

257518



257518

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE UN POLIMERO FUNDIBLE, a favor de la firma FOOD MACHINERY AND CHEMICAL Co., de nacionalidad norteamericana, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street (E.E.UU.)

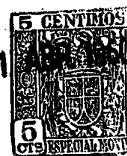
- - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros sólidos de un paso molecular relativamente bajo, y en especial a la obtención de prepolímeros formados por monómeros funcionales o polifuncionales.

5

El término "prepolímero" se utiliza para describir productos de polimerización termoplástica de un paso molecular relativamente bajo, que contienen una insaturación residual, pudiendo volver a polimerizarse hasta obtener estructuras rígidas de enlace transversal. Generalmente se preparan por medio de la adición de polimerización de monó-

10



257518

meros polifuncionales, que contienen más de un grupo insaturado polimerizable. Tales prepolímeros se utilizan en polvos de moldear, laminados y revestimientos, en forma de agentes de enlace transversal, en combinaciones con otras resinas y en muchas otras aplicaciones. El uso de prepolímeros ofrece muchas ventajas sobre el correspondiente a los monómeros, tales como su facilidad de manejo, la falta de contracción durante el curado final y la estabilidad.

El prepolímero ideal de utilidad general debe estar en forma de polvo suelto y libre. De esta forma podría manejarse y almacenarse, pudiendo también fácilmente fundirse, verterse, mezclarse y disolverse en disolventes adecuados, o bien tratarse en otras formas cuando se trata de aplicaciones particulares.

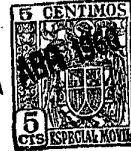
Una de las dificultades mayores para la obtención de prepolímeros, consiste en la recuperación en forma no viscosa, sino sólida, de estos materiales poliméricos termoplásticos desde la mezcla de polimerización.

Incluso cuando se trata de polímeros de un peso molecular relativamente elevado, si se mezcla una solución polimérica que contenga un monómero no reaccionado con un no disolvente del polímero, con miras a obtener un precipitado del polímero y disolver el monómero, el polímero se precipita generalmente en forma de una masa pegajosa que contiene monómero absorbido, y que no puede someterse fácilmente al aplicarlo al procedimiento habitual para extraer el monómero.

Este efecto es más acusado cuando se trata de prepolímeros, cuyo peso molecular es relativamente bajo, hacen que la precipitación y la separación del polímero no contaminado sea incluso más difícil de conseguir. Ha sido necesario utilizar soluciones realmente diluidas y conversiones redu-

257518

21



45 cidas de polímero o bien una gran cantidad de exceso de
disolvente, para poder reducir la cantidad de monómero ab-
sorbido. Ninguno de estos procedimientos es factible, tenien-
do en cuenta el punto de vista comercial. En realidad, las
dificultades para obtener la separación de prepolímeros com-
pletamente sólidos, de las mezclas de polimerización, han
50 sido tales que estos productos se han suministrado hasta
ahora al comercio en forma de soluciones en las que se di-
suelven los prepolímeros, bien en el monómero o en otro di-
solvente cualquiera para ambos, prepolímero y monómero. Con
anterioridad a esta invención, no ha habido procedimiento
55 alguno conveniente para preparar un prepolímero seco dota-
do de buenas propiedades físicas y de buen aspecto.

Una de las finalidades de esta invención consiste en
ofrecer un procedimiento de perfeccionamiento aplicado a
la obtención de prepolímeros.

60 De acuerdo con esta invención, se ha descubierto que
un prepolímero fundible que afluje libremente, puede sepa-
rarse fácilmente de una solución de prepolímero en monómero
no reaccionado, utilizando un exceso relativamente pequeño
de precipitante para el prepolímero, aunque precipitando
65 el prepolímero libre de monómero absorbido, para que pueda
secarse fácilmente en forma de polvo no viscoso de fluido
libre.

