

373193

Memoria descriptiva

REGISTRACION TECNICA
ESPECIFICACION P. C. 608 607
CLASE 608 607
FECHA 15 NOV. 1969



para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ Norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SULFONAR UN POLIMERO QUE CONTIENE NUCLEOS AROMATICOS" (Clase Internacional C08f)

5 NOV



Esta invención se refiere a nuevos polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico o restos de sal de ácido sulfónico y al procedimiento para preparar dichos polímeros.

5 Los polímeros por lo general quedan dentro de dos clases amplias, las resinas termoplásticas y las resinas termoendurecibles. Las resinas termoplásticas pueden trabajarse fácilmente calentando el polímero hasta su punto de reblandecimiento o punto de fusión. Luego pueden tratarse
10 mediante métodos de deformación tales como con formación al vacío, extrusión de una masa fundida, moldeo de compresión, etc.

Las resinas termoendurecidas por lo general no pueden volverse a trabajar una vez que se han endurecido.
15 En general, las resinas termoendurecidas deben sus propiedades únicas a las degradaciones covalentes entre las moléculas poliméricas. Las degradaciones pueden introducirse por ejemplo mediante la interacción de varios monómeros u otros aditivos con o sin calentamiento.

20 Los elastómeros no curados tales como el caucho natural y el caucho butílico son termoplásticos. Pueden sin embargo degradarse o vulcanizarse mediante el uso de azufre y aceleradores que reaccionan con el carbono de los enlaces no saturados en las moléculas poliméricas para formar, de hecho un producto termoendurecido que no puede fabricarse ni trabajarse, excepto v. gr., mediante maquinaria.
25 Los polímeros vulcanizados han encontrado amplia utilidad debido a la mejora significativa en las propiedades físicas que se obtiene mediante la degradación. El caucho natural
30 por ejemplo, puede degradarse o vulcanizarse mediante el uso

31.10.69

- 2 -

373193



de azufre que reacciona con el carbono de los enlaces no saturados en la molécula polimérica a fin de formar una conexión entre dos moléculas de manera que una molécula polimérica se enlace covalentemente con la segunda molécula. Si ocurren suficientes degradaciones de este tipo, todas las moléculas se unen en una sola molécula gigante. Una vez que se ha degradado, el polímero es intratable y no puede fabricarse excepto posiblemente mediante maquinaria. Sin embargo tiene propiedades físicas significativamente mejoradas. Por lo pronto, mediante la vulcanización del caucho, se introducen o mejoran la elasticidad, la resistencia al impacto, la flexibilidad, la termoestabilidad y muchas otras propiedades.

Una tercera clase de polímeros conocida como polímeros iónicos, se ha desarrollado recientemente y los cuales, aún cuando se hayan degradado, tienen un punto de fusión o de reblandecimiento o escalas de reblandecimiento y pueden aún disolverse en varios solventes. A temperaturas de uso normales, estos polímeros iónicos se comportan semejantes a los polímeros degradantes. A temperaturas elevadas, sin embargo se deforman fácilmente y se trabajan de la misma manera que las resinas termoplásticas. Estos polímeros iónicos (ionómeros) deben sus propiedades únicas al hecho de que la degradación se ha logrado mediante enlace iónico en vez de enlace covalente entre las moléculas del polímero. Son típicos de estos polímeros iónicos los copolímeros de etileno y ácidos mono o dicarboxílico etilénicamente no saturados que se han neutralizado mediante sales metálicas (véase por ejemplo la Patente Británica Número 1.011.981 y la Patente Norteamericana Número 3.264.272).

31.10.1969



Se han preparado ionómeros de ácido sulfónico mediante la copolimerización de una sal de ácido sulfónico de estireno y otros monómeros para formar polímeros plásticos que contienen degradaciones iónicas, véase por ejemplo la Patente Norteamericana 3.322.734.

Los métodos para sulfonar los polímeros son bien conocidos en el arte. Por ejemplo, los polímeros que contienen un material aromático se sulfonan mediante un método que se describe en la Patente Norteamericana Número 3.072.618 en donde se usa un complejo de un fosfato de alquilo inferior y SO_3 como el agente de sulfonación. Estos polímeros aromáticos sulfonados se ha sulfonado por lo general hasta un grado suficiente para ser solubles en agua en su forma de ácido. Otras resinas que contienen materiales aromáticos se han sulfonado, se han convertido en sus sales de metal alcalino y se usan como resinas de intercambio de ión. Los polímeros solubles en agua se han preparado haciendo reaccionar los anillos aromáticos en polímeros de injerto de estireno y caucho butílico con SO_3 para formar un producto de sulfonación viscoso, véase por ejemplo la Patente Rusa Número 211.079.

Se ha encontrado sorprendentemente que las propiedades físicas de los polímeros que contienen una sustancia aromática puede mejorarse sulfonando el polímero hasta aproximadamente de 0,08 a aproximadamente 20 por ciento molar de ácido sulfónico. La resistencia a la tensión, el módulo de Young y la resistencia a la fusión a alta temperatura pueden además mejorarse convirtiendo por lo menos una porción de las mitades del ácido sulfónico en sus sales de amina o de metal correspondientes.

373193

31.10.1969



En particular, los polímeros elastómeros que contienen núcleos aromáticos puedan sulfonarse haciendo reaccionar el polímero con un agente de sulfonación que comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 4 moles de trióxido de azufre y aproximadamente un mol de un agente formador de complejo. El agente formador de complejo se selecciona de las bases de Lewis que contienen oxígeno, fósforo o nitrógeno. El polímero formado de esta manera puede degradarse iónicamente mediante neutralización con sales metálicas aminas o derivados de amina.

Los polímeros plásticos que contienen núcleos aromáticos pueden sulfonarse de manera semejante para obtener polímeros mejorados. Estos plásticos sulfonados asimismo pueden degradarse iónicamente mediante neutralización con sales metálicas, amina o derivados de amina.

Para una mejor comprensión de la descripción, puede hacerse referencia a los dibujos anexos, en los cuales:

La Figura I representa una correlación entre el módulo de Young en dinas/centímetro cuadrado y el porcentaje molar del contenido de SO_3H o materiales iónicos de un copolímero homogéneo de estireno e isobutileno.

La Figura II representa la resistencia a la tensión del copolímero de estireno e isobutileno, los polímeros sulfonados y sus duplicados iónicos como una función de la temperatura.

De conformidad con la invención, los polímeros que contienen núcleos aromáticos se sulfonan a un nivel de aproximadamente 0,2 a 20 por ciento molar de ácido sulfónico y se convierten en ionómeros mediante la neutralización con sales metálicas o aminas.

373193



La expresión "caucho butílico" tal y como se emplean en la especificación y en las cláusulas se destina a incluir los copolímeros que se hacen de una mezcla de reacción de polimerización que tiene en la misma de 70 a 99,8 por ciento en peso de una isoolefina que tiene aproximadamente 4 a 7 átomos de carbono, v. gr., isobutileno y aproximadamente 30 a 0,2 por ciento en peso de una multiolefina conjugada que tiene aproximadamente de 4 a 14 átomos de carbono, v. gr., isopreno. El copolímero resultante contiene de 85 a 99,8 por ciento en peso de isoolefina combinada y de 0,2 a 15 por ciento de multiolefina combinada.

El caucho butílico por lo general tiene un peso molecular de Staudinger de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 500.000, de preferencia de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 400.000, especialmente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 400.000; y un número de Yodo de Wijs de aproximadamente 0,5 a 50, de preferencia de 1 a 15. La preparación del caucho butílico se describe en la Patente Norteamericana Número 2.356.128.

Para los fines de esta invención, se prefiere que el caucho butílico tenga incorporado en el mismo de aproximadamente 0,5 a 6 por ciento de multiolefina combinada, de preferencia de 0,5 a 3 por ciento, v. gr., 2 por ciento.

El primer paso en la preparación de los iónómeros de caucho butílico de esta invención es el injerto del estireno al sostén de caucho butílico. El injerto se logra mediante halogenación del caucho butílico y haciendo reaccionar subsecuentemente los monómeros catiónicamente polimerizables (es decir estireno) en presencia de un catalizador de alquilo de aluminio o alquilo de halocaluminio. El polí-

373193



mero de injerto luego se hace reaccionar con un complejo de trióxido de azufre con una base de Lewis a fin de sulfonar el anillo aromático. El polímero luego se convierte en un iónomero neutralizando la mitad del ácido sulfónico.

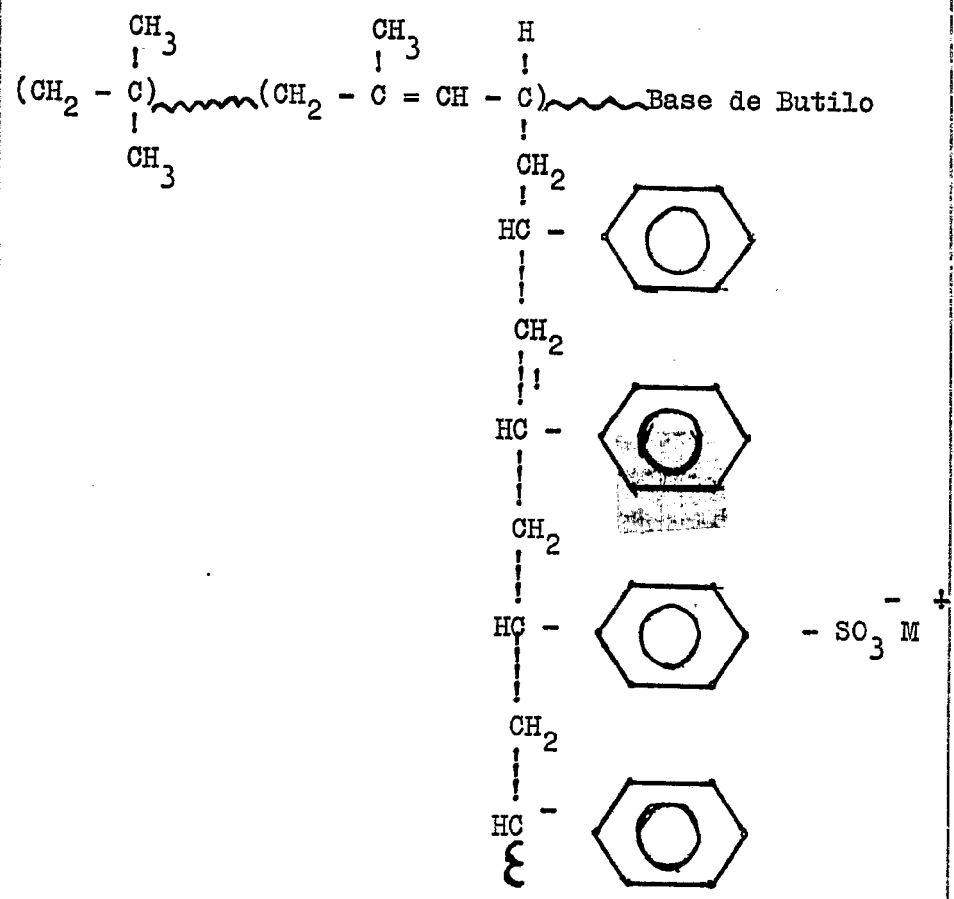
5 El caucho butílico halogenado puede obtenerse comercialmente y puede prepararse halogenando el caucho butílico en una solución que contiene entre 1 y 60 por ciento en peso de caucho butílico en un solvente de hidrocarburo prácticamente inerte de C₅ a C₈ tal como pentano, hexano, 10 heptano, etc., y poniendo en contacto este cemento de caucho butílico con un gas de halógeno durante un período de aproximadamente 25 minutos mediante lo cual se forman el caucho butílico halogenado y un haluro de hidrógeno, conteniendo el copolímero hasta un átomo de halógeno por enlace doble 15 en el copolímero. La preparación de los cauchos butílicos halogenados es antigua en el arte, véase por ejemplo la Patente Norteamericana Número 3.099.644. Esta invención no se destina a quedar limitada mediante la manera en la cual se halogena el caucho butílico y son apropiados tanto el caucho butílico clorado como bromado para usarse en esta invención. 20

25 Es ilustrativo del caucho butílico halogenado comercial el caucho butílico clorado que tiene aproximadamente 1,25 por ciento en peso de cloro, 2 por ciento molar de no saturación y un peso molecular promedio de viscosidad de aproximadamente 357.000.

