

352529

PATENTE DE INVENCION

Ref. 560-B.137.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL INJERTADO DE COMPUESTOS
ORGANICOS NO SATURADOS SOBRE POLIMEROS"

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en : Tour Aquitaine,
92 COURBEVOIE, Francia.

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para el injertado de compuestos orgánicos no saturados sobre diversos polímeros. Se aplica mas particularmente a la obtención de copolímeros injertados por la acción de compuestos vinílicos, acrílicos

5.

8 ABR 1968



- 2 -

u otros sobre polidiolefinas y/o sus copolímeros. La invención comprende igualmente los nuevos copolímeros obtenidos por este procedimiento.

5. El injertado es una técnica bien conocida, que permite modificar las propiedades de diversas materias plásticas ó elastómeras. Se practica corrientemente, por ejemplo sobre cauchos de polibutadieno, sobre los cuales se injertan compuestos tales como el estireno y/o el acrilonitrilo. Sin embargo, en los procedimientos clásicos, que utilizan catalizadores radicales ó una radiación, no es posible controlar exactamente la proporción y la repartición de los injertos fijados sobre el polímero tratado. Por otra parte, se han efectuado en el arte anterior, reacciones entre
10. polímeros epoxidados de dienos y ácidos ó anhídridos policarboxílicos, frecuentemente no saturados, en particular anhídrido maleico, eventualmente en presencia de estireno, pero se trata entonces, en general, de la producción de resinas duras, poco flexibles, a menudo quebradizas; tal era por ejemplo el caso de los procedimientos descritos en la patente francesa N° 1 315 735
15. y en la patente británica N° 922 356.

20. La presente invención aporta un perfeccionamiento a esta técnica, que permite predeterminar, en un polímero, el número de puntos activos que deban dar lugar a fijación de cadenas injertadas. Permite regular de antemano la densidad del injertado, es decir el número de puntos sobre la cadena principal, donde iran a fijarse las cadenas de los injertos; se puede obtener
25. así, a partir de polímeros ó copolímeros termoplásticos,
- 30.

8 ABR. 1939



- de materias más ó menos modificadas, que hayan conservado la flexibilidad deseada. Por otra parte, la invención hace posible la operación de injertado eficaz, sin intervención de poliácidos ó anhídridos saturados o no saturados, y sin el empleo de catalizadores radicalares;
5. la invención realiza el fin buscado por medio de catalizadores que no dejan en el producto ningún residuo nocivo.
- El nuevo procedimiento, según la invención,
10. consiste en hacer reaccionar uno o varios compuestos orgánicos no saturados, no ácidos, polimerizables, sobre un polímero cuyas cadenas contienen grupos epoxi, en presencia de un catalizador iónico monovalente. Los polímeros con grupos epoxidados pueden proceder de cualquier
15. polímero susceptible de ser epoxidado, principalmente de aquellos que contienen dobles enlaces residuales. De este modo de posible emplear diversas polidiolefinas y sus copolímeros. Entre los polímeros epoxidables muy corrientes, se pueden citar el polibutadieno, poliisopreno,
20. caucho butilo, etc. y sus copolímeros por ejemplo con el etileno, el propileno y/o el isobuteno, en particular los terpolímeros del tipo etileno-propileno-T donde T es una diolefina.
- Pueden utilizarse un gran número de compuestos
25. no saturados para el injertado sobre polímeros epoxidados arriba indicados. Estos son, en primer lugar, hidrocarburos monoó diolefínicos, en particular los compuestos corrientes que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo etileno, propileno, buteno-1,
30. buteno-2, isobuteno, amileno-1, amileno-2, isoamileno,

