

229468

P.- 14.806

S- 48232.-

Rehecha II.

4 NOV 1954



956

229468

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 P A T E N T E D E I N V E N C I O N
 en
 E S P A Ñ A
 por VEINTE años

a nombre de FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 1105 Coleman Street, San José, California, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COPOLIMEROS OLEFINA-DIOLEFINA OXIDADOS"

Esta invención se refiere a olefinas polímeras epoxidadas y particularmente a copolímeros diolefina-monoolefina epoxidados.

Los epoxi-polímeros que hoy día se producen comercialmente y que se describen en la bibliografía son los

5



5 productos de una reacción de condensación. Más particularmente, los epoxi-polímeros conocidos por las marcas registradas "Epon" y "Araldite" se producen por la condensación de epiclorhidrina con alcoholes o fenoles polivalentes y especialmente por la condensación de epiclorhidrina con bisfenol. Estos epoxi-polímeros útiles poseen ciertas características. Tienen dos grupos epoxi únicamente que se encuentran en posición terminal; es decir, están en la posición 2,3 con respecto al enlace de éter. Estos diglicidil-
10 éteres, que se forman inicialmente en reacciones de condensación del tipo descrito, tienen tendencia a condensarse más con el reaccionante fenólico de forma que el producto obtenido es una mezcla de polímeros de peso molecular variable. La preparación de un producto de peso molecular uniforme,
15 es, pues, difícil. Si se desea obtener productos de condensación de peso molecular relativamente bajo y uniforme por condensación de epiclorhidrina con un alcohol polivalente o un fenol, se necesita un exceso antieconómico de epiclorhidrina. Además, el número de estructuras moleculares útiles que pueden elegirse como sustancias reaccionantes
20 en estas reacciones de condensación es más bien limitado y, de hecho, todos los epoxi-polímeros conocidos de este tipo implican el uso de epiclorhidrina como una de las sustancias reaccionantes.

25 Nosotros hemos encontrado ahora que es posible producir un tipo diferente de epoxi-polímeros que poseen características diferentes de las de los epoxi-polímeros re-



sultantes de las reacciones de reacciones de condensación. Los epoxi-polímeros de esta invención se pueden obtener de manera tal que poseen múltiples grupos epoxi, tanto terminales como internos y la posición de los grupos epoxi a lo largo de la cadena de la molécula se puede variar. Esto está en contraste con los epoxi-polímeros de tipo de condensación que poseen dos grupos epoxi terminales únicamente y que siempre presentan una estructura de glicidil-éter. Debido al tipo de reacción empleado en la obtención de los epoxi-polímeros de esta invención es posible el control del peso molecular del producto final.

El control del orden de magnitud del peso molecular por medio del epoxi-polímero se somete a control eligiendo un producto polimerizado inicial de peso molecular medio comprendido en la zona deseada y por el empleo de condiciones de epoxidación que sustancialmente carecen de acción polimerizante sobre el polímero, es decir, que el producto final posee un peso molecular medio del mismo orden de magnitud que el polímero no epoxidado. O bien, inversamente, las condiciones epoxidantes se pueden elegir deliberadamente para producir un incremento en el peso molecular medio del polímero epoxidado resultante. En la preparación de los epoxi-polímeros de esta invención se puede emplear una amplia variedad de materiales de partida que poseen variadas estructuras moleculares y, en términos generales, cualquier polímero que contenga dos o más enlaces dobles por cadena lineal se puede utilizar como material de partida.

14 NOV. 1951



Los polímeros particulares que pasan al estado epoxi son, pues, poli-diolefinas, polímeros de compuestos diénicos cíclicos, tales como el polímero del ciclopentadieno, copolímeros del tipo olefina-diolefina, tales como estireno-butadieno, o del tipo estireno-ácido graso, así como también polímeros de hidrocarburos olefínicos. En nuestra solicitud pendiente, número de serie 444.388, la invención se ha ilustrado como aplicada a epoxi-polidiolefinas y particularmente a polibutadieno, una poli-diolefina comercial. En la presente solicitud, la invención se ilustrará aplicada a copolímeros diolefina-monocolefina epoxidados.