30 La preparación de los polímeros de injerto de caucho butílico y estireno a partir de caucho butílico halogenado se da a conocer en la Patente Belga Número 701.850.



La estructura del ionómero formado después del polímero de injerto se cree que es:



25 en donde M^+ de preferencia es un ión metálico de la Serie I. Pueden también usarse los elementos de las Series II, III, IV, V, VI-B, VII-B y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

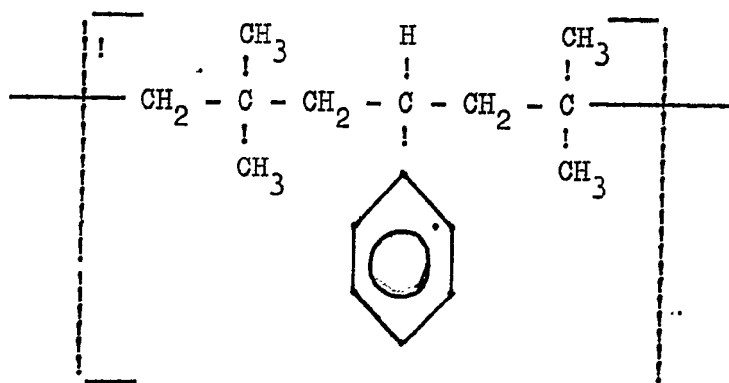
30 Será fácilmente evidente que la técnica dada a conocer es aplicable a la formación de ionómeros de sulfonato a partir de cualquier polímero que contiene un anillo de núcleo aromático en su estructura. Un polímero particular-

5 NO



mente apropiado es el copolímero homogéneo de estireno e isobutileno de la estructura general:

5



10

El término "homogeneous" se usa para distinguir este polímero de los copolímeros más convencionales de estireno e isobutileno que de hecho son predominantemente mezclas poliméricas de poliestireno y poliisobutileno.

15

Dichos polímeros homogéneos pueden prepararse mediante polimerización por solución bajo condiciones de polimerización continuas de estado constante en un reactor de tipo bien mezclado. El solvente para la polimerización es hexano o una mezcla de hexano con cloruro de metilo rica en hexano. El polímero puede contener tan poco así como 0,5 por ciento molar de estireno o tanto así como 90 por ciento molar de estireno. De preferencia para los fines de la formación del polímero iónico, el polímero contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 por ciento molar de estireno. El nivel de sulfonación más bajo para la solubilidad mínima en solventes polares es de aproximadamente 7 moles de grupos de ácido sulfónico de estireno por 100 unidades monoméricas en el copolímero. El nivel de sulfonación más alto para una estabilidad termomecánica buena es de aproxi-

20

25

30

5 Nov



madamente 60 moles de grupos de estireno sulfonados por 100 moles de unidades monoméricas en el copolímero.

5 Otros polímeros que pueden sulfonarse mediante el procedimiento de esta invención incluyen los copolímeros de estireno y butadieno, de estireno e isopreno, de cloropreno y estireno, de acrilonitrilo y estireno (EAN), de estireno y ácido acrílico, los polímeros de injerto de estireno en polibutadieno, los polímeros de injerto de los copolímeros de estireno y acrilonitrilo (EAN) en polibutadieno (ABE), y los terpolímeros de estireno, isobutileno e isopreno, etc.

10 Un procedimiento de sulfonación típico comprende poner en contacto el polímero a temperatura de aproximadamente 0 a 100°C. durante en un período de unos cuantos segundos hasta varias horas con un complejo de sulfonación que de preferencia se prepara haciendo reaccionar aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4 moles de trióxido de azufre con un mol de un compuesto de fósforo y recuperando el polímero sulfonado.

15 Al llevar a cabo la presente invención, se sulfona un polímero de alqueniolo que contiene aromático, con un agente de sulfonación que comprende un donador de trióxido de azufre en combinación con un agente formador de complejo de base de Lewis. En esta modalidad preferida, la base de Lewis es un fosfato de trialquilo inferior.

20 El término "donador de trióxido de azufre" tal y como se usa en la especificación y en las cláusulas significa aquellas substancias incluyendo SO_3 que contienen trióxido de azufre en una forma holgadamente limitada de la cual pueden liberarse fácilmente. Son ilustrativos de los

31.10.1960

373193



5 donadores de trióxido de azufre de esta invención el trióxido de azufre, el ácido sulfúrico ("obum", de 20 a 80 por ciento), el ácido fluosulfónico, etc. El término "agente formador de complejo" tal y como se usa en la especificación y en las cláusulas indica las bases de Lewis apropiadas para usarse en la práctica de esta invención.

10 El término "base de Lewis" tal y como se usa en la presente, se usa de su manera usual para definir materiales que donan pares electrónicos para formar enlaces covalentes. Se pretende incluir las bases de Lewis bien conocidas así como otros agentes formadores de complejo que actúan como bases de Lewis en la reacción de sulfonación.

15 En una modalidad preferida, las bases y el trióxido de azufre disponibles se ponen en contacto (para formar un complejo) antes de mezclarse con el polímero. Sin embargo, no es esencial premezclar el trióxido de azufre disponible con el agente formador de complejos sino más bien solo es necesario que el último compuesto esté presente durante la reacción de sulfonación. Por ejemplo, el trióxido de azufre y el agente formador de complejo disponibles pueden mezclarse simultáneamente con la sustancia orgánica y el complejo puede formarse in situ en la zona de sulfonación.

25 Debido a que el agente formador de complejo afecta la reactividad del trióxido de azufre disponible, la temperatura de sulfonación no necesita mantenerse a menos de 0°C. sino más bien puede variar desde una temperatura tan baja así como de -100°C. hasta tan elevada así como de 100°C. Además, la presión no es una condición crítica y puede ajustarse a cualquier nivel satisfactorio. Por ejem-

32.10.1969

5 NOV.



5 plo, la sulfonación puede llevarse a cabo desde una presión reducida digamos de 0,5 atmósferas hasta una presión superior a la atmosférica en el área de 10 atmósferas. Las condiciones más apropiadas desde un punto de vista económico son temperaturas de 15° a 40°C. y presiones que son aproximadamente atmosféricas. El tiempo de sulfonación desde luego variará con las condiciones específicas seleccionadas; el compuesto que se está sulfonando y el complejo usado. Por lo general, las reacciones se completan dentro de 10 unos cuantos segundos hasta varias horas después de que los reactivos se formen en contacto entre si. Cuando se lleva a cabo la sulfonación a temperatura aproximadamente ambiente y presión atmosférica, el tiempo de contacto debe ser aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente de 15 25 o 30 minutos. Puesto que el agente formador de complejo reduce la actividad del trióxido de azufre, no es necesario limitar el tiempo de sulfonación tal y como se requiere en los procedimientos convencionales. Esto es también el caso del paso de la purificación en donde puede ser deseable que la estructura orgánica quede en contacto con 20 el agente de sulfonación durante varias horas.

25 Son ilustrativas de las bases de Lewis apropiadas para usarse como agentes formadores de complejo y ciertos compuestos de fósforos. Aún cuando el compuesto de fósforos puede ser inorgánico, se prefiere que el compuesto de fósforo sea un compuesto orgánico que tiene la fórmula general:

31.10.1969

373193



5 en donde R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, o de alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo de C_1 a C_{36} o mezclas de los mismos, con el bien entendido de que cuando R_1 y R_2 son hidrógeno, R_3 no puede ser hidrógeno y R_4 se selecciona del grupo que consiste de alquileo de C_3 a C_{36} . Hablando en términos generales, la base de Lewis que contiene hidrógeno puede ser cualquier amina orgánica primaria, secundaria o terciaria o una amina orgánica cíclica. Cuando los radicales R_1 , R_2 , 10 R_3 , R_4 ó R_5 contienen más de dos átomos de carbono, pueden ser radicales orgánicos heterogéneos que contienen oxígeno, cloro, grupos nitro o mezclas de los mismos. Es decir, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden ser hetéreos, contener átomos de halógeno substituidos, grupos nitro o pueden comprender grupos tanto hetéreos como substituidos. Con referencia a R_1 , 15 R_2 , R_3 , R_4 y R_5 de estas fórmulas, el término "análogos substituidos" tal y como se usa en la especificación y en las cláusulas indica grupos R tal y como se describen y se substituyen con los substituyentes a los cuales se hace referencia en lo que antecede. Para los fines de esta invención, 20 cuando R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son hetéreos, se considerará que quedan en la clase de "análogos substituidos". En los casos en donde R_1 , R_2 y R_3 contienen grupos arilo, alcarilo o aralquilo el uso de un exceso del donador de trióxido de azufre se 25 requiere para compensar cualquier sulfonación de las unidades aromáticas.

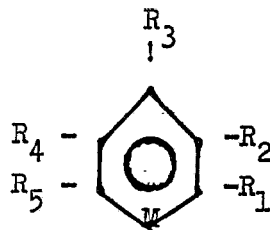
30 Son ilustrativos de estas bases de Lewis que contienen hidrógeno, la trimetilamina, trietilamina, dimetil-anilina, dietilanilina, piperidina, morfolina morfolina de N-etilo, dietilaminoacetal y 2-clorotrietilamina.

373193



Otros agentes formadores de complejo apropiados que contienen nitrógeno pueden representarse mediante la fórmula:

5



10

15

20

25

30

en donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 son hidrógeno, halógeno o alquilo, arilo, alcarilo, o aralquilo de C_1 a C_{36} . En casos en donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 contienen unidades aromáticas, se requiere el uso de un exceso del donador de trióxido de azufre, para compensar por cualquier sulfonación de estas unidades. Los radicales orgánicos R_1, R_2, R_3, R_4 ó R_5 pueden contener halógeno, átomos de oxígeno o grupos nitro. Con referencia a estos grupos R, el término "análogos substituidos" tal como se usa en la especificación y en las cláusulas significa grupos R tal y como se describe y tal y como se substituye con oxígeno o halógeno o que contienen oxígeno en la cadena decarbono. Además, el anillo cíclico fundido y las estructuras poliméricas son satisfactorias.

Son ilustrativos de este tipo de compuestos la piridina, piridina de 2-metilo, piridina de 2,6-dimetilo, quinolina, quinaldina, piridina de poli-2-vinilo, etc.

