al-

341273



dehídicos, cetónicos o ácidos. - - - - -

5. D) - El óxido de carbono se combina con los dobles enla  
ces de ciertos polímeros etilénicos, en particular los que  
llevan grupos de átomos electropositivos tales como los gru-  
pos metilo o fenilo. Esta adición se realiza en presencia  
de catalizadores iónicos como los halogenuros de metales am-  
fóteros o de metales nobles, o aún en presencia de ácidos or  
gánicos o minerales o de sales minerales. Se obtienen com-  
puestos aldehídicos o ácidos según la naturaleza del medio  
de reacción. - - - - -

15. " Las reacciones del óxido de carbono con los com-  
puestos no saturados de bajo peso molecular son bien conoci-  
das, en particular las que consisten en fijar sobre la olefi-  
na simple una mezcla  $CO+H_2$  en las condiciones de una sínte-  
sis OXO: temperatura y presión elevadas. Por el contrario,  
las combinaciones del óxido de carbono con las macromolécu-  
las han sido poco estudiadas. Ha sido muy preconizado utili-  
zar, como reactivos no saturados, los productos de cracking  
de polímeros tales como el polipropileno o el polibutadieno,  
20. pero nos encontramos aquí en presencia de pequeñas moléculas  
(patente francesa nº 1.255.366 del 29 diciembre 1959). Se  
puede citar también una patente (patente americana nº  
3.011.984 del 16 marzo 1959) relativa a la acción de una mez-  
cla  $CO + H_2$  sobre copolímeros isobuteno-dieno pero de muy ba-  
25. jo grado de insaturación. La combinación, efectuada en pre-  
sencia de catalizadores organometálicos, puede necesitar una  
halogenación previa del polímero. Esta reacción, efectuada  
en las condiciones de la patente citada, conduce a unas subs

341273

17 MA



tancias hidroxiladas con la exclusión de cualquier otra estructura química. - - - - -

5. Una publicación (A.C.S. Polymer preprints, vol. 6, nº 1, pag. 172, abril 1965) describe la fijación de una mezcla equimolecular CO + H<sub>2</sub> sobre el polibutadieno, pero esto conduce a la obtención de estructuras polialdehídicas inestables. - -

10. La presente invención preconiza diferentes modos de fijación del óxido de carbono sobre polímeros no saturados. Estas combinaciones se realizan respetando en gran parte el tamaño molecular y la forma de las macromoléculas iniciales. Es conocido, en efecto, que éstos son los factores estructurales responsables de propiedades intrínsecas de los polímeros tales como la elasticidad, la plasticidad, la cristalinidad, etc. En función de la estabilidad térmica y de la reactividad química de cada uno de los polímeros a modificar, la presente invención permite, por los métodos descritos en los apartados A-B-C-D, combinar el óxido de carbono, solo o en mezcla con un tercer compuesto. Se obtiene entonces una gama de productos próximos al polímero inicial en cuanto al tamaño molecular, pero diferentes en cuanto a la reactividad química en particular. - - - - -

25. Según la naturaleza del polímero inicial utilizado como reactivo no saturado, y en función de la cantidad de óxido de carbono combinado, solo o con un correactivo, AH o HCl, es posible obtener productos elastoméricos, resinosos o fibrosos. Estos materiales presentan, con respecto a los polímeros no modificados, un cierto número de mejoras que llevan en particular los puntos siguientes: - - - - -



341273

- Mejora de la resistencia a los solventes y agentes químicos, ácidos y bases en particular. - - - - -

5. - Mejora de la resistencia al envejecimiento y a la degradación debida a la fijación de grupos químicos en el lugar de dobles enlaces etilénicos. - - - - -

- Mejor adherencia de estos productos modificados a las fibras textiles y a diversos materiales (madera, metales, cristal). - - - - -

10. - Posibilidad de obtener nuevas reacciones químicas entre las cuales es preciso citar en particular: la inserción radical o iónica de ciertos polímeros, o aún, para los productos policarboxílicos, la posibilidad de combinación con cationes minerales conduciendo a productos que comprenden enlaces reversibles o no, e igualmente las reticulaciones controladas por substancias polifuncionales que dan unas redes de vulcanización más regulares y más resistentes que las obtenidas por los procedimientos clásicos a los peróxidos o al azufre. - - - - -

20. - Compatibilidad mejorada con ciertos polímeros (resinas fenoplásticas, aminoplásticas, poliacrílicas, poliamidas) o cargas (negros de carbón, sílices, arcillas). - - - - -

- Mejora de los módulos, de la resistencia y del alargamiento a la ruptura, entre otras propiedades mecánicas. - - -

25. Los productos elastoméricos pueden ser utilizados en la fabricación de juntas, revestimientos protectores y de una manera general de todas las piezas susceptibles de estar en

341273



5. contacto con agentes de corrosión o de envejecimiento. Los productos resinosos son aplicables en el campo de los barnices y de las pinturas anticorrosivas. Pueden igualmente ser utilizados como agentes de adherencia y en la fabricación de colas. Las fibras pueden entrar en la composición de tejidos a los cuales confieren las propiedades de resistencia ya mencionadas y nuevas posibilidades de reticulación y de adherencia. - - - - -

