



ESPAÑA

Concedido
con la
ante de
trenido d

10 ES	11	NUMERO	10-A1
	21	486247	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		22 NOV 1978	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
963.408	24.11.78	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F20/06	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIMEROS DE INJERTO DE ACIDO ACRILICO Y DE UN OXIDO DE POLIALQUILENO.

71 SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

73 INVENTOR (ES)
ROBERT JOHN KNOPF KENNETH DRAKE.

74 TITULAR (ES)

75 REPRESENTANTE
D. IGNACIO GOMEZ ACEBO Y DUQUE DE ESTRADA.

5 Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de copolímeros de injerto y, más particularmente, de obtención de aquellos copolímeros de injerto que tienen ácido acrílico injertado sobre compuestos de poli(oxialquileno) en presencia de perbenzoato de terc-butilo o hidroperóxido de terc-butilo.

10 Los compuestos de poli(oxialquileno) incluyendo poli(oxietilenos), poli(oxipropilenos) y copolímeros de los mismos, han sido utilizados como lubricantes. Sin embargo, tales compuestos, cuando se utilizan en formulaciones acuosas, sedimentan frecuentemente tras el reposo lo cual es indeseable en operaciones de procesado.

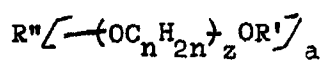
15 En la técnica se conocen métodos para polimerizar por injerto monómeros etilénicamente insaturados sobre espinas dorsales poliméricas. No obstante, los copolímeros de injerto resultantes están frecuentemente contaminados de forma seria con subproductos resultantes de reacciones secundarias indeseables. Uno de los contaminantes generales en tales mezclas heterogéneas, es el homopolímero del monómero usado en la reacción de polimerización por injerto.

20 Existe pues la necesidad de lograr compuestos de poli(oxialquileno) modificados que posean una combinación de las propiedades originales de los compuestos de poli(oxialquileno) sin modificar más nuevas propiedades físicas y/o químicas.

25 Se han preparado copolímeros de injerto de ácido acrílico y un óxido de polialquileno mediante un método que comprende añadir una solución de óxido de polialquileno y 3 a 15 % en peso, basado en el peso de la carga total, de ácido acrílico y una solución de una cantidad catalítica de perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo o hidroperóxido de

30

5 t-butilo en óxido de polialquileno, a un baño agitado de óxido de polialquileno, con lo cual todos estos componentes se mezclan íntimamente, a una temperatura de 100 a 160°C aproximadamente ; y mantener dicha temperatura hasta que se obtiene un copolímero de injerto de ácido acrílico sobre óxido de polialquileno, teniendo dicho óxido de polialquileno la fórmula:



10 en la que R'' es un radical hidrocarburo que contiene hasta 10 átomos de carbono, libre de insaturación alifática, y que tiene una valencia de a, siendo a un entero de 1 a 4 aproximadamente, R' es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene hasta 6 átomos de carbono, libre de insaturación alifática, n tiene un valor de 2 a 4 inclusive y z es un entero de 8 a 800 aproximadamente.

15 Los compuestos de poli(óxido de alquileno) usados para preparar los copolímeros de injerto son ya conocidos en la técnica. Se producen generalmente haciendo reaccionar un óxido de alquileno o una mezcla de óxidos de alquileno con un alcohol. Dichos alcoholes pueden ser monohídricos o polihídricos y corresponden a la fórmula R''(OH)_a en donde R'' y a se definen como anteriormente. Dichos alcoholes incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, glicerol, el monoetiléter de glicerol, el dimetiléter de glicerol, sorbitol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano y similares.

25 Preferiblemente, los compuestos de poli(oxialquileno) usados en esta invención tienen pesos moleculares (promedio en número) del orden de 400 a 35.000 aproximadamente y más preferiblemente de 1.500 a 4.000 aproximadamente.

Aunque pueden emplearse temperaturas de polimeri-

zación de 100-160°C aproximadamente, es preferible usar temperaturas de 130 a 150°C aproximadamente. Las temperaturas de polimerización por encima de 160°C conducen a la formación de subproductos indeseables.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que se obtienen copolímeros de injerto homogéneos, libres de ácido acrílico homopolimerizado, limitando el monómero ácido acrílico en la zona del reactor de polimerización a un límite superior del 15 % basado en el peso de compuesto de poli(oxialquileno) cargado. Esta ausencia de la homopolimerización indeseada
10 se realiza aun más cargando los reactantes en dos corrientes de alimentación separadas, consistiendo la primera en compuesto de poli(oxialquileno) y ácido acrílico y la segunda en compuesto de poli(oxialquileno) conteniendo al iniciador de polimerización por radicales libres.
15

La agitación eficaz, en combinación con una adición incrementada de las dos corrientes de alimentación, constituye la técnica más conveniente para proporcionar el copolímero de injerto libre de ácido acrílico homopolimerizado.