Los agentes formadores de complejo que contienen nitrógeno preferidos son trietilamina y tri-n-propilamina. La relación molar del donador de trióxido de azufre en nitrógeno en el complejo puede ser tan elevada así como de



5
 10
 15
 20
 25
 30

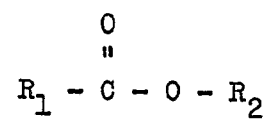
R_2 y R_3 , el término "análogos substituidos" tal y como se usa en la especificación y en las cláusulas significa R_3 substituido tal y como se describe en lo que antecede. La presencia de grupos alquilo, alcarilo o aralquilo en la base fija el uso de un exceso de SO_3 puesto que cierta cantidad del SO_3 se usa en la sulfonación de los grupos aromáticos.

10
 15

Son ilustrativas las bases de Lewis que contienen oxígeno apropiadas para usarse en la práctica de esta invención el tetrahidrofurano, para-dioxano, 2,3-dicloro-1,4-dioxano, meta-dioxano, 2,4-dimetil-1,3-dioxano, etc.

15

Otras bases de Lewis que contienen oxígeno apropiadas como agentes formadores de complejos son los ésteres que tienen la fórmula general:



15
 20
 25
 30

En donde R_1 y R_2 son alquilo, fenilo o bencilo de C_1 a C_{10} . Son ilustrativas de dichos ésteres el acetato de bencilo, acetato de butilo, propionato de butilo, benzoato de metilo, acetato de hexilo, benzoato de isobutilo, etil-o-bromobenzoato, acetato de p-nitrofenilo, etil-n-butirato, estearato de etilo, y acetato de etilfenilo.

25
 30

La reacción molar del donador de SO_3 con respecto a la base puede ser tan alta como de 15 a 1; de preferencia de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:1, y de manera que se prefiere considerablemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1, siendo la relación preferida sobre todas de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1. v. gr., de 3:1.

31.10.69

373193



Los solventes preferidos para la preparación de los complejos del donador de trióxido de azufre con agentes formadores de complejos que contienen oxígeno son los hidrocarburos clorados o el agente formador de complejo que contiene oxígeno. Son ilustrativos de dichos solventes clorados el tetracloruro de carbono, dicloroetano, cloroformo y cloruro de metileno. Los complejos pueden también prepararse mediante adición directa de reactivos si se toman precauciones para disipar el calor despedido.

Las reacciones de los complejos etéreos del SO_3 con las cadenas poliméricas que contienen grupos aromáticos se han encontrado que no son cuantitativas. Por lo tanto, es deseable el uso de un exceso del complejo para proporcionar la cantidad requerida de sulfonación.

Pueden usarse cualesquiera de las bases Lewis que contienen fósforo, oxígeno o nitrógeno individualmente como agentes formadores de complejo o pueden usarse mezclas de los mismos. Los agentes formadores de complejos preferidos son los compuestos de fósforo orgánicos.

Cuando el agente formador de complejo que contiene fósforo se usa, el complejo puede contener de aproximadamente la 15 moles del donador de trióxido de azufre por mol del agente formador de complejo, de preferencia de aproximadamente 1 a 9 moles, de mayor preferencia de aproximadamente 1 a 5 moles, y de preferencia máxima de 2 a 4 moles, v. gr., 3 moles.

Los agentes formadores de complejo preferidos con fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo y fosfato de trietilo, de preferencia el fosfato de trietilo. El donador de trióxido de azufre preferido es el SO_3 .

373193



En la práctica de esta invención, el polímero que va a sulfonarse se disuelve en un solvente apropiado y se hace reaccionar con un complejo que comprende al agente formador de complejo y el donador de trióxido de azufre a temperaturas moderadas. El medio del solvente debe ser uno mutuo tanto para el polímero como para el complejo. El solvente de preferencia es no aromático.

Son ilustrativos de dichos solventes los alcanos, alcanos clorados, éteres, ésteres o mezclas de los mismos. El alcano puede ser lineal, ramificado o cíclico.

Son ilustrativos de estos alcanos, el hexano, pentano, butano, ciclohexano, heptano y homólogos de los mismos y análogos a los mismos. Son ilustrativos de los alcanos clorados el cloruro de metilo, cloruro de etilo, dicloroetano, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o cualquier alcano superior o alcano clorado.

Son ilustrativos de los éteres y ésteres apropiados tetrahidrofurano, p-dioxano, éter de dietilo, éter de amiletilo, éter de bis-pentacloroetilo, éter de bis-beta-cloroisopropilo, acetato de butilo, acetato de isoamilo y acetato de ciclohexilo.

De preferencia el contenido de sólidos de la solución polimérica es menor de 25 por ciento en peso. De mayor preferencia es de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento en peso y de preferencia máxima es de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso. Aún cuando pueden usarse cementos que tengan contenidos de sólido tan elevados así como de 60 por ciento en peso, hay un problema en el manejo debido a la alta viscosidad.

El complejo puede formarse a temperatura de apro-

31.10.69



5 ximadamente -100°C . hasta aproximadamente $+100^{\circ}\text{C}$., de ma-
 yor preferencia de aproximadamente -40 a $+40^{\circ}\text{C}$. De prefe-
 rencia, el complejo se prepara inmediatamente antes de usar-
 se. La preparación in situ del complejo en la solución po-
 10 limérica se ha encontrado que también es adecuada. Cuando
 el complejo se prepara antes de usarse, su concentración
 en el solvente debe ser de aproximadamente 0,5 a aproxima-
 damente 25 por ciento en peso, de mayor preferencia de a-
 proximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso,
 y de preferencia máxima de 10 a 20 por ciento en peso, v.
 gr., 18 por ciento en peso.

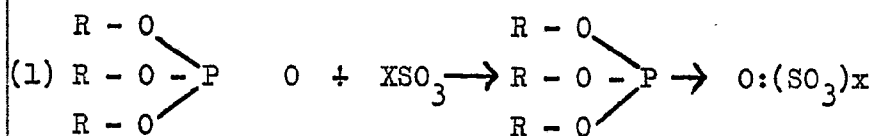
15 La sulfonación del polímero se lleva a cabo a una
 temperatura entre -100 y $+100^{\circ}\text{C}$. La sulfonación ocurre
 cuando el complejo en solución se añade a la solución poli-
 mérica. El tiempo de reacción puede ser de 5 segundos a
 3 horas. El producto permanece soluble a través del perío-
 do de reacción. El producto se recupera mejor mediante
 evaporación instantánea de los solventes en agua caliente.
 El agua descompone también el complejo sin reaccionar.

20 Los polímeros sulfonados pueden purificarse adi-
 cionalmente si es necesario amasándose en presencia de ce-
 tonas o alcoholes de bajo punto de ebullición. Los mate-
 riales preferidos para este fin son acetona y metanol. Des-
 pués de amasarse los polímeros se secan en un molino calien-
 25 te. Los productos recuperados son solubles en una variedad
 de solventes lo cual indica que se ha logrado la sulfonación
 sin degradación.

30 Es ilustrativo del complejo de trióxido de azufre
 se forma haciendo reaccionar un agente de complejo con SO_3
 el complejo de fosfato de trialquilo/ SO_3 que se muestra en



la ecuación (1):

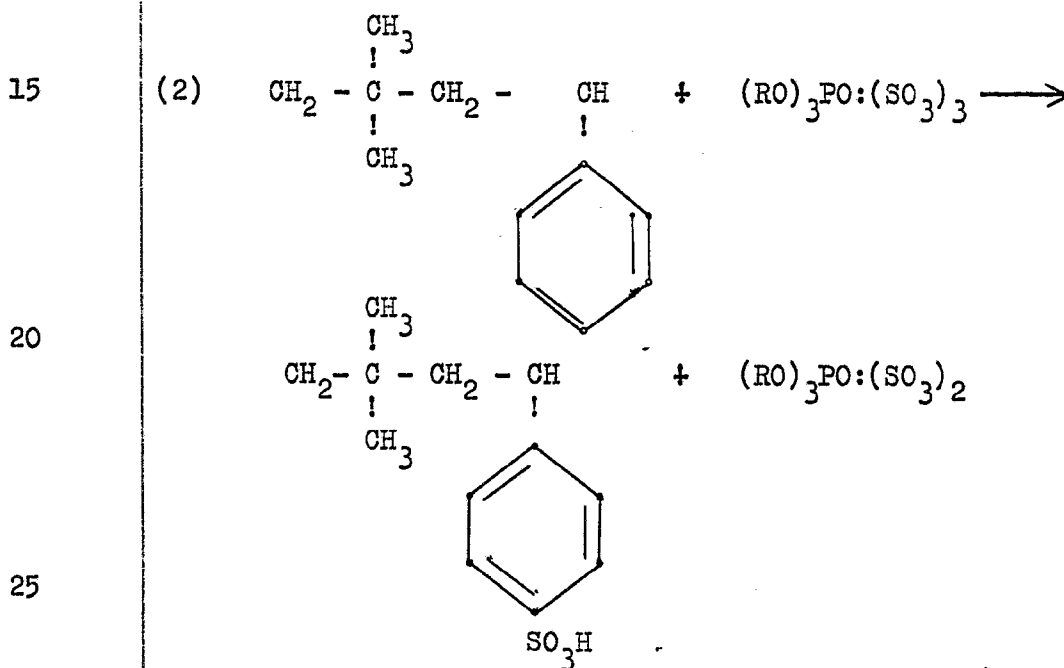


5

en donde R es un grupo alquilo y X representa los moles de SO_3 por mol del compuesto de fósforo. De preferencia, X es de aproximadamente 1 a aproximadamente 7; de mayor preferencia es de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, v. gr., de 3.

10

Una reacción de sulfonación típica avanza de la siguiente manera:



20

25

Los iones de metal que son apropiados para formar los copolímeros iónicos de la presente invención pueden clasificarse en dos grupos: los iones de metal no formados en complejo y los iones de metal formados en complejo. En el

30

373193



ión de metal no formado en complejo, la valencia del ión corresponde a la valencia del metal. Estos iones de metal se obtienen de sales de metal comúnmente conocidas y usadas.

5 Los iones de metal complejos son aquellos en donde el metal se enlaza en más de un grupo de sal de un tipo y por lo menos uno de los cuales se ioniza y uno de los cuales no se ioniza. Puesto que la formación de los polímeros iónicos requiere solamente una valencia ionizada, dichos iones de metal complejos son igualmente bien apropiados para usarse en la presente invención. La utilidad de los iones de metal complejos que se emplean en la formación de los copolímeros iónicos corresponde en sus valencias ionizadas a aquellos de los iones no formados en complejo.

10

15 Los metales monovalentes desde luego quedan excluidos pero los metales valentes superiores pueden incluirse dependiendo de que cantidad de iones metálicos se forman en complejo y cuantos pueden ionizarse. Los iones de metal complejos preferidos son aquellos en donde todas, excepto una de las valencias de metal se forman en complejo y una se ioniza fácilmente. En particular, pueden utilizarse las sales mezcladas de ácidos muy débiles tales como ácido esteárico y ácidos ionizados tales como ácidos fórmico y acético.

25 Los iones de metal no formados en complejo que son apropiados para formar los copolímeros iónicos en la presente invención comprenden metales mono, di, tri y tetra-valentes en los grupos I, II, III, IV, V, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. (Véase la página

30 B-3, Diario de Química y Física, Chemical Rubber Publishing

373193



Company, Edición cuadrogésimaséptima). Los iones de metal monovalentes apreciados son Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , Ag^+ , Hg^+ , y Cu^+ . Los iones de metal divalente apropiados son Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Sn^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , y Zn^{+2} . Los iones de metal trivalente apropiados son Al^{+3} , Sc^{+3} , Fe^{+3} y Y^{+3} . Los iones de metal tetravalente apropiados son Sn^{+4} , Zr^{+4} , Ti^{+4} , y Pb^{+4} .