18 ABR



- butadieno, pentadieno-1, 3, pentadieno-1, 4, metil-2-butadieno-1, 3, (isopreno) etc. De la misma forma, pueden utilizarse halogenuros y ésteres vinílicos y/o acrílicos, por ejemplo acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, cloruro de alilo, metracrilato de metilo u otros. Por otra parte son convenientes algunos otros compuestos no saturados tales como aril-vinilos, como por ejemplo estireno, toлил-vinilo, divinil-benceno, indeno, vinil-piridina, etc.
- 5.
10. Mezclas de dos o mas compuestos no saturados, de naturaleza diferente, pueden utilizarse conjuntamente en la preparación de copolímeros injertados según la invención. La obtención de las cadenas epoxidadas, con un grado mas o menos grande, es de dominio conocido y no forma, por consecuencia, parte de la presente invención;
15. puede por ejemplo, realizarse por tratamiento de un polímero por medio de peróxidos orgánicos, en presencia de ciertos catalizadores, principalmente compuestos del molibdeno; uno de los métodos de apoxidación posibles está descrito en la patente francesa Nº 1 439 068.
20. Lo que es importante, en la realización de la presente invención, es el elegir convenientemente el grado de epoxidación del polímero a injertar, en función de las cualidades deseadas para el copolímero a preparar.
25. Así, según los casos, pueden obtenerse a partir de una cadena epoxidada muy debilmente ó por el contrario muy intensamente. Los grados de epoxidación pueden pues variar mucho, por ejemplo desde menos de 0, 1% hasta más del 25%; a menudo, sobre todo cuando se trata de una
30. cadena principal procedente de una diolefina, estos



grados son del orden del 1 al 15%. El grado de epoxidación es el % de dobles enlaces del polímero, transformados en grupos epoxi.

5. La reacción de injertado, entre el polímero epoxidado y el compuesto no saturado, se efectúa frecuentemente a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 150°C , generalmente entre 50° y 150°C y sobre todo en el intervalo de 60° a 120°C .

10. Una importante característica de la invención es la catálisis del injertado por medio de compuestos iónicos monovalentes tales como ácidos monocarboxílicos, sus sales de metales alcalinos, hidróxidos alcalinos o derivados de estos últimos como amiduros, fenatos ó alcoholatos de metales alcalinos. Particularmente activos son los ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico etc.; presentan además la ventaja de no constituir una impureza perjudicial del polímero preparado.
- 15.

20. Otra ventaja de los nuevos catalizadores según la invención es la pequeña dosis a la cual pueden actuar; basta en general desde aproximadamente 0,1 a 2 equivalentes de catalizador iónico por grupo epoxi presente en el polímero tratado; la mejor proporción es del orden de 0,35 a 0,7 equivalentes y una media de 0,5 por grupo epoxi.
- 25.

30. El procedimiento de injertado según la invención puede practicarse por simple mezcla del ó de los polímeros epoxidados con el ó los compuestos no saturados y el catalizador, ó bien por la puesta en contacto de estos cuerpos en el seno de un disolvente o de un



dispersante. En muchos casos, son muy convenientes disolventes aromáticos inertes del tipo tolueno ó xileno. En los casos de trabajo en emulsión ó en suspensión el medio dispersante está constituido ventajosamente por agua, como en los procedimientos clásicos.

5.

La invención está ilustrada no limitativamente por los ejemplos que siguen.

EJEMPLO 1

A 10 partes en peso de polibutadieno, previamente epoxidado al 2% aproximadamente y que contiene 0,11 partes de CH_3COOH , se añaden 100 partes de estireno, y se agita la mezcla durante 5 horas, a 60°C , hasta disolución del polibutadieno epoxidado, en el estireno monómero.

10.

Sobre una muestra tomada, se comprueba que ha tenido lugar la formación de copolímeros injertados polibutadieno-poliestireno, con un pequeño contenido en estireno. La solución se calienta a 110°C , durante 3 horas, y al cabo de este tiempo, todo forma una masa. Después de refrigerada esta masa, se eliminan de la misma el estireno monómero y el homopoliestireno, estando presente este último en pequeña cantidad; esta eliminación se efectúa por extracción selectiva con una mezcla de 15 partes de ciclohexano con 85 partes de acetona.

15.

20.

Queda entonces un copolímero injertado, que contiene 70% de poliestireno; es soluble en los disolventes aromáticos y, sus soluciones bencénicas dejan, después de evaporación lenta, una película coloreada de azul verdoso.

25.

EJEMPLO 2

Una parte en peso de polibutadieno epoxidado al 2%, que

30.



5. contiene 0,0137 partes de ácido propiónico, es decir 0,5 moles de ácido por grupo epoxi presente, se disuelve en 19 partes de tolueno. Se añaden 8 partes de estireno y se calienta durante 6 horas a 110°C. Después de la eliminación del homopoliestireno (0,8 partes), del estireno (4,2 partes) y del tolueno, quedan 4 partes de un copolímero injertado.

EJEMPLO 3

10. En una operación similar a la del ejemplo 1, se utiliza polibutadieno epoxidado respectivamente al 4 y al 8%, conteniendo 2,2% de ácido acético.