20 Igualmente, resulta sorprendente que el ácido metacrílico no se injerte bien a los compuestos de poli(oxialquileno), produciendo una mezcla heterogénea indeseable que contiene homopolímero de ácido metacrílico.

25 La elección del iniciador de radicales libres es crítica. Así, mientras el perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo o hidroperóxido de t-butilo, proporcionan los copolímeros de injerto homogéneos deseados, no lo hace el azobisisobutironitrilo que conduce a mezclas heterogéneas.

30 Los copolímeros de injerto de esta invención pueden utilizarse como lubricantes para metales, papel, texti-

les y similares.

La reacción de copolimerización por injerto se efectúa preferiblemente en masa sin utilizar disolvente orgánico. Si se desea, sin embargo, puede emplearse un disolvente que no sea reactivo y que sea inerte a los reactantes. Disolventes orgánicos adecuados incluyen los aromáticos tales como benceno o terc-butilbenceno, los alifáticos tales como heptano, hexano u octano, o mezclas de los anteriores.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

Una carga inicial (640 g) de un óxido de polialquileno de óxido de etileno/óxido de propileno (50/50 en peso) iniciado con butanol, que tiene una viscosidad de 5.100 SUS (Seconds Universal Saybolt), se coloca en un caldero de resina de 2 litros equipado con agitador, dos embudos de goteo de 250 ml, un condensador de reflujo, un termómetro y un termo-regulador. Sobre un eje de agitador se montan dos impulsores de turbina de cuatro tabletas, inclinados en 45°; uno de ellos se sitúa cerca de la parte superior del nivel de líquido en el fondo de la caldera. La agitación se mantiene a una velocidad suficiente para producir un buen vértice. Los dos embudos de goteo se sitúan para suministrar sus contenidos por encima del nivel de líquido de la mezcla de reacción, en lados opuestos de la caldera de resina. Ambas alimentaciones de los embudos se ajustan para caer directamente en la caldera de resina y no por las paredes.

La carga inicial de óxido de polialquileno se lleva a una temperatura de 150°C con agitación. Uno de los em-

budos de goteo se emplea para añadir una alimentación de 130 g del óxido de polialquileno descrito anteriormente y 50 g de ácido acrílico gradualmente, gota a gota, en un periodo de 1,5 horas. El otro embudo de goteo se emplea para añadir una alimentación de 180 g del óxido de polialquileno descrito anteriormente que contiene, disuelto en el mismo, 2,5 g de perbenzoato de t-butilo, también gota a gota y en un periodo de 1,5 horas. Los reactantes agitados se someten, durante 1 hora, a un tratamiento post-térmico a 150°C. El producto caliente se transfiere a un matrás tarado de 5 litros en donde se separa con un evaporador rotativo durante 2 horas a 100°C, bajo un vacío de 2 mm de Hg aproximadamente. El producto separado tiene un índice de acidez de 35,26 (mg de KOH requeridos para neutralizar 1 g de muestra). Esto corresponde a un contenido en ácido acrílico de 4,53 % en el copolímero de injerto, determinado por la ecuación:

$$\% \text{ Acido acrílico} = \frac{(\text{Índice de acidez}) (0,1) (72,06)}{56,1}$$

El copolímero de injerto obtenido es incoloro, claro y tiene una viscosidad Brookfield de 2600 cps tanto a 60 rpm como a 6 rpm.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 con la excepción de que la carga contiene 3 % en peso de ácido acrílico en lugar de 5 %. El copolímero resultante es incoloro y claro y contiene 2,72 % de ácido acrílico injertado en el mismo. La viscosidad Brookfield es de 2.400 cps a 60 rpm y de 2.300 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 1 con la excepción de que la carga contiene 8 % en peso de ácido acrílico en lugar de 5 %. El copolímero resultante es incoloro y claro y contiene

7,1 % de ácido acrílico injertado en el mismo. La viscosidad Brookfield es de 4.800 cps a 60 rpm y de 4.500 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 4

5 Se repite el ejemplo 1 con la excepción de que la carga contiene 10 % en peso de ácido acrílico en lugar de 5 % de ácido acrílico. El copolímero resultante es regularmente amarillo, claro y contiene 8,81 % de ácido acrílico injertado en el mismo. La viscosidad Brookfield es de 7.600 cps a 60 rpm y de 7.000 cps a 6 rpm.