Además de los iones de metal, pueden usarse para formar los enlaces iónicos otros materiales básicos tales como aminas primarias, secundarias y terciarias. Las aminas preferidas tienen una constante de basicidad, K_b , mayor de 10^{-3} . La basicidad puede definirse mediante la expresión:

$$K_b = \frac{[\text{Producto}]}{[\sim \text{SO}_3\text{H}][\text{Amina}]}$$

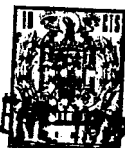
para la reacción de $\sim \text{SO}_3\text{H} + \text{Amina} \rightleftharpoons \text{Producto}$
 en donde:

$[\text{Producto}]$ = Concentración de Producto

$[\sim \text{SO}_3\text{H}]$ = Concentración de los grupos de Acido Sulfónico en el polímero

$[\text{Amina}]$ = Concentración de amina

Las aminas preferidas tienen un valor de K_b dentro de la escala de 10^{-3} a aproximadamente 10^{+6} , de preferencia de aproximadamente 10^3 a 10^{-2} . Son ilustrativas de dichas aminas la piperazina anhidra, tri-n-propilamina, trietilamina y trietanolamina. Las aminas secundarias y terciarias son las preferidas, especialmente piperazina



y tri-n-propilamina.

La capacidad de fabricación por fusión del polímero iónico es afectada no solamente por el número de degradaciones sino también hasta un mayor grado mediante la naturaleza de la degradación. Por ejemplo, en la preparación de iónomeros de ácido sulfónico de copolímeros homogéneos de estireno e isobutileno, el contenido iónico en donde se usa una sal monovalente $[M^+]$ de preferencia es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % molar de grupos $[M^+ \text{ sulfonato de estireno}]$; de mayor preferencia a aproximadamente 4 a 16 por ciento molar; y de preferencia máxima de aproximadamente 8 a 12 por ciento molar.

En la sulfonación de los polímeros de esta invención se prefiere que el complejo de SO_3 esté presente en el medio de reacción a aproximadamente 0,2 por ciento molar a aproximadamente 20 por ciento molar; de preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento molar; de mayor preferencia de 2 a aproximadamente 16 por ciento molar; y de preferencia máxima de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 por ciento molar. Los polímeros preferidos de esta invención contienen aproximadamente 0,2 por ciento molar a aproximadamente 20 por ciento molar de $-SO_3H$; de mayor preferencia de aproximadamente 2 a aproximadamente 16 por ciento molar; y de preferencia máxima de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 por ciento molar. Aproximadamente 1 a aproximadamente 100 por ciento de los grupos de $-SO_3H$.

Para los iones de metal divalente $[M^{+2}]$ tales

373193



como Zn^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , y Ba^{+2} , en el contenido iónico de preferencia es menor de aproximadamente 12 moles de grupos $[M^{+2}(\text{sulfonato de estireno})_2]$ por 100 unidades monoméricas. Para los iones de metal trivalente $[M^{+3}]$ tales como Al^{+3} , Fe^{+3} , y Co^{+3} , el contenido iónico de preferencia debe ser menor de 1.0 mol de grupos $[M^{+3}(\text{sulfonato de estireno})_3]$ por 100 Unidades monoméricas.

Las ventajas especiales de los ionómeros de esta invención pueden apreciarse más fácilmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

Se preparó un copolímero homogéneo de estireno e isobutileno en un reactor de rebosamiento convencional. El reactor contenía un alojamiento de cámara central, un agitador y dos cámaras externas para la circulación de los reactivos. El reactor se suspendió en un baño de temperatura. Se usaron dos líneas de alimentación. La primera contenía los monómeros disueltos en un solvente y la segunda contenía el catalizador disuelto. Ambas alimentaciones se congelaron previamente hasta la temperatura apropiada.

La temperatura de reacción era de $-90^{\circ}C$. y el tiempo de reacción era de 30 minutos. La Alimentación del monómero consistía de 40 por ciento en peso de estireno y 60 por ciento en peso de isobutileno. Los monómeros se diluyeron en una concentración de 17,5 por ciento en una mezcla de 60/40 de cloruro de metilo y hexano. El catalizador era AlO_3 a concentración de 0,12 por ciento en peso.

Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, la actividad del catalizador se destruye mediante enlaxamiento.

31.10.1969

375193



5 miento en alcohol isopropílico. El copolímero se recuperó y se secó. La viscosidad intrínseca era de 1.0099 (1 gramo /litro de tolueno a temperatura de 25,84°C). El copolímero tenía un peso molecular promedio de viscosidad de 330.000; un contenido de estireno de 39,3 por ciento en peso se determinó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

10 El producto expidió capacidad portadora de esfuerzo insatisfactoria tal y como se muestra en el Cuadro I, y era soluble en ciertos solventes no polares tales como benceno y tetracloruro de carbono pero no se expandió en solventes polares tales como alcohol o agua tal y como se demuestra en el Cuadro II.

EJEMPLO 2

15 Se sulfonó el producto del Ejemplo 1 mediante el método dado a conocer en la Patente Norteamericana Número 3.072.618. Veinte gramos del polímero se disolvieron en 760 milímetros de dicloroetano seco al cual se añadió una solución de 100 mililitros de 3,35 mililitros de fosfato de trietilo con 2,48 mililitros de trióxido de azufre recién
20 destilado en dicloroetano. El tiempo de reacción era de 10 minutos a temperatura de 10°C. El polímero contenía $7,12 \times 10^{-4}$ equivalente de SO_3H por gramo (más o menos 4,9 moles de estireno sulfonado por 100 unidades monoméricas en el
25 copolímero).

Las propiedades físicas del copolímero se muestran en el Cuadro I y sus características de solubilidad en el Cuadro II.

31.10.1969



PROPIEDADES DE RESISTENCIA FISICA DE LOS COPOLIMEROS HOMOGENEOS DE ESTIRENO E ISOBUTILENO A 25°C. (Régimen de tracción = 12,70 centímetros por minuto)

	Material * (Ejemplo)	Resistencia la tensión kgs/cm ²	Módulo (300%) ² Kgs/cm	Alargamiento, %
I-	Copolímero de Estireno e Isobutileno	19,53	3,51	1900
II-	4,9% molar de ~ SO ₃ H	59,40	12,60	1100
III-	4,9% molar de ~ SO ₃ Na	52,36	27,42	750
IV-	13,3% molar de ~ SO ₃ H	103,34	46,50	500
V-	18,1% molar de ~ SO ₃ H	94,90	32,83	580
VII-	13,1% molar de ~ SO ₃ H + 5% molar ³ de Zn(~SO ₃ ⁻) ₂	70,30	29,53	510
VIII-	20,7% molar de ~ SO ₃ H	65,38	32,55	440
IX-	10,7% molar de ~ SO ₃ H + 10% molar de Zn(~SO ₃ ⁻) ₂	101,24	77,33	380

* No llenado

31.10.69

373193

5 N



COMPORTAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS HOMOGENEOS DE ESTIRENO
E ISOBUTILENO SULFONADOS HACIA LOS SOLVENTES POLARES Y NO
POLARES (A 25°C).

Material (Ejemplo)	Expansión en volumen %			
	Benceno	Tetracloro- ruro de carbono	Metanol	Agua
I- Copolímero de Estireno e Iso- butileno	soluble	soluble	0	0
II- 4,9% molar de ~SO ₃ H	soluble	soluble	226	17,3
III- 4,9% molar de ~SO ₃ ⁻ Na ⁺	soluble	923	4,2	3,3
IV- 13,3% molar de ~SO ₃ H	170	307	soluble	97,4
V- 18,1% molar de ~SO ₃ H	13,9	50,8	soluble	191,6
VII- 13,1% molar de ~SO ₃ H + 5% molar de Zn ³⁺ (~SO ₃ ⁻) ₂	22,0	62,1	soluble	170
VIII- 20,1% molar de ~SO ₃ H	17,6	48,6	soluble	150,5
IX - 10,7 molar de ~SO ₃ H + 10,0% molar de Zn(~SO ₃ ⁻) ₂	29,6	89,9	soluble	58,9

31.10.69

373193

EJEMPLO 3

El producto del Ejemplo 2 se convirtió en un interpolímero iónico incorporando en el mismo equivalentes exactos de metóxido de sodio. Durante el calentamiento se expulsa el alcohol metílico. El material es capaz de tratarse fácilmente, es moldeable y capaz de volverse a trabajar. Las propiedades de resistencia son buenas (Cuadro I). El material exhibe propiedades de solvencia semejantes a aquellas del producto que se describe en el Ejemplo 2 (véase el Cuadro II).

EJEMPLO 4

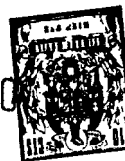
El material del Ejemplo 1 se sulfonó (usando los procedimientos generales señalados en el Ejemplo 2) para obtener un producto con $1,93 \times 10^{-3}$ equivalente de SO_3H /gramo de polímero, tal y como se determina mediante valoración (véase el Ejemplo 2) y los análisis de azufre elemental. Esto corresponde a 13,3 moles de unidades de estireno sulfonadas por 100 unidades monoméricas. El material exhibe propiedades excelentes de sustentación de esfuerzos (véase el Cuadro I) y una amplia escala de temperaturas a través de la cual es de la naturaleza del caucho. Puede volverse a tratar fácilmente bajo condiciones de moldeo (138°C. y 2 toneladas de presión). El material tiene resistencia aumentada a los solventes no polares y resistencia disminuida a los solventes polares (Cuadro II)

EJEMPLO 5

El material del Ejemplo 1 se sulfonó mediante el método del Ejemplo 2 para obtener un producto con 18,1 mo-

31.10.1969

5 NO



5 les de unidades de estireno sulfonadas por 100 unidades monoméricas. El producto era muy resistente y elástico (Cuadro I) y era capaz de volverse a tratar bajo las condiciones de moldeo. Era algo resistente a los solventes no polares pero era afectado considerablemente por los solventes polares (véase Cuadro II).

EJEMPLO 6

10 El producto del Ejemplo 5 se convirtió en un interpolímero iónico incorporando en el mismo equivalentes exactos de metóxido de sodio. El producto difícilmente era capaz de tratarse. Evidentemente apenas excedió el límite superior para el carácter iónico.

15 EJEMPLO 7

20 El material del Ejemplo 5 se convirtió en un interpolímero iónico mediante la adición de ZnO de manera tal que se hicieron iónico 5 moles del estireno sulfonado/100 unidades monoméricas. El producto era capaz de tratarse fácilmente y capaz de volverse a tratar a temperatura de moldeo (138°C.) y presión (12 toneladas). El producto era bastante resistente (Cuadro I) y tenía buena resistencia al solvente no polar (Cuadro II).

25 EJEMPLO 8

30 El material del Ejemplo 1 se sulfonó mediante el método del Ejemplo 2 para obtener un producto con 20,7 moles de unidades de estireno sulfonadas por 100 unidades monoméricas. El producto era resistente (Cuadro I) y capaz de volverse a tratar. El material se expandió hasta cierto

31.10.1969



grado mediante los solventes no polares y se afectó considerablemente mediante los solventes polares (Cuadro II).

EJEMPLO 9

5 El material del Ejemplo 8 se convirtió en un interpolímero iónico añadiendo ZnO de manera tal que 10 moles del estireno sulfonado/100 unidades monoméricas se hicieron iónicos. El producto era capaz de tratarse y volverse a tratar fácilmente bajo las condiciones de moldeo. El
10 material sólo se expandió ligeramente mediante los solventes no polares.