10. Los procedimientos de carbonilación reivindicados se aplican a gran número de polímeros no saturados. Los principios de los apartados A y C implican unas reacciones aplicables a la mayoría de las macromoléculas etilénicas. El procedimiento B se refiere a los polímeros de estructura aromática. - - - - -

15. Estas reacciones pueden efectuarse sobre polímeros naturales (caucho, gutapercha, resinas terpénicas) o sintéticas (poliisoprenos y polibutadienos cis y trans, policloropreno, copolímeros butadieno-estireno, butadieno-nitrilo acrílico, isobutileno-isopreno, etilen-propileno dieno). Los procedimientos de carbonilación descritos en la presente invención se aplican a soluciones de polímeros, pero en ciertos casos pueden realizarse sobre dispersiones acuosas de estos productos llamados látex. Así la posibilidad de trabajar ya sea en solución o bien en látex es particularmente interesan

20. te. Se puede, en efecto, modificar directamente el polímero inmediatamente después de las operaciones de polimerización sin tener que aislarlo en estado seco. Para el poliisopreno o el polibutadieno sintéticos obtenidos por polimerización en medio de un solvente, la carbonilación se hará directamen

25.

341273

17



te sobre las soluciones obtenidas al final de la polimerización. Se hará sufrir seguidamente a los polímeros modificados las operaciones normales: precipitación y secado. La reacción de modificación se inserta pues directamente en la cadena de las preparaciones clásicas, sin aportar transformaciones profundas a los procedimientos industriales de fabricación. Para los polímeros obtenidos en emulsión (policloropreno, ciertos polibutadienos o copolímeros del butadieno) y para el caucho natural, la modificación química podrá tener lugar en el estado látex, siendo la serie de operaciones de coagulación y secado realizada de una manera del todo clásica. Los procedimientos en solución permanecen igualmente aplicables a esta familia de materiales. - - - - -

5.

10.

15. Conviene evitar las roturas de las cadenas hidrocarbonadas debidas al tratamiento térmico generalmente necesario a la reacción, operando en ausencia de oxígeno atmosférico. Según la cantidad de productos empleados y la presión total desarrollada por los reactivos, se podrán utilizar reactores de cristal grueso o autoclave. Una técnica particular permite operar a partir del látex formando el óxido de carbono en el seno de la dispersión acuosa, lo que permite fijar los elementos  $CO+H_2O$  bajo forma de grupos carboxílicos. - - - - -

20.

25. Los solventes utilizados para realizar las reacciones del óxido de carbono deben responder a los criterios siguientes: - - - - -

- ser buenos solventes del óxido de carbono y de los polímeros en el caso de las reacciones en solución; - - - - -

341273

17 MAY



5. - tener una inercia química y una estabilidad térmica suficientes en las condiciones de la reacción. A título de ejemplos, se pueden citar el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el tolueno, el ciclohexano, la decalina, el clorobenceno, el acetato de butilo, el acetato de isoamilo, o mezclas tales como el tolueno + ácido o anhídrido acético, xileno + acetonitrilo. La concentración de polímero disuelto, según su compatibilidad con el solvente varía de 1 a 15%. Cuando se opera en dispersión acuosa, los látex pueden

10. contener de 10 a 50% de polímero. - - - - -

Según el modo de combinación provisto, la invención preconiza la utilización de diferentes sistemas catalíticos que pertenecen a las familias siguientes: - - - - -

15. - derivados organometálicos: metales carbonilos, sales orgánicas de cobalto, cobre, manganeso, cromo, etc. (caso de la reacción del tipo A); - - - - -

20. - peróxidos: peróxido de benzóilo, hidroperóxido de paramentano, endoperóxido de alfa-terpineno, peróxido de dicumilo, peróxido de ditertiobutilo (caso de la reacción del tipo C); - - - - -

- generadores de radicales libres: azobis (isobutironitrilo) carbonatos, derivados halogenados de la hidantoína, N-bromoimidaz (caso de la reacción del tipo C); - - - - -

25. - halogenuros metálicos:  $AlCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SbCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$ ,  $BF_3$  solo o en complejo con el éter etílico o el anhídrido acético,  $PdCl_2$ . Estos catalizadores pueden ser activados por la adición de sustancias nitradas: nitrobenzeno, nitrometano. Pueden ser introducidos en el medio reac



341273

cional en forma de mezclas eutécticas ( $AlCl_3-NaCl$ ) estables hasta  $80^{\circ}C$  pero activas a las temperaturas de reacción (caso de las reacciones de los tipos D y B); - - - - -

- 5. -hidrácidos minerales ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) u orgánicos (ácido fórmico, ácido acético, ácido tricloroacético), en el caso de las reacciones de los tipos D y B; - - - - -
- sales minerales tales como  $AgNO_3$ ,  $AgOCl$  (caso de la reacción del tipo D). - - - - -

- 10. En el laboratorio, el óxido de carbono se obtiene por reacción del ácido sulfúrico concentrado sobre el formiato de sodio anhidro. Se libera de su humedad por tratamiento por medio de  $H_2SO_4$  concentrado, y de  $CO_2$  que resulta de la oxidación por medio de cal sodada. Para reacciones con cantidades importantes de polímeros, se utilizará el óxido de carbono comercial. La mezcla equimolecular  $CO+HCl$  se prepara por tratamiento del ácido clorosulfónico  $HSO_2OCl$  en medio de  $HCOOH$  concentrado. Las trazas de anhídrido sulfúrico formadas en este caso son absorbidas con  $KOH$ . - - - - -
- 15.