10

EJEMPLO 5

Se repite el ejemplo 1 excepto que la carga contiene 12,5 % en peso de ácido acrílico.

15 El copolímero resultante es regularmente amarillo, con una ligera turbidez y contiene 10,73 % en peso de ácido acrílico injertado en el mismo. La viscosidad Brookfield es superior a 10.000 a 60 rpm y de 25.000 a 6 rpm.

EJEMPLO 6

20 Se repite el ejemplo 1 excepto que la carga contiene 15 % en peso de ácido acrílico. El copolímero resultante es regularmente amarillo, muy turbio y contiene 12,82 % de ácido acrílico. La viscosidad Brookfield es superior a 10.000 a 60 rpm y de 61.000 a 6 rpm.

Control A

25 Se repite el ejemplo 1 excepto que la carga contiene 20 % en peso de ácido acrílico. El copolímero resultante es regularmente amarillo, opaco y contiene 18,33 % de ácido acrílico. La viscosidad Brookfield es superior a 100.000 a 6 rpm e inmedible a 60 rpm.

Control B

Se repite el ejemplo 1 excepto que la carga contiene 5 % en peso de ácido metacrílico en lugar de 5 % de ácido acrílico. El producto resultante es blanco, opaco e indica la presencia de 4 % de ácido metacrílico. La viscosidad Brookfield es de 6600 cps a 60 rpm y de 9600 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 7

Se repite el ejemplo 1 excepto que el óxido de polialquileno es un óxido de polietileno céreo sólido (iniciado con glicol) que tiene un peso molecular de 7.000 aproximadamente. El producto resultante es una cera amarilla que contiene 4,5 % de ácido acrílico injertado en el mismo.

EJEMPLO 8

Se repite el ejemplo 1 excepto que el óxido de polialquileno es un óxido de polietileno iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de 1.000. El producto resultante es un líquido amarillo claro que contiene 3,84 % de ácido acrílico injertado en el mismo, con una viscosidad Brookfield de 550 cps a 60 rpm y de 510 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 9

Se repite el ejemplo 1 excepto que el óxido de polialquileno es un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno (75/25 en peso) iniciado con glicol, que tiene un peso molecular de 2.500. El producto resultante es un líquido amarillo claro que contiene 4,46 % de ácido acrílico injertado en el mismo, teniendo una viscosidad Brookfield de 1.040 cps a 60 rpm y de 970 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 10

Se repite el ejemplo 1 excepto que el óxido de polialquileno es un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno (75/25 en peso) iniciado con glicol, que tiene un peso molecular de 2.500, y excepto que la carga contiene 15 % de ácido acrílico. El producto resultante es un líquido amarillo claro que contiene 12,52 % de ácido acrílico injertado en el mismo, una viscosidad Brookfield de 8.000 cps a 60 rpm y de 6.700 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 11

Se repite el ejemplo 1 excepto que el óxido de polialquileno es un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno (75/25 en peso) que tiene un peso molecular de 980 y excepto que la carga contiene 10 % de ácido acrílico. El copolímero de injerto resultante es un líquido claro incoloro que contiene 7,93 % de ácido acrílico, con una viscosidad Brookfield de 310 cps a 60 rpm y de 290 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 12

Se repite el ejemplo 1 excepto que el óxido de polialquileno es un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno (25/75 en peso) iniciado con glicerina, que tiene un peso molecular de 3.800. El producto resultante es amarillo y turbio, contiene 4,4 % de ácido acrílico y tiene una viscosidad Brookfield de 1.280 cps a 60 rpm y de 1.210 cps a 6 rpm.

EJEMPLO 13

Se repite el ejemplo 1 con la excepción de que

el óxido de polialquileno es óxido de propileno (iniciado con butanol) que tiene un peso molecular de 2.400. El copolímero de injerto resultante es incoloro y claro, contiene 4,27 % de ácido acrílico y tiene una viscosidad Brookfield de 2.400 cps a 60 rpm y de 2.100 cps a 6 rpm.