EJEMPLO 10

Usando el método 2, se sulfonó el estireno e isobutileno a varios niveles. El módulo se determinó en las
15 muestras sulfonadas tanto antes como después de la preparación de los ionómeros mediante el método del Ejemplo 3.

La Figura 1 muestra el efecto del enlace de hidrógeno y los enlaces iónicos en el módulo. La Figura 1a muestra que a medida que aumenta el porcentaje molar de los
20 grupos SO_3H hay un leve aumento en el módulo. El contraste, la conversión del producto en ionómeros aumenta radicalmente el módulo. Por ejemplo, la Figura 1b muestra una muestra de copolímeros de estireno e isobutileno que contiene aproximadamente 16,15 moles por ciento de SO_3H convertido en un ionómero con varios grados de degradación
25 iónica. Sorprendentemente hay un cambio radical en el módulo con el contenido iónico.

La figura II muestra la resistencia a la tensión del copolímero de estireno e isobutileno no sulfonado en
30 comparación con el mismo producto que contiene 15,15 por

31.10.1969

- 32 -

373193



ciento molar de SO_3H y varios grados de contenido iónico.

5 La curva A muestra la resistencia a la tensión del polímero no sulfonado como una función de la temperatura. A temperatura de 20°C . el polímero tiene una resistencia a la tensión de menos de 26,364 kilogramos por centímetro cuadrado. A menos de 60°C . la resistencia a la tensión es virtualmente de cero (0).

10 En contraste, el polímero que contiene aproximadamente 16,15 por ciento molar de SO_3H (Curva B) tiene una resistencia a la tensión a temperatura de 20°C . en exceso de 42,180 kilogramos por centímetro cuadrado y de casi 35,150 kilogramos por centímetro cuadrado a temperatura de 100°C .

15 La conversión de sólo aproximadamente 4 por ciento molar de SO_3H en el ionómero de calcio (Curva C) da por resultado un producto que tiene una resistencia a la tensión en exceso de 63,270 kilogramos por centímetro cuadrado a temperatura de 20°C . y de aproximadamente 38,665 kilogramos por centímetro cuadrado a temperatura 100°C .

20 Las ventajas de usar un ión monovalente para formar el ionómero se muestran en la curva D. Con aproximadamente 12 por ciento molar de los grupos SO_3H convertidos en sal de sodio, el polímero tiene una resistencia a la tensión de aproximadamente 105,454 kilogramos por centímetro cuadrado; sin embargo a temperatura de 100°C . la resistencia a la tensión es menor de 28,120 kilogramos por centímetro cuadrado. Por lo tanto, a pesar de la resistencia a la tensión a temperatura ambiente alta, el polímero se puede tratar fácilmente a temperaturas moderadas.

30 Es evidente de los ejemplo que anteceden que el polímero puede contener aproximadamente de 0,5 a aproxima-

31.10.1969



5 damente 20 por ciento molar de grupos SO_3H . Una cantidad tan pequeña así como de 1 por ciento molar de $(SO_3)_n^M$ en donde n representa la valencia del ión de metal, M, da por resultado un ionómero de propiedades mejoradas. De preferencia, el contenido iónico, es decir, los grupos $(SO_3)_n^M$, es de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 por ciento molar; y de preferencia máxima de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 por ciento molar.

10 EJEMPLO 11

Los ejemplos anteriores han descrito la sulfonación de un copolímero de estireno e isobutileno homogéneo purificado. Nos es necesario purificar el producto antes de la sulfonación tal y como se describe en este ejemplo. El material del Ejemplo 1 se preparó de nuevo excepto que la actividad del catalizador no se inactivó enfriando la reacción en alcohol isopropílico. En vez de esto el licor de la reacción (cloruro de metilo/hexano = 60/40) se mantuvo a temperatura de $-40^{\circ}C$. y el copolímero de estireno e isobutileno se sulfonó directamente con reactivos de fosfatos de trietilo y trióxido de azufre. El polímero se recuperó y se analizó. El material contenía 5,57 moles de estireno sulfonado/100 unidades monoméricas. Las propiedades del material se encontró que eran idénticas en todos aspectos a una preparación cuidadosamente purificada (en dicloroetano).

Es fácilmente evidente que el polímero iónico del copolímero de estireno e isobutileno homogéneo es un material termoplástico apropiado para usarse en la fabricación mediante extrusión, moldeo por inyección o moldeo por com-

31.10.1969

373193

5 NO



5 presión. Debido a su comportamiento inusitado con respecto a los solventes, el producto encuentra utilidad en la fabricación de pinturas cauchotadas, agente espesadores alcohólicos, floculantes, receptores de colorante y adherentes a los metales.

EJEMPLO 12

10 Se preparó un polímero e injerto de estireno y butilo usando el método de la Solicitud Norteamericana Número de Serie 568.001. Específicamente, se disolvieron 100 gramos de caucho clorobutílico HT-1066 en un sistema de solvente de 900 milímetros de heptano y 1000 milímetros de propano a temperatura de -50°C . Se añadieron 206,3 gramos de estireno recién destilado y luego 2,87 gramos de 15 un catalizador AlEt_2Cl . La reacción avanzó durante 90 minutos. Al final de este periodo de tiempo el producto se recuperó y se secó; el rendimiento fue de 249,0 Gramos. El producto se extrajo con acetona para remover el homopolímero de estireno. El resto del material se solubilizó en 20 CME (cetona de metiletilo) para separar el material precipitado gelatinoso. La fracción soluble en cetona de metiletilo se recuperó y se secó. Se disolvieron 5 gramos de este material en 190 mililitros de dicloroetano. El procedimiento de sulfonación de la Patente Norteamericana Número 25 3.072.618 se usó a continuación. Se añadieron 0,38 mililitros de fosfato de trietilo seguidos por 0,28 mililitros de trióxidos de azufre a temperatura de 5°C . La reacción avanzó durante 10 minutos y luego se terminó mediante enfriamiento y el producto se recuperó.

30 El análisis del copolímero de injerte de estireno

31.10.1969

373193



y butilo mostró una viscosidad intrínseca de 0,77 en tolueno y 42 por ciento de estireno mediante espectroscopia infrarroja. Las propiedades de una almohadilla moldeada por compresión eran: resistencia a la tensión = 196,840 kilogramos por centímetro cuadrado; alargamiento a la rotura = 375 por ciento.

La valoración de la base de ácido del copolímero de injerto iónico de estireno y butilo en una mezcla de 50/50 de tolueno y metanol con 0,1 de $KOC(CH_3)_3$ de concentración N-normal demostró que este producto tenía $8,83 \times 10^{-4}$ equivalentes de ácido por gramo. El contenido de azufre se encontró que era de 2,84 por ciento en peso.

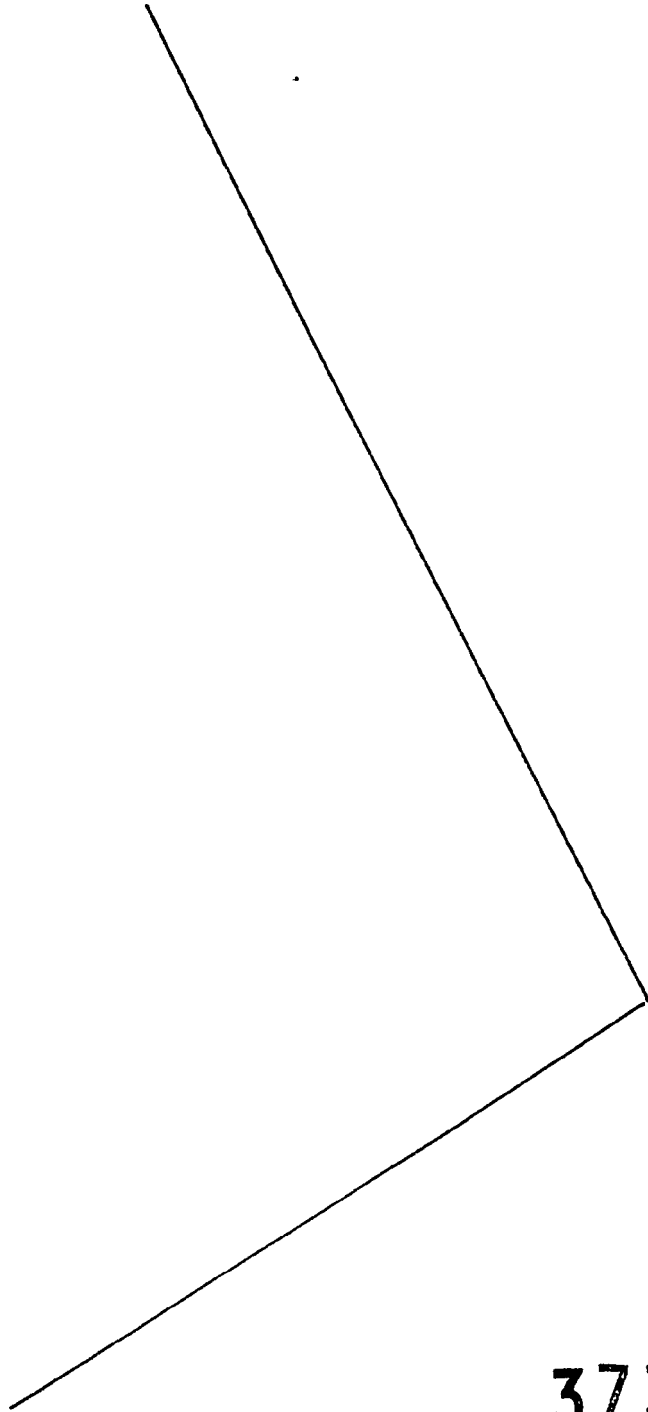
El copolímero de injerto sulfonado de estireno y butilo se elaboró en el producto iónico disolviendo el material en una mezcla de 50/50 de tolueno y metanol y añadiendo $8,83 \times 10^{-4}$ equivalentes de metóxido de sodio. El producto precipitado se secó y se moldeó por compresión a temperatura de 150°C, y presión de 12 toneladas durante 10 minutos. El objeto moldeado era termoplástico y podía volverse a moldear bajo las condiciones anteriores. Las propiedades de una almohadilla moldeada era resistencia a la tensión igual 96,311 kilogramos por centímetro cuadrado y alargamiento a la rotura - 225 por ciento. El copolímero de injerto iónico era decididamente más rígido que el copolímero de injerto no iónico.

El copolímero de injerto iónico exhibió una resistencia inusitada al solvente en comparación con el copolímero de injerto no iónico. Se muestra un resumen de los efectos de los varios disolventes, en el Cuadro III. Se verá que aún cuando el copolímero de injerto no iónico se

31.10.69



expandió considerablemente o se disolvió en ciertos materiales orgánicos, el copolímero de injerto iónico era insoluble o solamente se expandió.