15. Después de la primera fase de calentamiento con agitación de 5 horas a 60°C, se comprueba que las cantidades de estireno fijados en el copolímero injertado son aproximadamente dos y cuatro veces mas grandes que en el ejemplo 1. Se puede deducir de ello que los porcentajes de estireno fijados, en un tiempo dado, aumentan con el contenido en puntos epoxidados.

20. Al mismo tiempo, se comprueba que la fracción de homopoliestireno, por otra parte relativamente pequeña, disminuye cuando el contenido en epoxidos aumenta.

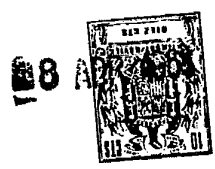
EJEMPLO 4

25. Se repite la operación del ejemplo 2 con un polibutadieno epoxidado al 15%. En estas condiciones se aislan 7 partes de polímero.

EJEMPLO 5

30. 10 g. de polibutadieno epoxidado al 4% se disuelven en 100 g. de estireno; a la solución obtenida, se añade 1 g. de fenolato sódico, y se calienta la solución a 110°C.

- En primer lugar, apareció una coloración azul



que desaparecía después de 1 h. 1/2 de calentamiento aproximadamente. En el transcurso de esta última, el conjunto forma lentamente una masa; después 7 horas, los mono- y homopoliestirenos se eliminan y el producto que queda contiene un 90% de poliestireno injertado sobre el polibutadieno.

5.

EJEMPLO 6

Una parte en peso de terpolímero etileno-propileno-norborneno, conocido en el comercio bajo la denominación " ESSO 3509 ", cuyo grano de insaturación es próximo al 3%, es epoxidado y puesto en solución en 10 partes de estireno monómero que contiene 0,012 partes de ácido fórmico.

10.

La solución se calienta a 100°C, durante 5 horas y se vuelve entonces muy viscosa. Se aislan de ella 3,4 partes de un copolímero que contiene 70% de estireno.

15.

En un ensayo testigo, todas las condiciones operatorias son las mismas, salvo que el terpolímero utilizado no ha sido epoxidado; al final de la operación, se le encuentra intacto, y junto a él, el homopoliestireno.

20.

EJEMPLO 7

El terpolímero del ejemplo 6, epoxidado, se pone en solución con un 5% de tolueno con 1,4% de ácido acético con relación al peso de polímero. La solución se divide en 4 fracciones a las que se añaden proporciones diferentes de divinilbenceno:

25.

	1º	0,01%
30.	2º	0,20%



3º 0,93%

4º 1,20%

- Cada una de la fracciones asi adicionadas de divinilbenceno, se calienta a 110°C, durante 9 horas.
5. A continuación, el terpolímero presente se precipita de su solución toluénica por adición de metanol, y el polímero restante es examinado. Se comprueba entonces que, en todos los casos, este último está constituido por un copolímero injertado, diferente del terpolímero de partida; sin embargo, en la fracción 4º se forma un precipitado insoluble durante la reacción.
- 10.

EJEMPLO 8

- Partiendo de cuatro porciones de la misma muestra de " caucho butilo ", es decir de un copolímero de 98% de poliisobutileno con 2% de isopreno, cuyo grado de insaturación es del 3%, se efectuan los cuatro ensayos siguientes. 100 g. de caucho butilo, epoxidado o no según los casos, adicionados o no de ácido acético, se calientan con 2.000 ml de estireno a 110°C., durante
- 15.
20. 4 h 1/2. Se separa entonces el estireno, se pesa el polímero restante y se examina su composición, se obtienen los resultados siguientes:

	<u>Caucho butilo</u>	<u>Adición</u>	<u>Peso de producto</u>	<u>Observaciones</u>
25.	(a) Epoxidado al 3%	10ml CH ₃ COOH	867 g	Injertado
	(b) " "	0	734 g	No injertado
	(c) No epoxidado	10ml CH ₃ COOH	660 g	" "
	(d) " "	0	665 g	" "

- El examen del producto (a) muestra que este contiene 133 g. de un copolímero, en el que 1 parte de estireno está injertada sobre 3 partes de caucho,
- 30.



el resto homopolímero (734 g.). El polímero injertado es flexible, termoplástico, siendo mas rígido que el caucho de partida.

5. En los productos (b), (c) y (d) se encuentran el caucho acompañado de poliestireno, sin que haya tenido lugar el injertado.

10. Se observa pues que ni la epoxidación sola (b), ni la presencia de ácido (c) son suficientes para provocar el injertado; es preciso, según la invención, a la vez la epoxidación y la presencia de ácido carboxílico (a).