Las pronunciadas diferencias en características entre los epoxi-polímeros de tipo de condensación conocidos y el nuevo tipo de epoxi-polímeros de esta invención indican que existen diferencias pronunciadas en reactividad y propiedades entre los dos tipos de epoxi-polímeros. Los epoxi-copolímeros de esta invención son productos versátiles capaces de experimentar diversas reacciones útiles.

Los epoxi-copolímeros de esta invención se forman generalmente por epoxidación de un copolímero que contenga dos o más enlaces dobles por cadena lineal. La reacción de epoxidación se efectúa preferiblemente usando un perácido alifático inferior, es decir, uno que contenga de 1 a 10 átomos de carbono, tal como ácido peracético como agente epoxidante. Si se parte de un copolímero insaturado, la epoxidación forma múltiples grupos epoxi a lo largo de las cadenas lineales de tales copolímeros insaturados.



Como se ha indicado anteriormente, la producción de epoxi-copolímeros útiles en el sentido de esta invención requiere un material de partida de una cierta longitud de cadena mínima, ésto es de un cierto grado de polimerización.

5 No existe límite superior teórico alguno para la longitud de cadena del material de partida insaturado a epoxidar de acuerdo con esta invención. Sin embargo, hay ciertas consideraciones prácticas que imponen un límite al grado de polimerización del material de partida. Como la reacción de

10 epoxidación se ha de efectuar en fase líquida, el material de partida debe ser líquido o ser soluble en un medio de reacción adecuado. Muchos compuestos muy polimerizados son sólidos de poca o ninguna solubilidad en disolventes útiles por lo demás y, a este respecto, se impone un límite superior

15 práctico sobre el grado de polimerización del material de partida. En otras palabras, la exigencia práctica impuesta por la necesidad de trabajar en fase líquida limita la elección de material de partida. Sin embargo, el grado de polimerización del material de partida tiene también que tenerse en

20 cuenta en relación con las propiedades deseadas en el producto final epoxidado. Un material de partida muy polimerizado produce un epoxi-polímero de propiedades algo diferentes de las que se obtendrían por el uso de un material de partida de un grado de polimerización inferior.

25 Aunque los copolímeros etilénicos insaturados se pueden usar generalmente como materiales de partida, en la realización preferida que se ilustra aquí, se emplean copo-



límeros de diolefinas con olefinas como materiales inicia-
les a epoxidar. Más particularmente, son ejemplos de ma-
teriales iniciales a epoxidar los copolímeros tales como
butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo, isopreno-
5 estireno, isopreno-isobutileno, isopreno-acrilohitrilo-
estireno y ciclopentadieno-metilestireno-estireno. Estos
copolímeros pueden haber sido preparados por cualquiera de
los procedimientos de polimerización conocidos que implican
sistemas homogéneos y heterogéneos y el empleo de uno cual-
quiera de los catalizadores de la polimerización usados co-
10 múnmente. El grado de polimerización de estos copolímeros
apropiados para la producción de epoxiscopolímeros útiles
se determina por la viscosidad de los polímeros o por su so-
lubilidad en el medio de reacción y también por las propie-
dades que se deseen en el producto final epoxidado. En tér-
minos generales, una amplia gama del grado de polimeriza-
ción y del modo de polimerización del material de partida
son aceptables y los copolímeros de un peso molecular medio
comprendido entre aproximadamente 250 y 250.000 o más son
20 adecuados. La zona de peso molecular medio indicada compren-
den líquidos más o menos fluidos, líquidos más viscosos y
sólidos cauchosos.

La reacción de epoxidación se puede efectuar
en un medio disolvente, en cuyo caso la concentración de po-
25 límero en el disolvente es preferiblemente tal que la vis-
cosidad de la solución no sea muy elevada. Los disolventes
útiles son hidrocarburos líquidos y los hidrocarburos halo-



genados, ésto es, tolueno, benceno, xileno, cloroformo y líquidos orgánicos análogos. También es posible realizar la reacción con una emulsión acuosa del polímero. Si el polímero elegido es un líquido, entonces puede ser innecesario el empleo de un disolvente.