- 20. Las temperaturas de reacción varían de  $80$  a  $240^{\circ}C$  y las presiones de algunas atmósferas a 100 atmósferas para las combinaciones de los apartados A y C. Pueden ser más bajas ( $0^{\circ}$  a  $120^{\circ}C$  y 1 a 50 atmósferas) para las combinaciones B y D efectuadas en presencia de catalizadores iónicos. - - - - -

- 25. Según la invención, el proceso experimental general puede ser resumido como sigue: - - - - -

En un reactor provisto de agitador, de un control de la temperatura y de la presión y de un dispositivo que permita

341273 17



- la introducción de gases comprimidos o no (nitrógeno para el barrido, óxido de carbono solo o en mezcla para la reacción), se introduce el polímero en solución más o menos diluída o en dispersión no acuosa. Se adiciona seguidamente el catalizador.
5. El conjunto se enfría fuertemente (0 a -80°C) para aumentar la solubilidad del óxido de carbono en el medio y el gas reactivo se introduce, solo o en mezcla con uno de los terceros compuestos precitados. Siendo introducida la cantidad necesaria de reactivos gaseosos necesarios, la mezcla se
  10. calienta bajo agitación. Después de reacción, se deja volver a la temperatura ambiente y se elimina el exceso de óxido de carbono por barboteo de nitrógeno o de anhídrido carbónico en el medio. Si se desea la purificación del polímero, para efectuar por ejemplo determinaciones analíticas, es preciso eliminar los catalizadores y los reactivos en exceso.
  15. Esto se obtiene por una serie de disoluciones y reprecipitaciones sucesivas o mejor por extracción en medio de un producto no solvente del polímero modificado (agua, alcohol, acetona, gasolina, según el caso). El material purificado se seca
  20. al vacío hasta un peso constante en presencia de un desecante (gel de sílice, cloruro de calcio) y de carbón activo. - -

Para las dispersiones acuosas de látex, que contienen 10 a 60% de polímeros, se puede adicionar una solución de un agente tensoactivo no iónico, y eventualmente un coloide protector.

25. Después de 24 a 48 horas de maduración, este látex es estable en medio ácido. Se adiciona entonces formiato de sodio y después la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la reacción : - - - - -



341273



5. Se calienta seguidamente la mezcla bajo agitación y en atmósfera inerte (nitrógeno). Después de reacción y eliminación del exceso de reactivos, el polímero es eventualmente coagulado, lavado con agua en un dispositivo lavador, y después secado en estufa a 40°C al vacío. - - - - -

10. El análisis elemental por los métodos clásicos, y en particular el contenido en oxígeno del polímero modificado, permiten calcular el porcentaje en peso de óxido de carbono combinado, así como el grado de fijación  $\underline{n}$  ( $n$  = número de grupos CO o COA fijado por 100 grupos elementales de la cadena macromolecular). Se calcula  $\underline{n}$  según la relación:

$$n = \frac{m \times a}{M(100-a)} \times 100$$

a = porcentaje en peso de CO o de COA en el polímero modificado. - - - - -

15. m = masa del grupo elemental de la cadena polietilénica, sea por ejemplo :

- m = 68 para los poliisoprenos
- m = 54 para los polibutadienos
- m = 88,5 para los policloroprenos

20. M = 28 por CO

28 + A por COA

sea por -COOH M = 45

-CONH<sub>2</sub> M = 44

-COSH M = 61

25. Para determinar la naturaleza y el número de grupos químicos combinados, se utilizan por una parte los métodos físi-



341273

cos (espectrografías infrarroja y ultravioleta) y por otra parte reacciones químicas. Entre estas últimas, se puede citar a título de ejemplo la dosificación de los grupos -COOH: se dosifican por una solución bencénica de metilato de potasio. - - - - -

5.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la invención y permiten precisar ciertos detalles experimentales. Todos los porcentajes son en peso. - - - - -

EJEMPLO 1 (Reacción del tipo D)

10.

Para operaciones con algunos gramos de polímero se opera en el aparato representado en la figura 1. - - - - -

15.

En un matraz con doble tubo de salida, de cristal grueso 1, se introduce formiato de sodio anhidro. Este último puede ser reemplazado por una cantidad equivalente de ácido fórmico o de ácido oxálico. El conjunto del montaje es barrido por una corriente de nitrógeno seco para eliminar el oxígeno atmosférico. Un tubo de bromo 2 permite verter gota a gota el ácido sulfúrico concentrado (densidad 1,83). Una pinza de hojas paralelas 3 permite regular la velocidad de introducción. La liberación de CO se facilita con un ligero calentamiento del formiato de sodio. El CO formado atraviesa dos frascos lavadores 4, 4<sub>1</sub>, conteniendo el último H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con-

20.