31.10.69

- 37 -

373193



69

CUADRO IIICOMPORTAMIENTO DEL COPOLIMERO DE INJERTO Y EL COPOLIMERO DE INJERTO IÓNICO HACIA LOS SOLVENTES

<u>Solvente</u>	<u>Copolímero de Injerto</u>	<u>Copolímero de Injerto Iónico</u>
Benceno	soluble	se expande ligeramente
Tetracloruro de carbono	soluble	se expande
Heptano	altamente expandido	insoluble (no expandido)
Metanol	insoluble	insoluble
Acetona	insoluble	insoluble
Cetona de Metiletilo	soluble	insoluble
Agua	insoluble	insoluble

31.10.69

- 38 -

373193



EJEMPLO 13

5 Se preparó un copolímero de injerto de estireno y clorobutilo que contenía 63 por ciento de estireno. Se añadieron 90,9 gramos de estireno recién destilado 24 gramos de caucho clorobutílico HT-1066 en 313 mililitros de cloruro de etilo más 313 mililitros de metilciclohexano. Se usaron 0,14 gramos del catalizador $qAlEt_2Cl$ y la temperatura era de $14^{\circ}C$. El tiempo de reacción fue de 172 minutos. El rendimiento fue de 107 gramos. El producto se extrajo con acetona; la fracción de cetona de metiletilo se recuperó y se analizó. La viscosidad intrínseca de este material en tolueno era de 0,36.

15 La sulfonación del material se llevó a cabo de la manera que se describe en la Patente Norteamericana Número 3.072.618. Se disolvieron 5,0 gramos del producto en 190 mililitros de dicloroetano al cual se habían añadido a temperatura de $5^{\circ}C$. 0,57 mililitros de fosfato de trietilo y 0,42 mililitros de trióxido de azufre. Después de que se completó la reacción el producto se recuperó y se analizó. La valoración de base de ácido indicó que el material contenía $3,77 \times 10^{-3}$ equivalente de ácido sulfónico de estireno por gramos. El material se hizo iónico disolviéndolo en una mezcla de 50/50 de tolueno y metanol y añadiendo $3,77 \times 10^{-3}$ equivalentes de metóxido de sodio. Los solventes se evaporaron en el copolímero de injerto iónico secado se recuperó. Este producto podía moldearse por compresión fácilmente a temperatura de $150^{\circ}C$. y presión de 12 toneladas durante 5 minutos. El material era capaz de volverse a tratar con gran facilidad bajo estas condiciones de moldeo. Como en el Ejemplo 12, este copolímero de injerto

373193



iónico era decididamente más rígido que el copolímero de injerto no iónico. Se proporciona a continuación una comparación de las propiedades a la tensión de los dos productos.

5

CUADRO IV

<u>Material</u>	<u>Resistencia a la tensión kgs/cm²</u>	<u>% de Alargamiento a la rotura</u>
Copolímero de Injerto de Estireno y butilo	108,97	200
Copolímero de Injerto Iónico de Estireno y Butilo	281,20	2

10

EJEMPLO 14

15

Un caucho de estireno y butadieno comercial que contenía 23 por ciento en peso de estireno y 77 por ciento en peso de butadieno, que tenía un peso molecular promedio del número de osmometría de membrana de 120.000, se sulfonó de la siguiente manera.

20

El SBR se purificó disolviendo 50 gramos de caucho en 500 mililitros de hexano y precipitando el polímero en 10 litros de metanol. El caucho se secó en un mezclador de caucho a temperatura de aproximadamente 116°C.

25

Cantidades de 5 gramos del material purificado se sulfonaron usando un complejo de $(EtO)_3PO:(SO_3)_3$ para formar los polímeros que tienen varios niveles de sulfonación.

30

La sulfonación se llevó a cabo en mezclas de solvente de ciclohexano y cloruro de etileno. El polímero se disolvió en la mezcla del solvente, y los complejos que se prepararon en cloruro de metileno se añadieron por gotas,

373193

5 NOV



con agitación. La reacción se llevó a cabo a través de un período de 10 (diez) minutos a temperatura de 25°C.

5 La conversión de los polímeros que contienen ácido sulfónico en ionómeros se logró haciendo reaccionar el polímero de ácido sulfónico con un exceso de 2/1 de NaOH disuelto en el metanol. Los polímeros se recuperaron vir-
10 tiendo la solución polimérica en agua hirviendo evaporando instantáneamente de esta manera los solventes y precipitan- do el polímero. El polímero recuperado se secó a tempera- tura de 130°C.

El cuadro V resume los distintos resultados de los experimentos. Se observará que el polímero del ácido sulfónico es soluble a 6,5 por ciento molar de SO_3H lo cual indica que no ha habido degradación. Los polímeros eran
15 termoplásticos y podían moldearse y volverse a moldear a temperatura de 130°C. y presión de 632,700 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica.

Aún cuando la sulfonación se ha descrito en tér-
20 minos de sulfonación del núcleo aromático, se cree que en polímeros tales como SBR que contienen un alto grado de no saturación aromática los sitios de no saturación también se sulfonan. No deseando quedar limitados mediante ningun-
25 na teoría, se supone que las mitades del ácido sulfónico se distribuyeron entre los sitios de la no saturación no aromática y los anillos aromáticos dependiendo en la rela- ción molar de la no saturación al anillo aromático y la reactividad de los sitios sulfonados. Se cree que los si-
30 tios de no saturación son más reactivos que el anillo aromático. Por lo tanto, en un polímero tal como SBR la preponderancia de los grupos del ácido sulfónico se añade en

373193



los sitios no aromáticos de no saturación.

Puesto que los grupos de SO_3H pueden estar pendientes ya sea del anillo aromático o del fundamento o base del polímero, su concentración en el polímero se expresa en porcentaje molar basándose en el polímero en vez de en las unidades aromáticas. Es deseable que el SBR sulfonado de esta invención contenga aproximadamente 20 por ciento molar del grupo SO_3H ; de preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento molar; de mayor preferencia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12 por ciento molar, de preferencia máxima de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 por ciento molar, v. gr., 3,0 por ciento molar. Puede neutralizarse de aproximadamente 1 a 100 por ciento de los grupos SO_3H para formar el ionómero.

31.10.69

- 42 -

373193

POOR
QUALITY

31.10.69

- 43 -

373193

373193

PREPARACION Y PROPIEDADES DE UN COPOLIMERO
CUADRO V

ESTIRENO Y BUTADIENO SULFONADO (SBR)

SBR Gm.	Solventes, mililitros	Reactividad Disponble en la solu- ción, Moles	SO ₃ usado, Moles	(EtO) ₃ PO usado, Moles	CH ₂ CL ₂ ml.	NaOH gm	CH ₃ OH ml	SO ₃ H % molar	SO ₃ Na % molar	Condición de la Reacción
5	100 ml de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ CL ₂	0,0823	4,1x10 ⁻⁴	1,37x10 ⁻⁴	1,0	0	0	0,48	0	soluble
5	100 ml de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ CL ₂	0,0823	4,1x10 ⁻⁴	1,37x10 ⁻⁴	1,0	0,0328	1,0	0	0,50	soluble
5	100 ml de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ CL ₂	0,0823	1,23x10 ⁻³	4,1x10 ⁻⁴	1,0	0	0	1,42	0	soluble
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ CL ₂	0,0823	1,23x10 ⁻³	4,1x10 ⁻⁴	1,0	0,0984	1,0	0	1,51	soluble
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml. de CH ₂ CL ₂	0,0823	2,46x10 ⁻³	8,2x10 ⁻⁴	2,0	0	0	2,82	0	soluble
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml. de CH ₂ CL ₂	0,0823	2,46x10 ⁻³	8,2x10 ⁻⁴	2,0	0,1968	2,0	0	2,90	soluble
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml. de CH ₂ CL ₂	0,0823	5,76x10 ⁻³	1,9x10 ⁻³	3,0	0	0	6,5	0	soluble



5 NO

CUADRO V

PREPARACION Y PROPIEDADES DE UN COPOLIMERO

SBR Gm.	Solventes, mililitros	Reactividad Disponibile en la solu- ción, Moles	SO ₃ usado, Moles	(EtO) ₃ PO usado, Moles	ESTIR CH ₂ Cl ₂ ml.
5	100 ml de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ Cl ₂	0,0823	4,1x10 ⁻⁴	1,37x10 ⁻⁴	1,0
5	100 ml de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ Cl ₂	0,0823	4,1x10 ⁻⁴	1,37x10 ⁻⁴	1,0
5	100 ml de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ Cl ₂	0,0823	1,23x10 ⁻³	4,1x10 ⁻⁴	1,0
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml de CH ₂ Cl ₂	0,0823	1,23x 10 ⁻³	4,1x10 ⁻⁴	1,0
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml. de CH ₂ Cl ₂	0,0823	2,46x10 ⁻³	8,2x10 ⁻⁴	2,0
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml. de CH ₂ Cl ₂	0,0823	2,46x10 ⁻³	8,2x10 ⁻⁴	2,0
5	100 ml. de ciclohexano + 40 ml. de CH ₂ Cl ₂	0,0823	5,76x10 ⁻³	1,72x10 ⁻³	3,0

373193

31.10.69

- 43 -

**POOR
QUALITY**



5 NO

CUADRO V
NÚMERO

ESTIRENO Y BUTADIENO SULFONADO (SBR)

	(EtO) ₃ PO usado, Moles	CH ₂ Cl ₂ ml.	NaOH gm	CH ₃ OH ml	SO ₃ H % molar	SO ₃ Na % molar	Condición de la Reacción
4	1,37x10 ⁻³	1,0	0	0	0,48	0	soluble
4	1,37x10 ⁻³	1,0	0,0328	1,0	0	0,50	soluble
3	4,1x10 ⁻³	1,0	0	0	1,42	0	soluble
-3	4,1x10 ⁻³	1,0	0,0984	1,0	0	1,51	soluble
3	8,2x10 ⁻⁴	2,0	0	0	2,82	0	soluble
3	8,2x10 ⁻⁴	2,0	0,1968	2,0	0	2,90	soluble
3	1,92x10 ⁻³	3,0	0	0	6,5	0	soluble

373193



5

La mejora en las propiedades físicas puede demostrarse fácilmente comparando el estireno y butadieno con el mismo polímero que se ha sulfonado y convertido en el ionómero de sodio. Las propiedades físicas se muestran en el Cuadro VI.

CUADRO VI

PROPIEDADES DEL SBR SULFONADO

SO_3H % Molar	SO_3Na % molar	Tensión Kgs/cm ²	Módulo (50%) kg/cm ²	Módulo (300%) kg/cm ²	Alarga- miento, %	Fijación a la ro- tura, %
0	0	2,46	2,74	2,88	570	400
0,48	0					
0,48	0	5,24	2,81	4,43	680	350
0	0,5	4,49	2,81	3,73	800	350
1,42	0					
1,42	0	10,54	4,22	6,64	700	200
0	1,51	16,13	6,33	11,95	630	40
2,82	0	32,34	5,69	16,33	580	30
0	2,90	37,26	10,97	26,36	650	5
6,5	0	45,70	11,95	42,18	340	0

25

Es fácilmente evidente que la sulfonación mejora las propiedades del polímero. Por ejemplo, con una cantidad tan pequeña así como 0,48 por ciento molar de SO_3H en el polímero se ha aumentado la resistencia a la tensión en más del 100 por ciento. Los polímeros sulfonados pueden curarse de cualquier manera convencional.

EJEMPLO 15

30

Usando el método de la Patente Norteamericana Nú-

31.10.69

373193

5 NOV



mero 3.265.765 que se incorpora en la presente por referencia, se preparó un polímero de bloque de estireno y butadieno que contenía 300 por ciento en peso de estireno (S) y 70 por ciento en peso de butadieno (B). La estructura del polímero era S-B-S en donde S representa secuencias de estireno que tienen un peso molecular promedio en número de aproximadamente 15.000 y B representa las secuencias de butadieno que tienen pesos moleculares promedio en número de aproximadamente 50.000.