La epoxidación de copolímeros de un grado adecuado de polimerización permite la producción de los epoxi-copolímeros correspondientes que contienen entre aproximadamente 1,0% y aproximadamente 7% de oxígeno oxirano. También se ha encontrado que un cierto porcentaje de los enlaces dobles originalmente presentes se pueden epoxidar muy fácilmente, pero que un nuevo incremento en el número de enlaces dobles epoxidados es difícil de conseguir en ciertos casos incluso aumentando sustancialmente la cantidad de perácido empleado. Por otra parte, en tales condiciones, es posible usar una cantidad de perácido sustancialmente menor que la cantidad estequiométrica para alcanzar el resultado final. Esto permite la producción económica de copolímeros epoxidados útiles tal como se describe en esta invención. En términos generales, la cantidad adecuada de perácido a usar se calcula tomando como base el grado de insaturación del material de partida, determinado de una manera normal por ejemplo por absorción de yodo.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención. El ejemplo 1 da una descripción detallada de un método para producir un epoxi-copolímero particular, a saber: epoxi butadieno-estireno. El material de partida, el



5 copolímero butadieno-estiereno, se obtuvo en forma de un sólido cauchoso procedente de un proceso de polimerización de tipo comercial que utiliza un catalizador de tipo de radical libre. La composición del producto era aproximadamente 70 partes de butadieno y 30 partes de estiereno. El sólido cauchoso se disolvió en un disolvente apropiado para permitir la realización de la reacción de epoxidación subsiguiente. La reacción, en el Ejemplo 1, utilizaba un exceso de 10% de ácido peracético con relación a la cantidad estequiométrica.

10

Ejemplo 1

15 En un matraz de tres bocas de 1 litro de capacidad, equipado con termómetro, agitador, embudo goteador y un sistema de refrigeración, se pusieron 100 g. de butadieno-estiereno polimerizado de radical libre que contenía aproximadamente 70 partes de butadieno y 30 partes de estireno. Esta cantidad de copolímero se disolvió en 100 g. de tolueno. A esta mezcla se añadió lentamente un exceso de 10%, con respecto a la cantidad estequiométrica, de ácido peracético en forma de 250 g. de ácido peracético de 40% comercial estabilizado con ácido dipicolínico. Al ácido peracético se habían añadido también 11 g. de acetato sódico para ajustar y mantener un medio ácido conveniente en la mezcla reaccionante. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 50°C.

20

25 durante un tiempo de reacción total de 45 minutos. Después la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente y



5 se lavó cuidadosamente una vez con agua destilada y luego
con una solución saturada de cloruro sódico que contenía
hidróxido potásico para neutralizar el ácido restante en
la mezcla. La mezcla se filtró después por papel de fil-
tro. El exceso de disolvente se separó a la temperatura am-
biente a una presión de aproximadamente 1 a 2 mm. de forma
que se obtuvo un producto libre de disolvente. El producto
sólido se analizó y se vió que contenía 7,4% de oxígeno
oxirano. El contenido de oxígeno oxirano se determinó por
10 un procedimiento analítico que corresponde esencialmente al
de Swern y colaboradores, descrito en "Analytical Chemistry"
19, 404 (1947).

Ejemplo 2

15 En este ejemplo, el material de partida usado
fué un copolímero butadieno-estireno polimerizado de ra-
dicál libre que contenía aproximadamente 17 partes de buta-
dieno y aproximadamente 83 partes de estireno. La reacción
de epoxidación se realizó como en el Ejemplo 1, el produc-
to final sólido se analizó y se vió que contenía 2,7% de
20 oxígeno oxirano.

Ejemplo 3

25 En este ejemplo, el material de partida uti-
lizado fué un copolímero butadieno-estireno que contenía
aproximadamente 75 partes de butadieno y aproximadamente 25
partes de estireno. Este copolímero se produjo por un pro-
ceso de polimerización catalizado por sodio. Este copolí-



mero cauchoso se sometió a una reacción de epoxidación como se describe en el Ejemplo 1. El producto final sólido se analizó, viéndose que contenía 7,3% de oxígeno oxirano.