centrado para desecar el gas. Unos absorbedores de cal sodada 5 y de KOH 6 permiten retener los vapores ácidos de CO<sub>2</sub> y eventualmente de SO<sub>3</sub>. Por medio de los grifos de tres vías 7, 7<sub>1</sub>, se conecta el generador de óxido de carbono con una bureta 8 de medida de mercurio (capacidad 100 cm<sup>3</sup>) que permi-

25.

te efectuar medidas de volumen a presión constante; la bure-



341273

5. ta  $\delta_1$  montada en paralelo está conectada a una reserva de mercurio 9 móvil a lo largo de una cremallera. Obtenido el volumen de reactivo gaseoso desecado, el gas es enviado a un reactor 10 que contiene una solución de caucho y eventualmente el catalizador. Esta solución se enfría a  $-20^{\circ}\text{C}$  por medio de la mezcla refrigerante 11 y se homogeneiza por medio de un agitador magnético 12. El exceso de CO es recogido en una solución amoniacal de una mezcla  $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cu}$  en el absorbedor 13 conectado a una ventilación potente.

10. Antes de la introducción de óxido de carbono, el oxígeno atmosférico se elimina haciendo el vacío por encima de la solución de caucho enfriada a  $-80^{\circ}\text{C}$  por medio de nieve carbónica. Todas las precauciones habituales contra los riesgos de explosión e intoxicación por óxido de carbono deben ser tomadas cuando tienen lugar estas manipulaciones. - - - - -

15.

La solución utilizada contiene 5,8 g de caucho natural disuelto en cloroformo anhidro, y 0,250 g. de  $\text{AlCl}_3$  sublimado, en complejo con  $10\text{ cm}^3$  de nitrometano. Esta solución se satura de óxido de carbono, después el reactor herméticamente cerrado es calentado durante 150 minutos a  $60^{\circ}\text{C}$ . El polímero es seguidamente precipitado con acetona y extraído con el mismo solvente. El análisis elemental del producto de reacción da un contenido de oxígeno de 4,15% (teniendo en cuenta el contenido de oxígeno de 0,8% de un caucho testigo).

20. En la espectrografía infrarroja, se destacan absorciones de 3,7 y 5,8  $\mu$  características de los grupos  $-\text{CHO}$ . Este porcentaje de oxígeno corresponde a una combinación de 7,5% de óxido de carbono, o sea un valor de : - - - - -

25.

$$n = \frac{68 \times 7,5}{29(100-7,5)} \times 100 = 19$$



341273

5. El caucho así modificado es soluble en los compuestos aromáticos y en los ésteres. Una solución xilénica (1%) de este polímero, calentada a reflujo en presencia de bencidina, se gelifica en 12 minutos, lo que es característico de una reticulación por medio de los grupos CHO. - - - - -

10. Un ensayo idéntico, efectuado bajo presión en presencia de un exceso importante de óxido de carbono (248 cm<sup>3</sup> por 0,1 g de caucho) y en solución en clorobenceno, en las condiciones siguientes : introducción del CO: -40°C; reacción 4 horas a 89°C da los resultados siguientes : - - - - -

C% = 80,03 H% = 10,35 O% = 9,82 CO combinado % = 17,7. El producto se presenta entonces en forma de fibras termoplásticas. - - - - -

15. Una reacción del mismo tipo puede realizarse a partir de un poliisopreno de síntesis de alto contenido en formas cis-1,4. Después de extracción acetónica, este polímero se disuelve en tolueno anhidro a razón de 1,5 g por 150 cm<sup>3</sup> de solvente. Se adicionan como catalizador 0,045 g de PdCl<sub>2</sub>. Se enfría a -20°C y se introducen aproximadamente 1,5 g de CO. Después de calentamiento durante 4 horas a 80°C, se obtiene un polímero modificado que comprende grupos aldehídicos. La cantidad de CO combinada, determinada por análisis es, en este caso, de 3,7% (O% = 2,45). - - - - -

EJEMPLO 2 (Reacción del tipo D)

25. Se utilizan la instalación y la técnica descritas en el ejemplo 1. - - - - -

341273

17



5. Se disuelven 2 g de caucho en 100 cm<sup>3</sup> de tolueno que contiene 2% de agua. Se adicionan 0,200 g de mezcla eutéctica NaCl-AlCl<sub>3</sub> después se introducen 250 cm<sup>3</sup> de óxido de carbono gaseoso. Después de un calentamiento de 8 horas a 89°C, el polímero no precipita con acetona y sí únicamente con alcoholes alifáticos tales como metanol o el etanol. El contenido de oxígeno (3,51%), la dosificación de las funciones ácidas por NaOH así como la espectrografía infrarroja (picos de 3-5,6-8,5-5,9 μ) muestran la fijación de óxido de carbono en forma de grupos carboxílicos (4,90% de COOH, o sea n = 7,8). El polímero así modificado es soluble en dioxano y en metiletilcetona. Puede ser reticulado por calentamiento en medio de etilenglicol en presencia de una traza de ácido sulfúrico. - - - - -

15. EJEMPLO 3 (Reacción del tipo D)

Se procede como anteriormente. El catalizador utilizado es el complejo BF<sub>3</sub>-anhídrido acético (1% con respecto al caucho). Una solución toluénica de poliisopreno de síntesis con mayoría de formas cis 1,4 se satura de óxido de carbono. Después de calentamiento durante 2 horas a 100°C, el producto se precipita con metanol que contiene 0,5% de CaCl<sub>2</sub> anhidro. El contenido en oxígeno (2,28%) corresponde a una fijación de 4,1% de CO (n = 10) en forma de grupos aldehídos. - - - - -

20. EJEMPLO 4 (Reacción del tipo D)

25. Ensayos realizados a partir de polímeros de síntesis han dado los resultados siguientes: - - - - -  
- solución de polímero (2%) en clorobenceno saturado por óxido de carbono a -20°C y que contiene 2% de agua. - - - - -

341273<sup>17 MAY</sup>



- catalizador:  $AlCl_3$  en  $NO_2CH_3$  (3% de  $AlCl_3$  con respecto al polímero.