El polímero se sulfonó de la manera del Ejemplo 14. Los resultados se tabulan en el Cuadro VII.

373193



CUADRO VII

SULFONACION DE UN COPOLIMERO DE BLOQUE DE ESTIRENO-BUTA-
DIENO-ESTIRENO

	Reacti- vidad Dispo- nible en la solu- ción, gramos, moles	Sistema de Solventes	SO ₃ usado moles	(EtO) ₃ PO usado, moles	ClCH ₂ CH ₂ Cl milili- tros	SO ₃ H % molar
10	0,158	100 ml de ciclohexa- no + 40 ml. de CH ₂ Cl ₂	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$	2,0	0,45
10	0,158	100 ml. de ciclohexa- no + 40 ml. de CH ₂ Cl ₂	$6,34 \times 10^{-3}$	$6,34 \times 10^{-3}$	5,0	0,81
10	0,158	100 ml. de ciclohexa- no + 40 ml. de CH ₂ Cl ₂	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-2}$	10,0	1,24

373193

5



EJEMPLO 16

Los copolímeros de estireno y de isobutileno que se prepararon de la manera del Ejemplo 1 se sulfonaron usando agentes formadores de complejo que no fueran las bases de Lewis que contenían fósforo. El Cuadro VIII muestra los resultados de la sulfonación usando p-dioxano, trietilamina y tetrahidrofurano como el agente formador de complejo. Es fácilmente evidente que estas bases de Lewis son agentes formadores de complejo efectivos.

373193

5 N



CUADRO VIII

SULFONACION DE COPOLIMEROS DE ESTIRENO E ISOBUTILENO

Contenido de Estireno en el Polímero (% molar)	Preparación de Complejo					Azufre en el producto, %	SO ₃ H, porcentaje molar
	gramo	Solvente (Tetracloruro de Carbono (ml.))	SO ₃ moles	Agente formador de Complejo Moles	For-Solvente ml.		
18,8 ($\bar{M}_n = 175,000$)	10	200	0,0144	0,0144 p-dioxano	10 CH ₂ Cl ₂	2,84	5,28
18,8 ($\bar{M}_n = 175,000$)	10	200	0,0144	0,0144 (Et) ₃ N	15 CH ₂ Cl ₂	0,29	0,54
50,0 ($\bar{M}_n = 110,000$)	10	200	0,0313	0,0313 THF	20 CH ₂ Cl ₂	0,26	0,66
50,0 ($\bar{M}_n = 110,000$)	10	200	0,0313	0,0313 (Et) ₃ N	20 CH ₂ Cl ₂	0,15	0,38

373193



Todos los productos formados eran solubles en el medio de reacción. En los productos se encontró que tenían propiedades físicas mejoradas aún sin la formación del ionómero. Por ejemplo, el polímero sulfonado que contenía 1,24 por ciento molar de SO_3H era más resistente al flujo en una prensa fría. Las propiedades físicas mejoradas se atribuyeron al enlace de hidrógeno. El producto puede convertirse fácilmente en el ionómero mediante el método del Ejemplo 14.

Será evidente que los ionómeros de sulfonato de estireno pueden prepararse a partir de cualquier polímero que contenga un material aromático. Por ejemplo el poliestireno mismo puede convertirse en un polímero iónico mediante el método de esta invención. Sorprendentemente se forma un producto termicamente estable único mediante la reacción del ácido sulfónico de poliestireno con un agente de curación aromático. El poliestireno sulfonado debe sulfonarse lo suficientemente para ser soluble en los solventes polares. De preferencia por lo menos el 85 por ciento de las unidades de estireno del polímero deben sulfonarse; de mayor preferencia el 100 por ciento de las unidades de estireno se sulfonan.

Los solventes polares apropiados incluyen agua, alcoholes alquílicos de C_1 a C_6 y sulfatos de C_1 a C_6 .

Son ilustrativos de estos solventes el metanol, etanol, sulfato de metilo, sulfato de dimetilo, y fosfato de trimetilo.

El solvente seleccionado debe ser polar (es decir de momento de dipolo mayor de 10 Debyes); debe ser de tipo no aromático y debe solubilizar el agente de curación

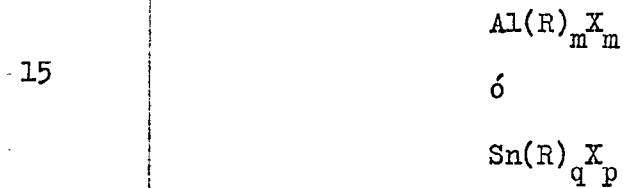
373193



aromático.

El agente de curación puede ser un material aromático de C₆ a C₈ tal como benceno, tolueno o xileno; alquilbenceno de C₂ a C₂₅, bifenilo, bifenilo sustituido de C₁ a C₆, trifenilo, trifenilo sustituido de C₁ a C₁₂, nftaleno, antraceno y fenantreno. Abreviando, puede usarse cualquier compuesto aromático siempre y cuando el anillo o anillos aromáticos no se substituyan completamente.

Se requiere un catalizador para estimular la curación. De preferencia se usa de 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el poliestireno, del catalizador. El catalizador puede tener la fórmula general:



en donde R es un alquilo de C₁ a C₈; X es halógeno, m y n son enteros de 0 a 3 de manera que m + n = 3; q y p son enteros de 0 a 4 tales como q + p = 4 con el bien entendido de que cuando q = 0, p es 2 ó 4.

Son ilustrativos de dichos compuestos AlCl₃; trietileno, aluminio, dietilcloruro de aluminio, etildicloruro de aluminio, etildicloruro de aluminio, cloruro estannoso, cloruro estánico, pentacloruro de vanadio, dicloruro de zinc, tricloruro de boro, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo y pentóxido de fósforo. Los catalizadores apropiados son los catalizadores de tipo de Friedel Crafts.

373193



Son ilustrativos de otros catalizadores apropiados el ácido sulfúrico, cloruro de tionilo, ácido clorosulfónico y oleum.

5 EJEMPLO 17

Se preparó un poliestireno sulfonado de conformidad con el método que se describe en la Patente Norteamericana Número 3.072.618. Se disolvieron aproximadamente 10 5 gramos de poliestireno de peso molecular promedio de número 110.000 en aproximadamente 190 mililitros de dicloroetano. La solución de poliestireno luego se añadió a temperatura de 0°C. a aproximadamente 200 mililitros de dicloroetano que contenían 5,0 mililitros de trióxido de azufre recién destilado y 3,7 mililitros de fosfato de trietilo. 15 Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 10 minutos, el producto, en donde se sulfonaron 90,6 por ciento de las unidades de estireno, se lavó y se secó. La viscosidad intrínseca, tal como se determina a 0,5 por ciento en etanol y temperatura de 25°C., era de 1,942. 20

EJEMPLO 18

Se curó el producto del Ejemplo 1 usando ácido sulfúrico como un catalizador y bifenilo como el agente de curación en las cantidades que se muestran a continuación. 25

CUADRO IXRecetas de Cura

<u>Receta Número</u>	<u>Partes en peso</u>	
	<u>Poliestireno Sulfonado</u>	<u>Bifenilo</u>
1	100	0
2	100	25
3	100	42
4	100	67
5	100	84

El producto se recuperó mediante la remoción del catalizador y la evaporación del solvente.

La estabilidad térmica de estos productos se muestran en el Cuadro X. Los números de la receta en Cuadro X corresponden a los números de la Receta anteriores.

373193



CUADRO X

Estabilidad Térmica de los Productos Curados

(El régimen de calentamiento en una atmósfera de nitrógeno es de 6°C./minuto)

% en peso Retenido de la Cura

Receta	1	2	3	4	5
Temperatura °C					
25	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100
200	99	100	100	100	100
300	98	100	100	100	100
400	93	100	100	100	100
500	85	100	98	98	99
600	73	93	97	90	94
700	67	89	90	84	89
800	62	84	86	81	83
900	61	81	85	78	79

20 Es evidente que el material autocurado (Receta 1) no es tan estable como el material que usa un agente de curación adicional (v. gr.,) bifenilo). El producto resultante tiene estabilidad térmica excelente y es apropiado para usarse como forros para reactores de alta temperatura y aplicaciones de material ablativo, en general.

25 Aún cuando los polímeros de esta invención se han descrito en términos de sus derivados de ácido sulfónico, los derivados de ácido fosfórico de los polímeros de esta invención también tendrán propiedades mejoradas.

30 Los derivados de ácido fosfórico pueden prepararse de varias maneras. De preferencia el polímero se clora

373193

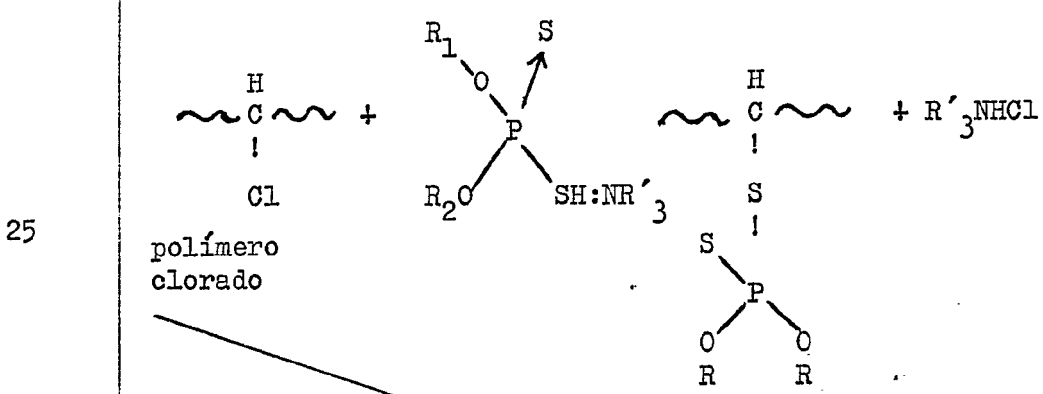


5 y se hace reaccionar con un ácido diorgano-ditiofosfórico o un ácido organo-tiofosfórico en presencia de un aceptor de ácido., v. gr., una base. De preferencia la sal de un ácido diorgano-ditiofosfórico se prepara y se hace reaccionar con el polímero clorado.

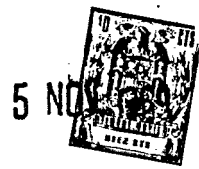
La sal puede prepararse usando cualquier base apropiada. De preferencia, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o una organoamina; mayor preferencia la base es una tris-organoamina; de preferencia máxima, la base es una trialquilamina en donde los grupos alquilo contienen aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

15 Son ilustrativas de dichas trialquilaminas la trimetilamina, trietilamina, tributilamina y triexilamina. La sal puede hacerse reaccionar con el polímero clorado en una solución o mezclarse con el polímero seco.

La sal de ácido reemplaza el cloro en la molécula del polímero, añadiéndose el ácido a través del enlace de azufre y carbono. La reacción se ilustra de la siguiente manera:



373193



El ácido fosfórico dialquílico se hidroliza en la forma de ácido y, si se desea se neutraliza para formar los ionómeros.

5 Son ilustrativos de los ácidos diorgano ditiofosfóricos que pueden usarse el ácido difenil-ditiofosfórico, el ácido dibutil-ditiofosfórico y el ácido dimetil-ditiofosfórico. El ácido preferido es el ácido dimetil-ditiofosfórico puesto que se hidroliza más fácilmente. Cuando se añade ácidos fosfórico simplemente para mejorar la capacidad de teñido del polímero, no es necesario hidrolizar el ácido. Por lo tanto, en este caso, se prefiere un ácido de diorgano superior.