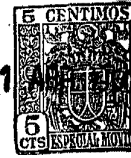
70 Esto se realiza pasando la solución de prepolímero
en monómero no reaccionado, dentro de una zona de corte o
cizalla, tal como la formada por un molinillo coloidal, pa-
sando simultáneamente dentro de dicha zona un precipitante
líquido que sea disolvente para el monómero y no disolvente
para el prepolímero. La mezcla está sometida a fuerzas cor-
tantes obteniéndose como resultado la precipitación inme-

2575 í 82



75 diata del prepolímero desde la mezcla, en un estado princi-
palmente libre de cualquier monómero absorbido, en un pre-
cipitador o cualquier disolvente que pudiera haber estado
presente durante la polimerización. A continuación, el pre-
cipitado se convierte en un polvo de fluido libre tal sólo
80 con lavarle y secarlo.

El procedimiento de esta invención puede aplicarse
a la separación de prepolímeros que contengan una instau-
ración residual procedente de las soluciones en las que se
han preparado. Un monómero que contenga más de un grupo po-
85 limerizable, bien no diluido o en presencia de un disolven-
te, co-monómero u otro elemento, se polimeriza hasta obte-
ner un polímero fundible, deteniendo la reacción con ante-
rioridad a la formación de gel. Cuando se utiliza un disol-
vente puede ajustarse la concentración y la naturaleza del
90 mismo para controlar la temperatura a que se refluja la mez-
cla, y también para afectar a las reacciones de solubilidad
entre los componentes de la mezcla de reacción. Se utili-
za generalmente un catalizador de peróxido, si bien también
puede utilizarse un catalizador de aire, luz, básico, así
95 como otros dispositivos para que tenga comienzo la polime-
rización radical libre. La polimerización se interrumpe
con anterioridad a la formación de gel al convertirse el
polímero fundible. El tiempo de reacción varía con la natu-
raleza del monómero, el catalizador, la concentración de
100 los reactivos y las condiciones de la reacción. La interrup-
ción de la polimerización puede realizarse con anterioridad
a la formación de gel por diversos procedimientos, tal como
el descenso de temperatura, hasta detener la reacción, o
añadiendo un inhibidor, bien antes o bien durante la reac-
105 ción de polimerización. Dado que para cada sistema de poli-
merización es diferente el grado de conversión que se ob-



257518

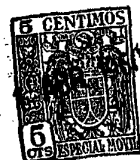
tiene con anterioridad a la formación de gel, las técnicas de polimerización pueden variar dentro de una amplia escala.

110 La separación del prepolímero de la mezcla de polimerización se realiza en la forma siguiente; la mezcla de polimerización, que consiste esencialmente en prepolímero disuelto en monómero no reaccionado, y que puede contener un disolvente adicional, se mezcla con el precipitador en el cual tanto el monómero como el disolvente son solubles, 115 no siéndolo el polímero, o mejor dicho, el prepolímero. La fase de mezcla se realiza en una zona de corte, pasando simultáneamente la mezcla de polimerización y el precipitador dentro de dicha zona, y sometiendo a ambos a fuerzas de corte o zigzalla. El prepolímero se precipita instantáneamente y el monómero y el disolvente, si lo hay, se disuelven en 120 el precipitador líquido.

125 Un dispositivo fácil de fuerzas de cizalla considerables, particularmente adecuado para usarlo en la presente invención, consiste en un molinillo coloidal. Este aparato es un rotor giratorio ligero, incluido en un estátor, con pequeños espacios entre ellos, utilizándose generalmente para preparar emulsiones y suspensiones coloidales, en las que, finalmente, se suspende un sólido o un líquido disperso en otro. En este procedimiento nuevo para separar y precipitar prepolímeros de las soluciones, el monómero no reaccionado se disuelve simultáneamente y se separa del prepolímero precipitador. 130

135 El precipitador es, conforme a lo dicho anteriormente, un disolvente para el monómero no reaccionado y para cualquier disolvente presente, y un no disolvente para el prepolímero. Naturalmente que el precipitador que se elija para cualquier separación particular, dependerá del monómero particular y del polímero en cuestión. En general, los al-

257518



140

coholes alifáticos más bajos dan un excelente resultado como precipitadores, prefiriéndose debido a que pueden lavarse y secarse con facilidad, separándose del prepolímero precipitado, y también separarse de la solución del monómero no reaccionado, facilitando así la recuperación y el reciclado de ambos: precipitador y monómero.