- reacción : 5 horas a  $85^\circ C$ .

Polibutadieno 1,4 cis; CO combinado % = 5,2; n = 6,6.

5. Policloropreno 1,4 trans; CO combinado % = 4,3; n = 8,8

Copolímero isobutileno (96,5%) -isopreno (3,5%); CO combinado % = 2,9.

EJEMPLO 5 (Reacción del tipo X)

10. El óxido de carbono se combina con una reacción radical con el caucho natural. Este último se utiliza en solución al 1% en clorobenceno saturado de óxido de carbono. El contenido en aportador de radicales libres es de 1% con respecto al caucho. La duración de la reacción es de 5 horas a  $60^\circ C$ . Se obtiene, según el aportador de radicales li-

15. bres: - - - - -

hidroperóxido de paramentano, CO combinado % = 5,3;  
n = 13,1.

peróxido de ditertiobutilo, CO combinado % = 4,3;  
n = 10,6.

20. clorobromodimetilhidantoina, CO combinado % = 6,2;  
n = 14,5.

En las mismas condiciones, el peróxido de benzóilo da un porcentaje de fijación n = 10,6 (CO combinado % = 4,3).

EJEMPLO 6 (Reacción del tipo A)

25. Se disuelven 2 g de caucho natural en una solución mixta tolueno ( $200\text{ cm}^3$ )-anhídrido acético ( $40\text{ cm}^3$ ). Se añaden 0,06 g de naftaleno cobalto después, a  $40^\circ C$ ,  $140\text{ cm}^3$  de

341273

17



óxido de carbono. (Reacción 4 horas a 90°C). El polímero se recoge por evaporación del solvente: O% = 4,68; CO combinado % = 8,4. - - - - -

EJEMPLO 7 (Reacción del tipo A)

- 5. En otro experimento, se disuelven 2 g de caucho en 200 cm<sup>3</sup> de clorobenceno en presencia de naftaleno cobalto (3% con respecto al caucho). La solución se satura de SH<sub>2</sub> gaseoso y después de CO (temperatura del baño durante estas disoluciones: -25°C). La mezcla se agita durante 4 horas a la temperatura ambiente, después se calienta durante 5 horas a 60°C. Se obtiene un producto totalmente gelificado cuyo contenido en azufre combinado (2,10%), indica la fijación de 1,9% de CO en forma de grupos -COSH. La gelificación que se produce durante la reacción es una prueba de la existencia de estos grupos
- 10. tioácidos. Estos últimos pueden, en efecto, dar puentes entre las cadenas del caucho después de una disolución radical. - -
- 15.

EJEMPLO 8 (Reacción del tipo A)

- 20. Se disuelven 2 g de caucho en 200 cm<sup>3</sup> de clorobenceno en presencia de 3% de naftaleno cobalto. A -30°C se satura esta solución con óxido de carbono gaseoso. La solución se agita a temperatura ambiente y después se enfría a -50°C. Se inyectan entonces 4,5 cm<sup>3</sup> de agua y se calienta la mezcla a 110°C durante 5 horas. El contenido de oxígeno del polímero modificado (2,77%) corresponde a 3,9% de grupos -COCH fijados sobre
- 25. la cadena del caucho. - - - - -

EJEMPLO 9 (Reacción del tipo D)

Se prepara una solución de caucho en tetracloruro de car-



5. bono. Se adiciona una solución de  $\text{AgNO}_3$  en dioxano y se calienta 3 horas a  $60^\circ\text{C}$ . El complejo  $\text{C}_5\text{H}_8/\text{NO}_3\text{Hg}$  que se forma da los resultados analíticos siguientes:  $\text{C}\% = 24,48$   $\text{H}\% = 2,08$  residuo mineral  $\% = 68,7$ . Este complejo se disuelve en clorobenceno y esta solución se satura de  $\text{CO}$ . Reacción 4 horas a  $80^\circ\text{C}$ ; se obtienen:  $\text{C}\% = 84,16$   $\text{H}\% = 10,82$   $\text{O}\% = 6$   $\text{CO}$  combinado  $\% = 10,8$ . - - - - -

EJEMPLO 10 (Reacción del tipo D en dispersión acuosa)

10. Un látex de caucho natural se diluye hasta una concentración de 10% en caucho por adición de agua destilada. Se neutraliza hasta un pH7 por adición de una solución acuosa de formaldehído al 30%; esta operación tiene por objeto eliminar el amoníaco utilizado como estabilizante de la dispersión. Se adiciona seguidamente una solución acuosa al 20% de un emulsionante no iónico. - - - - -