EJEMPLO 9

15. En ensayos similares a los del ejemplo 8 se han efectuado con polibutadieno epoxidado a diferentes grados; la proporción de estireno era de 4.000 ml por 100 g. de este polímero. El calentamiento a 110°C duraba 7 horas.

	Polibutadieno	Acido acético	Pesos Obtenidos	Estireno injertado sobre 100 de polibutadieno
20.	(e) No epoxidado	0	1000 g	20
	(f) Epoxidado al 10%	5,5g	1520 g	300
	(g) " al 17%	16,6g	2040 g	500
	(h) " al 20%	22 g	2160 g	2.000 aproximadamente

25. La proporción de estireno, injertado sobre las cadenas del polibutadieno, aumenta con el grado de epoxidación; cuando este último alcanza el 20% (h) el injertado es tan importante que la mezcla acetona-ciclohexano (85:15) disuelve la totalidad del polímero obtenido.

30.



EJEMPLO 10

Una solución de 100 g. de polibutadieno epoxidado al 15% con 4.000 ml de estireno, se calienta a 70° C durante 7 horas.

5. Los 3.700 g. de polímeros recogidos se componían, después del fraccionamiento efectuado, de polibutadieno de partida y de homopoliestireno, sin ninguna presencia de polibutadieno injertado. Resulta de ello que la presencia del catalizador radicalar azoico ensayado no provoca el injertado como los ácidos carboxílicos de otros ejemplos.
10. Contrariamente a los productos injertados, obtenidos según el arte anterior por la acción de derivados difuncionales sobre polienos epoxidados, los copolímeros formados según la invención no están reticulados, y permanecen solubles en los disolventes usuales.
15. Los polímeros, obtenidos según la invención, están caracterizados por el hecho de que son termoplásticos; permanecen solubles en disolventes tales como benceno o cloroformo, en el caso de copolímero injertado del tipo polibutadieno-poliestireno. Cuando el contenido en poliestireno es inferior al 30% con relación al elastómero, el copolímero obtenido conserva aún las propiedades del caucho del elastómero. Por el contrario, para contenidos en poliestireno superiores al 50%, el producto obtenido es rígido y presenta las propiedades de un poliestireno choque.
20. Las masas moleculares de los injertos estirénicos, relativamente polidispersados, están comprendidas generalmente, según las condiciones operatorias,
- 25.
- 30.



entre 10.000 y 200.000 aproximadamente.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

- 5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 10 de Abril de 1.967, bajo el número nº PV. 102.189, acogiéndose, por lo tanto, a los
- 10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA EL INJERTADO DE COMPUESTOS ORGANICOS NO SATURADOS SOBRE POLIMEROS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª.- Procedimiento para el injertado de compuestos orgánicos no saturados sobre polímeros, caracterizado porque comprende hacer reaccionar uno ó varios compuestos orgánicos no saturados, no ácidos, polimerizables, sobre un polímero cuyas cadenas contienen grupos epoxi, en presencia de un catalizador iónico monovalente.

- 20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero se emplea polibutadieno, poliisopreno, polimetileno-norborneno, y/o poliisobutileno.
- 25.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero se emplea copolímero de butadieno, de isopreno y/o de metileno-norborneno con el etileno y/o el propileno.

- 30.

18 ABR 1968



- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el mencionado polímero contiene 0,1 a 25% de grupos epoxi por mol de monómero correspondiente.
5. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque como compuesto orgánico no saturado se emplea un hidrocarburo mono- ó diolefínico, que contiene de 2 a 12 átomos de carbono y/o un halógeno u ó éster vinílico ó acrílico.
10. 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque como compuesto orgánico no saturado se emplea un aril-vinilo, en particular el estireno, y/o el indeno ó la vinil-piridina.
15. 7^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque como catalizador se emplea un ácido mono-carboxílico.
- 8^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como catalizador se emplea un derivado alcalino de una sustancia orgánica, principalmente una sal de ácido mono-carboxílico ó un fenato.
20. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la proporción de catalizador es de 0,1 a 2 equivalentes por grupo epoxi presente en el polímero tratado.
25. 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el injertado se efectúa a una temperatura comprendida entre la ambiente y 150^o C.
- 30.

11ª.-"Procedimiento para el injertado de compuestos orgánicos no saturados sobre polímeros", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

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

Madrid,

18 ABR 1958

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. Firmado: F. Hernández Ruiz