145

En dicha zona de corte o cizalla, se utilizan por lo menos dos y con preferencia de cuatro a diez volúmenes de precipitador por volumen de mezcla de polimerización. Generalmente son innecesarias grandes cantidades de precipitador para conseguir la separación adecuada y la disolución del monómero absorbido y la precipitación del polímero, resultando, naturalmente, antieconómico para utilizar innecesariamente grandes cantidades de precipitador; por otra parte el uso de cantidades excesivas de éste, puede resultar ventajoso si se desea extraer los últimos vestigios del monómero absorbido, del polímero, o si el monómero particular en cuestión, tiene una solución limitada en el precipitador. Si en el procedimiento se usa el precipitador en pequeña cantidad se disminuye la eficacia de la separación al no proporcionar energía disolvente adecuada para el monómero no reaccionado. Los volúmenes relativos se ajustan convenientemente graduando el ritmo de alimentación de las corrientes de polimerizado y precipitador dentro del molinillo coloidal. Las condiciones de temperatura dependen de las relaciones de solubilidad del sistema particular de que se trate, pero debido a la naturaleza termoplástica y a la solubilidad de los mismos prepolímeros, se prefiere, con frecuencia, realizar la precipitación y las fases sucesivas en frío. Una vez que el prepolímero se ha precipitado, pasando a través de la zona de corte o cizalla, se separa por medio de la filtración, lavándose y secándose y produciéndose

150

155

160

165

170



257518

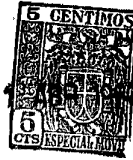
así un polvo que fluye libremente.

Los prepolímeros que pueden adaptarse al procedi-
 miento de esta invención se derivan de los compuestos poli-
 nosaturados, que contengan dos o más grupos polimerizables.
 175 Resultan de un especial interés los ésteres polialfílicos de áci-
 dos policarboxílicos tales como el alilo y los ésteres me-
 talílicos de ácido oftortálico, isoftálico y tereftálico,
 o ácido biciclo (2,2,1)-5-heptene-2,3-dicarboxílico ó ácido
 biciclo (2,2,1)-5-heptene-1,4,5,6,7,7,-hexaclor-2,3-dicar-
 180 boxílico y de ácido tetrahidrftálico é hexahidroftálico,
 ácido cianúrico, ácido isocianúrico, ácido maleico y muchos
 otros ésteres polialfílicos, Los prepolímeros pueden ser ho-
 mopolímeros o copolímeros, con otros compuestos mono o po-
 lisaturados.

185 Los ejemplos que a continuación se exponen constitu-
 yen varias versiones de este procedimiento, detallándose
 tan sólo como ejemplos, pero sin carácter linitativo, de
 la invención. Todas las partes van indicadas en peso, a no
 ser que específicamente se mencione otra forma.

EJEMPLO I.

190 Se preparó en la forma siguiente un prepolímero de
 ftalato dialílico: se cargó un reactor de acero inoxidable
 con 8860 libras de monómero de ftalato dialílico, 622 li-
 bras de isopropanol (91% por volumen) y 75 libras de peróxi-
 195 do de hidrógeno al 50.4%. Todo ello se agitó fuertemente
 calentándose a una temperatura de cocciín entre 104-108°C.
 Sometiéndolo a reflujo total a la presión de la atmósfera,
 extrayendo todo exceso de isopropanol hasta alcanzar la -
 temperatura que se desea. La reacción de polimerización
 200 fué seguida de la medida continua de la viscosidad de la
 mezcla de reacción, que depende del porcentaje del monó-
 mero convertido y del peso molecular medio del prepolímero