5

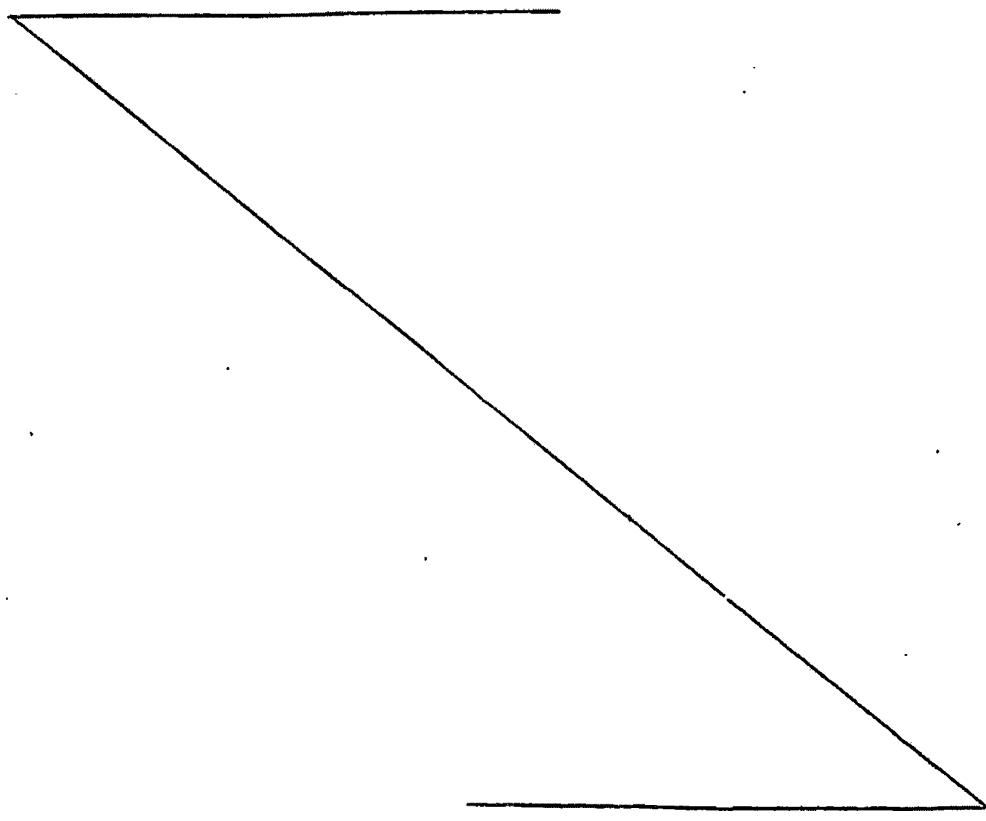
EJEMPLO 14

Se repite el ejemplo 1 excepto que se emplea peróxido de di-t-butilo en lugar del perbenzoato de t-butilo empleándose 3 % de ácido acrílico en la carga. Se obtiene un copolímero de injerto blanco como el agua.

10

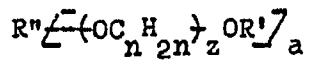
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de obtención de copolímeros de injerto de ácido acrílico y de un óxido de polialquileno, caracterizado porque comprende añadir una solución de un óxido de polialquileno de fórmula:



10 en la que Rⁿ es un radical hidrocarburo que contiene hasta 10 átomos de carbono, libre de insaturación alifática, y que tiene una valencia de a, siendo a un entero de 1 a 4 aproximadamente; R' es hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene hasta 6 átomos de carbono, libre de insaturación alifática, n es de 2 a 4 inclusive, y z es un entero de 8 a 800 aproximadamente; y 3 a 15 % en peso, basado en el peso total de carga, de ácido acrílico, y una solución de una cantidad catalítica de perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo o hidroperóxido de t-butilo en el óxido de polialquileno, a un baño agitado del óxido de polialquileno, mezclándose íntimamente todos los componentes a una temperatura comprendida entre 100 y 160°C aproximadamente; y mantener dicha temperatura hasta que se obtiene un copolímero de injerto de ácido acrílico sobre dicho óxido de polialquileno.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido de polialquileno se deriva de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido de polialquileno es óxido de polietileno iniciado con un alcohol alifático saturado que tiene hasta 4 átomos de carbono.

35 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido de polialquileno es óxido de propileno iniciado con un alcohol alifático saturado que tiene hasta

4 átomos de carbono.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es perbenzoato de t-butilo.

5 6.- Procedimiento de obtención de copolímeros de injerto de ácido acrílico y de un óxido de polialquileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 NOV 1976

Madrid,
UNION CARBIDE CORPORATION

10

IGNACIO GÓMEZ-ACEBO
P. P. Firmado: A. Hernández Obregón