5

Ejemplo 4

En este ejemplo, el material de partida utilizado fué un copolímero líquido butadieno-estireno que contenía aproximadamente partes iguales de butadieno y de estireno. El copolímero se obtuvo por un procedimiento de polimerización catalizado por sodio. La reacción de epoxidación se efectuó como en el Ejemplo 1. El producto final líquido se analizó, viéndose que contenía 5,5% de oxígeno oxirano.

10

Ejemplo 5

15

En este ejemplo, el material de partida utilizado era un copolímero líquido butadieno-acrilonitrilo que contenía aproximadamente 73 partes de butadieno y 27 partes de acrilonitrilo. La reacción de epoxidación se realizó como en el Ejemplo 1. El producto final líquido se analizó y se vió que contenía 4,8% de oxígeno oxirano.

20

Ejemplo 6

25

En este ejemplo, el material de partida usado fué un copolímero sólido isopreno-estireno que contenía aproximadamente 20 partes de isopreno y 80 partes de estireno. La reacción de epoxidación se efectuó como en el Ejem-



plo 1. El producto final sólido se analizó y se vió que contenía 2,4% de oxígeno oxirano.

Ejemplo 7

5 En este ejemplo, el material de partida utilizado era un copolímero líquido isopreno-isobutileno que contenía aproximadamente 20 partes de isopreno y 80 partes de isobutileno. Este copolímero se produjo por un proceso de polimerización de tipo iónico. La reacción de epoxidación se realizó como en el Ejemplo 1. El producto líquido
10 final se analizó y se vió que contenía 1,1% de oxígeno oxirano.

Ejemplo 8

15 En este ejemplo, el material de partida utilizado era un copolímero sólido isopreno-acrilonitrilo-estireno que contenía aproximadamente 15 partes de isopreno, 15 partes de acrilonitrilo y 70 partes de estireno. La reacción de epoxidación se realizó como en el Ejemplo 1. El producto final sólido se analizó y se vió que contenía 2,1% de
20 oxígeno oxireno.

Ejemplo 9

25 En este ejemplo, el material de partida utilizado era un copolímero ciclopentadieno-metilestireno-estireno que contenía aproximadamente 30 partes de ciclopentadieno, 14 partes de metil-estireno y 56 partes de estireno. La reacción de epoxidación se realizó como en el Ejemplo 1.



El producto final sólido se analizó y se vió que contenía 2,4% de oxígeno oxirano.

.oOo. N O T A .oOo.

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1^a.- Un procedimiento para la preparación de un nuevo copolímero olefina-diolefina oxidado caracterizado por la operación de epoxidar un copolímero de olefina-diolefina que contiene dos o más enlaces por cadena lineal en presencia de un perácido orgánico inferior, es decir, uno que contenga de 1 a 10 átomos de carbono, realizándose dicha epoxidación en fase líquida, teniendo el copolímero
15 olefina-diolefina resultante un peso molecular medio del orden de magnitud de 250 a 250.000 y conteniendo oxígeno oxirano.

20 2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el copolímero contiene 1% a 7% de oxígeno oxirano.

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el que los copolímeros olefina-diolefina son de la clase que forman los copolímeros de butadieno-



estireno, butadieno-acrilonitrilo, isopreno-estireno, isopreno-isobutileno, isopreno-acrilonitrilo, estireno y ciclo-pentadieno-metilestireno-estireno.

5 4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que la fase líquida contiene hidrocarburos líquidos o hidrocarburos halogenados, tales como tolueno, benceno, xileno, cloroformo y líquidos orgánicos análogos o una emulsión acuosa del polímero.

10 5^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4, en el que el perácido orgánico es ácido peracético.

6^a.- Un procedimiento para la preparación de nuevos copolímeros olefina-diolefina oxidados.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14 NOV. 1955

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.