10 Otros métodos para introducir los grupos del ácido fosfórico en un polímero incluyen hacer reaccionar el polímero con PCl_5 , PCl_3 , $POCl_2$, R_2PCl , $ROPCl_2$ ó $(RO)_2PCl$, en donde R es alquilo o arilo en presencia de un ácido de Lewis tal como $AlCl_3$. La reacción puede enfriarse con agua y el ácido puede neutralizarse funcionalmente para formar el ionómero del ácido fosfórico; véase por ejemplo la Patente Norteamericana Número 3.427.293 y la Patente Rusa Número 211.079.

25 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

31.10.69

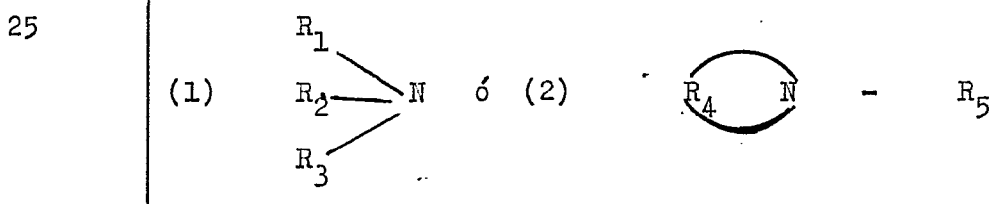
373193



1.- Un procedimiento para sulfonar un polí-
 mero que contiene núcleos aromáticos disolviendo el polí-
 mero en un solvente apropiado, efectuando la reacción de
 sulfonación y recuperando el polímero sulfonado, caracte-
 5 rizado porque el polímero se sulfona mediante reacción
 con un complejo de SO₃ que se prepara haciendo reaccionar
 una base de Lewis que contiene nitrógeno, fósforo u oxí-
 geno y un donador de trióxido de azufre y la sulfonación
 se lleva a cabo para producir un polímero que tiene un ni-
 10 vel de sulfonación de 0,2 a 20 por ciento molar.

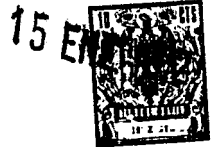
2.- Un procedimiento de conformidad con la
 reivindicación 1, caracterizado porque el polímero que con-
 tiene núcleos aromáticos es un copolímero de injerto de esti-
 reno y caucho butílico; un copolímero homogéneo de estire-
 15 no e isobutilo, un copolímero de estireno y butadieno, un
 copolímero de estireno y acrilonitrilo (EAN) copolímeros
 de estireno y ácido acrílico o polímeros EAN injertados
 en ácido acrílico (ABE).

3.- Un procedimiento de conformidad con la
 reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se emplea una
 20 base de Lewis que contiene nitrógeno que tiene la fórmula
 general:



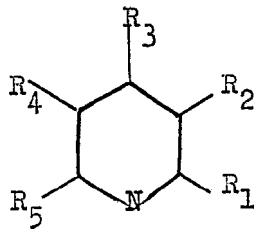
30

373193



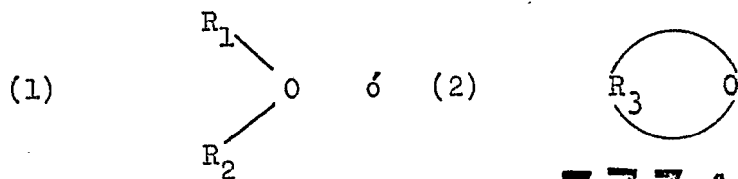
en donde R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, de alquilo, arilo, alcarilo y aralquilo de C_1 a C_{36} y sus análogos substituídos con el bien entendido de que por lo menos un grupo R no es hidrógeno; R_4 se selecciona de alquileno de C_3 a C_{36} y sus análogos substituídos y R_5 es H, alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo de C_1 a C_{36} .

4.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplea una base de Lewis que contiene nitrógeno que tiene la fórmula general:



en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de halógeno, hidrógeno, arilo, alcarilo, aralquilo de C_1 a C_{36} ó los análogos substituídos de los mismos.

5.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplea una base de Lewis que contiene oxígeno que tiene la fórmula general:



373193

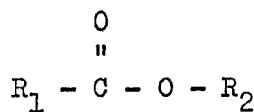


en donde R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de alquilo, arilo, alqueno, aralquilo de C_2 a C_{36} y análogos substituidos de los mismos y R_3 se selecciona de alqueno de C_3 a C_{36} y los análogos substituidos del mismo.

5

6.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplea como base de Lewis un éster que tiene la fórmula general:

10

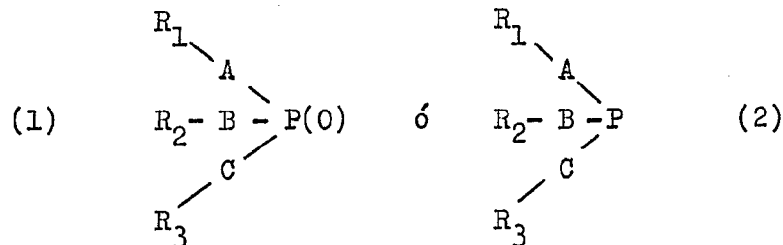


en donde R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de alquilo, fenilo y bencilo de C_1 a C_{10} .

15

7.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplea como base de Lewis un compuesto de fósforo olefínico que tiene la fórmula general:

20



25

en donde A, B y C se seleccionan independientemente de oxígeno y $-\text{CH}_2-$ y R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan independientemente de alquilo, arilo, alcarilo y aralquilo de C_1 a C_{10} .

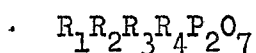
30

8.- Un procedimiento de conformidad con

373193



las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como base de Lewis se emplea un pirofosfato olefínico que tiene la fórmula general:



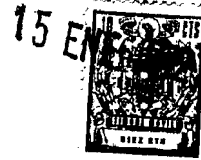
en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de H, alquilo, arilo, aralquilo y alcarilo de C_1 a C_{12} y sus derivados substituidos con el bien entendido de que por lo menos dos grupos R no son H.

9.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque la relación molar del donador de SO_3 a la base de Lewis es de 1 a 1 hasta 15 a 1.

10.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque la concentración molar del complejo de SO_3 en el medio de reacción es de aproximadamente 0,2 por ciento molar a 20 por ciento molar.

11.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque la relación molar del donador de trióxido de azufre con respecto al agente formador de complejo es de aproximadamente 1 a 1 hasta aproximadamente 9 a 1.

12.- Un procedimiento para sulfonar un po-



límero que contiene núcleos aromáticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de sesenta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, **15 ENE 1972**

P.A.

Alberto de *[Signature]*
Por Encargo

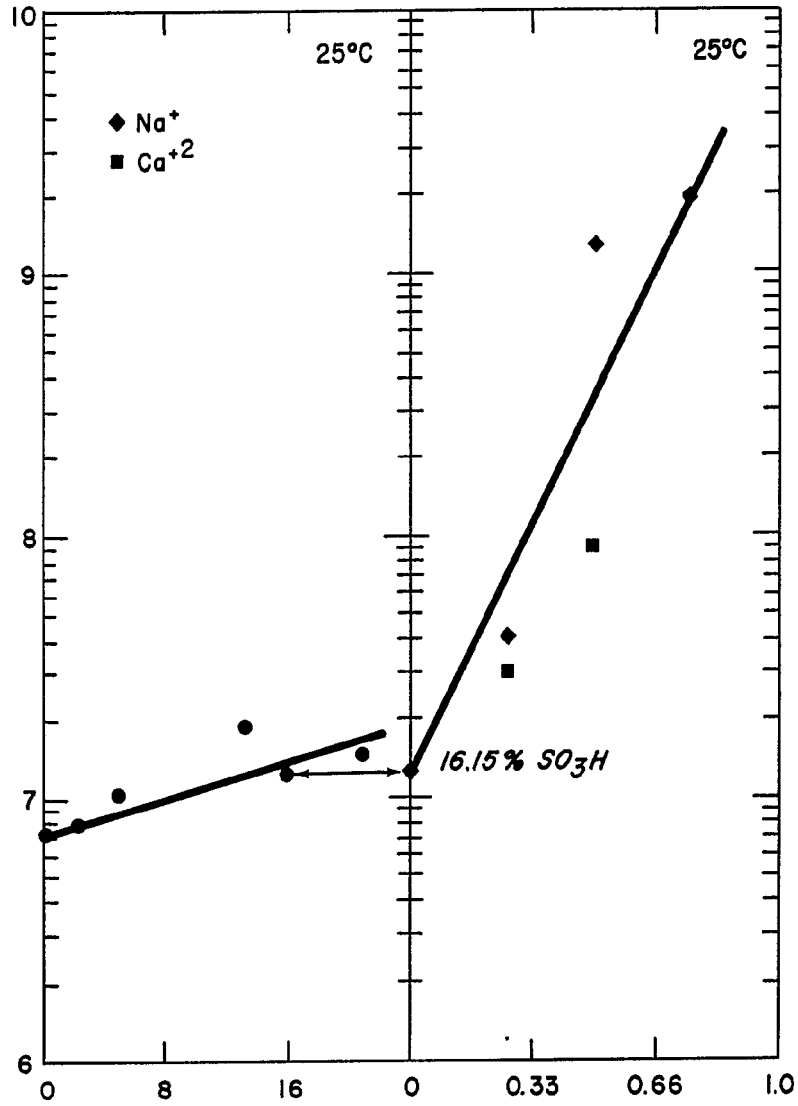
12.1.72
A.A.B./jgm.

- 60 - **373193**



377433

Figura I

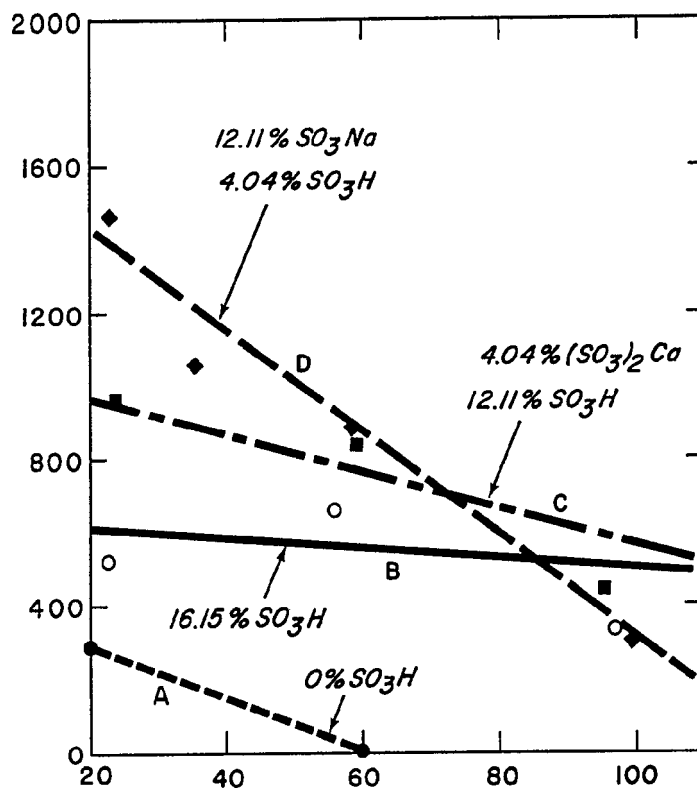


[Handwritten signature]



373193

Figura II



Handwritten signature or initials.