257518²

205

210

215

220

225

230

formado. Después de 10 horas, la viscosidad había aumentado en unos 27 cps. a 106°C correspondiendo a un 27% de conversión del monómero en prepolímero. Una conversión conveniente para el prepolímero de ftalato dialílico, con anterioridad a la formación de gel, se halla comprendida entre el 25 y el 35%. El producto crudo de reacción consistió en prepolímero de ftalato dialílico disuelto en monómero e isopropanol. Al precipitarse el prepolímero convertido, se enfrió el producto del recipiente de reacción bombeándose simultáneamente con unas 5 veces su volumen de isopropanol (91% por volumen) dentro de un dispositivo de molinillo coloidal, para actuar a 3600 revoluciones por minuto, con 0.001 pulgadas de espacio entre el rotor y el estator, y un ritmo de flujo de 200 galopes por hora. Se utilizó una cantidad total de 48.000 libras de isopropanol, enfriándose para que la precipitación tuviese lugar a 0°C. La mezcla que se obtuvo en esta fase de separación consistió en partículas, de prepolímero precipitado, suspendidas en una solución de isopropanol monómero. Esta solución se agitó durante 45 minutos a 15°C para coagular las partículas más pequeñas, ayudando a las filtraciones. La mezcla pastosa se enfrió después a 0-5°C filtrándose en un filtro continuo vacío. La masa del filtro se volvió a hacer pastosa en isopropanol frío, volviéndose a filtrar. Se llevó a cabo un tercer lavado y filtrado con la mezcla pastosa, con agua fría, después de lo cual se secó la masa del filtro húmeda a una temperatura de 80°C. El prepolímero de ftalato dialílico que se obtuvo, fué un polvo blanco fluyendo libremente, termoplástico, soluble en quetonas de escaso peso molecular y en hidrocarburos aromáticos, e insoluble en agua, alcoholes y disolventes de petróleo.

257518²



EJEMPLO II

235 Se preparó un prepolímero en la forma siguiente: Se
cargó un reactor con 185 partes de ftalato dialílico, 187
partes de cianurato trialílico, 45 partes de isopropanol
(91% por volúmen) y 3.7 partes de peróxido de hidrógeno
al 50% acuoso. Se agitó fuertemente todo, calentándose a
240 una temperatura de cocción de 110°C durante 4.3 horas. Se
enfrió el producto crudo de reacción, bombeándose simultá-
neamente con 10 veces su volúmen de metanol, dentro de un
molinillo coloidal, funcionando a 3000 r.p.m. con 0.001
pulgadas de separación entre el rotor y el estator, y con
245 un ritmo de flujo de 6 galones por minuto a temperatura de
0-5°C. Desde el molinillo coloidal la mezcla se enfrió has-
ta 5°C filtrándose. La masa del filtro se mezcló con metanol
frío, haciéndose pastosa y volviendo a filtrarse. Se llevó
a cabo un tercer lavado y filtración con agua fría, después
250 de lo cual la masa de filtro blanca se secó a 80°C. El pro-
ducto que se obtuvo fué un polvo blanco de fluído libre,
con una producción relativa del 31,5%. Una solución al 25%
de este copolímero de ftalato dialílico, tuvo una viscosi-
dad de 1250 cps. a 25°C. El punto de fusión del copolímero
255 estuvo entre 100-120°C.

Este copolímero se curó mezclándole con perbenzoato
al 2% de tertobutilo, calentándolo durante 15 minutos a 175°C
y una presión de 6.000 libras por pulgada cuadrada, para
producir un disco fusible claro.

260 EJEMPLO III

El isoftalato diametilico se polimerizó en la forma
siguiente: Se cargaron en un reactor 100 partes de isofta-
lato dimetalílico, 12 partes de metanol y 0.38 partes de
perbenzoato de tertbutilo, agitándose y reflujiéndose a 110°C



257518²¹

265

durante 3.7 h. a una presión de 50 libras por pulgada cuadrada. Se obtuvo una viscosidad en la mezcla reactiva, de 300 cps (centipoises), medida a 25°C. La mezcla se enfrió a -10°C bombeándose simultáneamente con cuatro veces su volumen de metanol en un molinillo coloidal que daba 4000

270

r.p.m., con una separación de 0.001 pulgadas entre el rotor y el estator, y un ritmo de flujo de 12 g. p.m.; la suspensión resultante se agitó durante 30 m. a 15°C enfriándose hasta 0°C y filtrándose. La masa del filtro se volvió a mezclar con metanol frío volviéndose a hacer masa pastosa

275

y filtrándose nuevamente. Se efectuó un tercer lavado de la mezcla pastosa, con agua fría, de la que se separó, por filtración, secándose la masa del filtro, blanca, a 80°C.

280

El producto obtenido fue un polvo blanco de fluido libre, con una viscosidad de 628 centipoises a 25°C medido como una solución de 25% en etilato dialílico.