15. En un reactor resistente a la presión se colocan  $50 \text{ cm}^3$  de este látex, 4 g de formiato de sodio y  $10 \text{ cm}^3$  de ácido sulfúrico al 30%. El oxígeno atmosférico es eliminado por barbotteo de nitrógeno y después la mezcla se calienta durante 2 horas a  $80^\circ\text{C}$ . El polímero obtenido es fragmentado, lavado en un dispositivo lavador hasta neutralización. Después de un secado de 48 horas a  $40^\circ\text{C}$  en una estufa al vacío, el caucho modificado contiene 6,74% de oxígeno, o sea 12,1% de óxido de carbono combinado en forma de grupos  $-\text{COOH}$ . - - - - -

25. EJEMPLO 11 (Reacción del tipo D en dispersión acuosa)

Se utiliza un látex de polibutadieno de estructura anárquica, que contiene aproximadamente 23% de caucho seco, esta-

17 MAR 1958



341273

bilizado por resinosos y protegido por polifosfitos (C, 5%). Este látex se diluye a 1/10 después se estabiliza por adición de un agente tensoactivo no iónico, a razón de 5% de este último con respecto al caucho seco. La estabilización se efectúa 24 horas antes de la reacción. - - - - -

5.

Se colocan 1000 cm<sup>3</sup> de este látex en un autoclave con agitación por sacudidas. Se hace pasar una corriente de nitrógeno y después se adicionan 60 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico a 1/3 y 25 g de formiato de sodio. Se calientan 2 horas a 80°C (subida de la temperatura: 40 minutos). Se deja enfriar y se barre con una corriente de nitrógeno. El látex se vierte en cinco veces su volumen de etanol, lo que provoca un depósito muy lento de finas partículas del tipo caucho. Estas últimas se separan por filtración, se lavan con agua y después con acetona. Después de secado, se obtiene un polímero modificado que resulta insoluble a la temperatura ambiente y que tiene por composición : C% = 56,46 H% = 7,42 O% = 6,23 Na% = 10,1.

10.

15.

La espectrografía infrarroja, revela unas absorciones de 8,8 y 9,2  $\mu$  atribuibles a unos enlaces éteres alifáticos o a grupos carboxilatos. - - - - -

20.

Se puede eliminar el sodio combinado tratando a 110°C una solución toluénica de este polímero con ácido clorhídrico 2,5 N. El nuevo polímero obtenido tiene por composición : C% = 84,84 H% = 10,16 O% = 4,18. - - - - -

25.

Tiene un aspecto no muy pulverulento, pero sí de caucho, y es soluble en frío. - - - - -

341273

17 MAYO



EJEMPLO 12 (Reacción del tipo B)

5. Se prepara, en la instalación representada en el plano, una mezcla equimolecular CO + HCl por acción del ácido fórmico concentrado ( $d = 1,22 - 6 \text{ cm}^3$ ) sobre ácido clorosulfónico ( $d = 1,76 - 8 \text{ cm}^3$ ) a temperatura ordinaria. La mezcla gaseosa se recoge directamente en el reactor sin pasar por la bureta de medida de mercurio. - - - - -

10. Se disuelven 2 g de copolímero butadieno (76,5 %) -estireno (23,5%) en  $200 \text{ cm}^3$  de ciclohexano en presencia de 0,7 g de una mezcla equimolecular  $\text{AlCl}_3 + \text{CuCl}_2$ . El oxígeno atmosférico se elimina, la solución se satura con la mezcla gaseosa y después se calienta durante 6 horas a  $60^\circ\text{C}$ . Después de purificación, el polímero obtenido tiene por composición :

15. C% = 78,24    H% = 8,70    O% = 7,1. - - - - -

Una pequeña cantidad de este polímero (aproximadamente 15%) se ha gelificado durante la reacción. - - - - -

20. Una dosificación del ácido por medio de potasa alcohólica indica un índice de ácido de 7,15 (número de mg de potasa fijada por 1 g de producto) lo que muestra que una parte del óxido de carbono está combinada en forma de grupos  $-\text{COOH}$ . Este índice de ácido pasa a 10,1 cuando se agita durante 24 horas una solución bencénica del polímero, saturada de agua y que contiene iones  $\text{Cu}^{++}$ . Este fenómeno corresponde a una

25. oxidación de los grupos aldehídos en  $-\text{COOH}$ . - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te

341273

17

MAYO 1967



territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de modificación de polímeros no saturados, y en particular de modificación de polímeros no saturados por reacción con óxido de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla del polímero no saturado y de un solvente del óxido de carbono con óxido de carbono, eventualmente asociado a otro reactivo, en ausencia de oxígeno, y eventualmente en presencia de catalizadores, siendo introducido el óxido de carbono en dicha mezcla mantenida a baja temperatura comprendida entre -80° y 0°C para favorecer su disolución, siendo la mezcla de reacción así obtenida seguidamente calentada a una temperatura comprendida entre 0° y 240°C bajo una presión de 1 a 100 atmósferas para que la reacción se produzca. - - - - -

5.