285

El polvo se mezcló con 2% de perbenzoato de butilo (de tert-butilo) curándose mediante calentamiento durante 15 m. a una temperatura de 175°C y presión de 6.000 libras por pulgada cuadrada, para producir un disco insoluble, infundible, limpio, dotado de una Hardness Rockwell (módulo de dureza) de 177 (Escala M).

EJEMPLO IV

290

Se mezclaron 100 partes de biciclo (2,2,1)-5-heptene-2,3-dicarboxilato dialílico con 8 partes de isopropanol (99% volumen) y 0.37 partes de perbenzoato de tert-butilo, en un reactor, agitándose y reflujiéndose a 108-109°C durante 5.75 h. en cuyo momento la viscosidad de la mezcla de reacción fue de 300 centipoises, medidos a 25°C. La mezcla se enfrió a 0°C bombeándose simultáneamente con 8 veces su volumen en metanol, también a 0°C dentro de un molinillo

295

257518 21



coloidal que actuó a 3600 r.p.m. con separación de 0.001
pulgadas entre el rotor y el estator, y un ritmo de flujo
de 200 galones por hora a una temperatura de 0°C. La mezcla
se agitó durante media hora a 15°C enfriándose a continua-
ción a 0°C y filtrándose. La masa del filtro se lavó con
metanol frío y agua, secándose a 80°C. El producto obtenido
fué polvo de fluido libre, con viscosidad de 705.5 ctp a
25°C medido como una solución al 25% en ftalato dialílico.

Finalmente sólo resta indicar que en el presente pro-
ceso cabe cualquier variante de realización que no altere
la esencia de la invención.

N O T A - Descrito suficientemente lo que antecede,
sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo
del solicitante es lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

1 - Un procedimiento para obtención de un polímero
fundible, seco, de fluído libre, conteniendo insaturación
residual, capaz de polimerización ulterior en una resina de
fraguado térmico, caracterizado por que un éster polialílico
monomérico de un ácido policarboxílico se polimeriza al so-
meterlo a condiciones de polimerización de radical libre,
hasta que una parte del citado monómero se convierte en
polímero, estando este polímero en solución en el citado
monómero; pasándose la solución de dicho polímero a una
zona de corte que actúa sobre un área pequeña de sección
transversal de la misma; sometiéndose en esta fase a fuer-
zas elevadas en la citada zona de corte.



257518

325 2 - Procedimiento, según reivindicación 1, caracte-
rizado porque por lo menos dos volúmenes de la citada so-
lución, por volumen de un precipitador líquido no reactivo
que es un disolvente para el citado monómero, y no disol-
vente para el citado polímero, se pasa simultáneamente den-
330 tro de la zona de corte o zizalla antes citada, precipitan-
do de esta manera el polímero, en tanto que en dicha zona
de sección y simultáneamente se disuelve el monómero en el
mencionado precipitador líquido, y la solución de monómero
constituye un precipitador líquido en la citada zona de sec-
335 ción ; separándose el polímero precipitado, de la solución
de monómero en el precipitador líquido, procesiéndose a su
lavado y secado por sí misma.

340 3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2, ca-
racterizado porque del 25% al 40% de monómero se convierte
en polímero como resultado de la fase precedente.

4 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 3,
caracterizado porque el monómero es un éster dialfílico de
un ácido ftálico.

345 5 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4,
caracterizado porque el monómero es un éster dimetalfílico
de un ácido ftálico.

6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5,
caracterizado porque el monómero es un ortoftalato dialfí-
lico.

350 7 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6
caracterizado porque el monómero es un éster dialfílico de
un ácido biciclo dicarboxílico.

8 - Procedimiento según reivindicaciones de 1 a 7 ca-



257518

355

racterizado porque se polimeriza una mezcla de ésteres polialifáticos monoméricos de ácidos policarboxílicos .

9 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque la mezcla de monómeros dá por lo menos el cincuenta por ciento de un ftalato daifílico.

360

10 - UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE UN POLIMERO FUNDIBLE.

- - - - -

365

Todo según queda descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sóla cara con un total de trescientas sesenta y cinco líneas.

Madrid 21 abril 1960

p.a. *C. W. Arroyo*