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero no saturado es un polímero etilénico, el reactivo asociado al óxido de carbono es un compuesto de fórmula AH en la cual A puede ser OH-, R-COO-, RO-, NH<sub>2</sub>-, RNH-, -SH, siendo R un radical alquilo o arilo, y la reacción se efectúa en presencia de catalizadores que son derivados organometálicos. - - - - -

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero no saturado comprende núcleos aromáticos y el reactivo asociado al óxido de carbono es HCl. - -

25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-

341273

17 MAYO



zado porque el polímero no saturado es un polímero etilénico, el óxido de carbono no está asociado a otro reactivo, y la reacción se efectúa en presencia de catalizadores que son generadores de radicales libres. - - - - -

- 5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero no saturado es un polímero etilénico del que ciertos dobles enlaces por lo menos llevan unos grupos de átomos electropositivos tales como grupos metilo o fenilo, no estando el óxido de carbono asociado a otro reactivo, y efectuándose la reacción en presencia de catalizadores iónicos. - - - - -
- 10.

6.- "PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIMEROS NO SATURADOS". - - - - -

- 15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintitrés hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 17 MAYO 1967

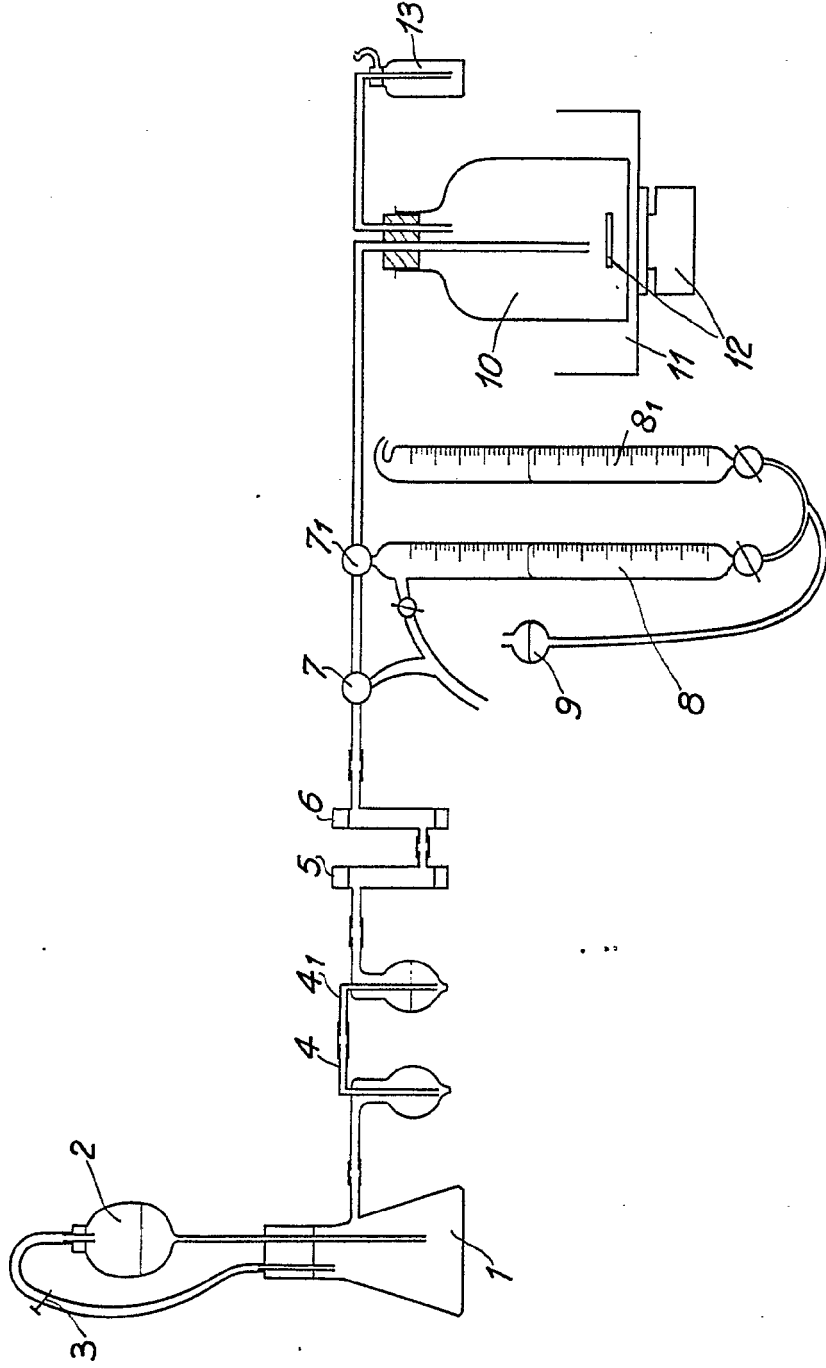
P. A. M. CURELL SUÑOL

341273

341273



17 MAYO 1967

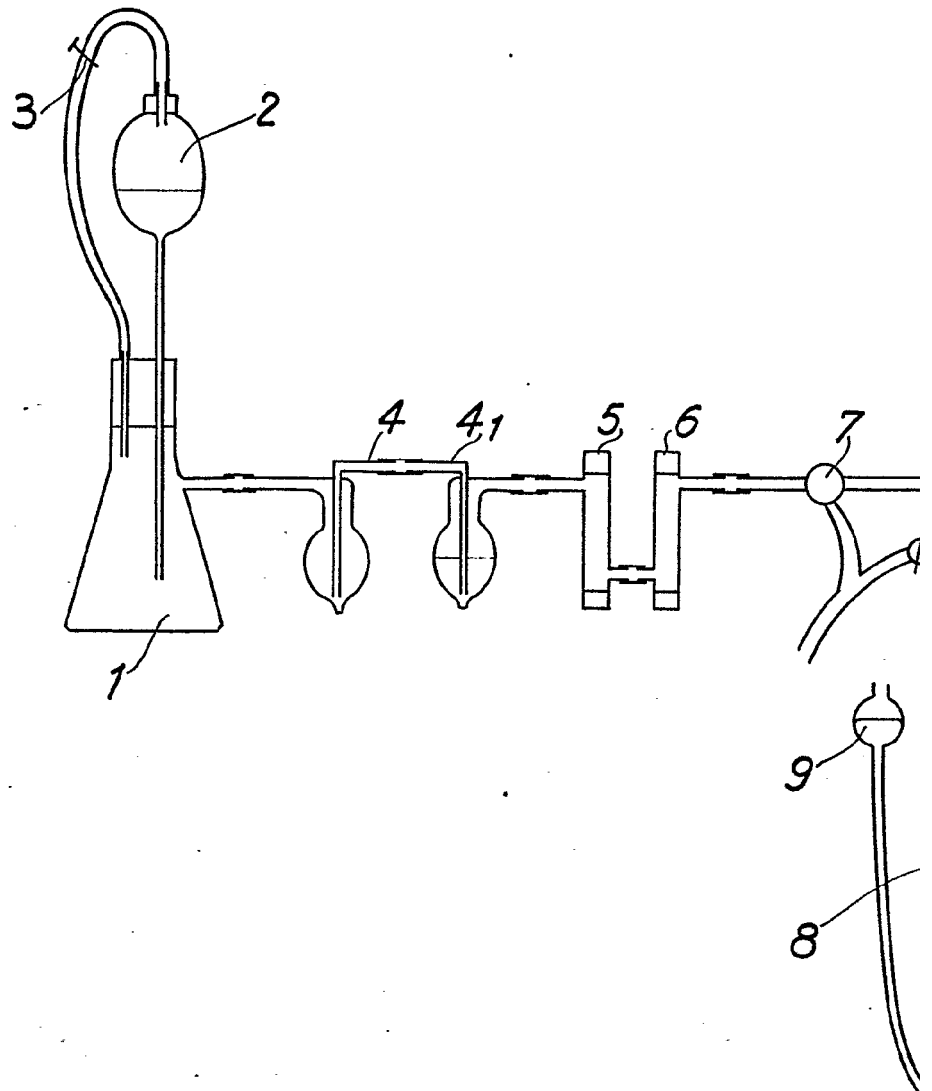


BARCELONA, 17 MAYO 1967

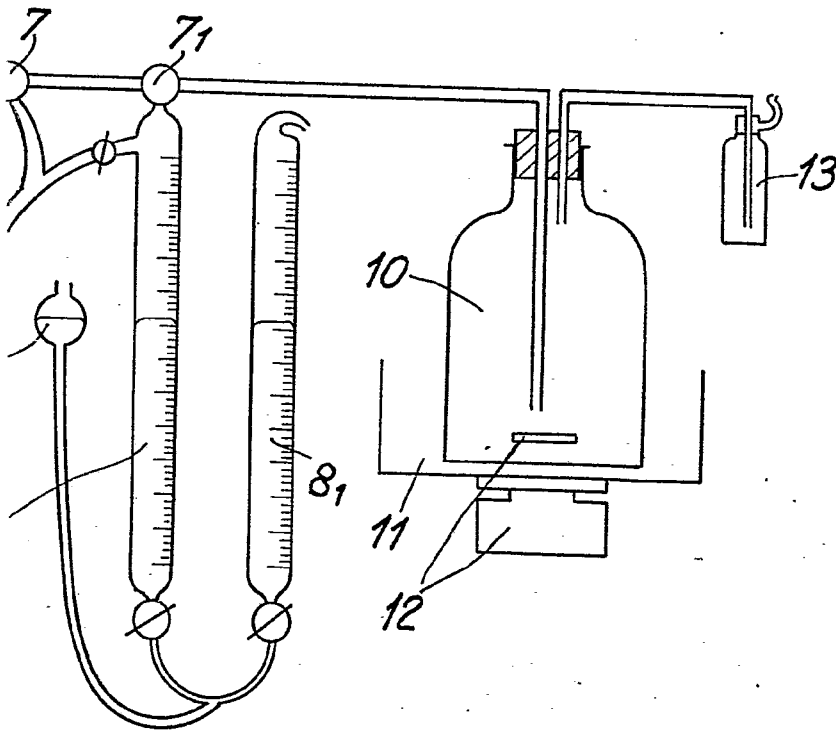
P. A. M. CURELL SURERA

*Curell*

341273



341273



BARCELONA, 17 MAYO 1967

M. A. M. CURELL SUÑER

*Curell*