

403715

403715

Int. Cl. ² : <u>C08F</u>



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

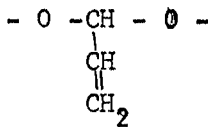
cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica - "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en calle de Serrano, 150.- Madrid. (Inventores: José Luis Mateo López y Roberto Sastre Muñoz) - por un PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS ACETÁLICOS NO-SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE ACROLEINA CON COMPUESTOS VINILICOS Y VINILIDENICOS, según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención describe el procedimiento para la preparación de copolímeros acetálicos no-saturados, por copolimerización aniónica de la acroleína, con ciertos compuestos vinílicos y vinilidénicos. Se obtienen por este procedimiento, materiales que contienen agrupaciones acetálicas en mayor o menor proporción en la cadena principal, resultado de la incorporación de la acroleína en la cadena en crecimiento a través del grupo carbonilo. Los copolímeros así preparados poseen dobles enlaces laterales, a lo largo de la cadena principal, unidos a carbonos acetálicos

5

10

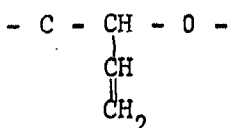




403715

o al carbono de un grupo éter

15



20

Estos polímeros se oxidan con facilidad, dando lugar a materiales entrecruzados y termoestables. La facilidad de oxidación se debe a la labilidad del hidrógeno acetálico, -

unido al grupo vinilo. Las sales de plomo y cobalto, entre otras, aceleran el proceso de auto-oxidación. Así, un copolímero típico conteniendo 26% (en moles) de acrilonitrilo -

y 74 de acroleína absorbe a 85°C, 8,3 ml de O₂/hora/gramo -

de copolímero; con 0,1% de naftenato de cobalto incorporado, absorbe 3 ml de O₂/hora/gramo a 25°C y 20 ml/hora/gramo a -

80°C.

25

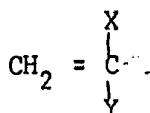
30

A través de los dobles enlaces libres, pueden también transformarse estos copolímeros, en materiales entrecruzados haciendo uso de monomeros vinílicos y catalizadores tipo radical.

Descripción del procedimiento.

35

El procedimiento para la preparación de copolímeros acetálicos no-saturados consiste en la copolimerización de acroleína con compuestos no-saturados de fórmula general



40

45

en la que uno al menos de los sustituyentes X o Y es un fuerte aceptor de electrones (-CN, -NO₂, -SO₂R, etc.), pudiendo ser el otro, hidrógeno, halógeno u otro sustituyente que no proporcione un efecto inverso, esto es, que aumente la densidad electrónica del doble enlace. La reacción se lleva a cabo en un medio disolvente, tal como, tetrahidrofurano, dioxano; dimetilformamida, acetona o el propio compuesto no saturado -

incorporado en exceso, y a temperaturas comprendidas entre -

-30°C y la ebullición de la masa de reacción, en presencia de catalizadores de tipo aniónico como piperidina, metales al



50 calinos, cianuros alcalinos, compuestos organometálicos y
otros. Los tiempos de reacción vienen determinados por la
temperatura a la que se realiza la copolimerización, así
como, por las concentraciones de los monómeros y cataliza
55 dor. El polímero así preparado se recupera por precipita
ción de la disolución obtenida sobre eter de petróleo u -
otro medio no disolvente del polímero; también puede recu
perarse por evaporación del medio de reacción. Los compues
tos poliméricos preparados por este procedimiento se entre
cruzan por la acción de la luz y el oxígeno atmosférico pu
diendo utilizarse como adhesivos y recubrimientos sobre di
60 versos sustratos.

El medio de reacción juega un papel de gran importan
cia en este tipo de copolimerizaciones, ya que condiciona
el porcentaje de cada monómero en el copolímero, así como,
las selectividad de incorporación de la acroleína a través
65 del grupo carbonilo. Un incremento de la constante dieléct
rica del disolvente, dá lugar a una mayor entrada del com
puesto vinílico o vinilidénico en el copolímero y a una
mayor participación del doble enlace vinílico de la acroleí
na.

70 Las copolimerizaciones se pueden realizar en un amplio
intervalo de temperaturas, desde -30°C hasta ebullición in
fluyendo considerablemente sobre el contenido de uno u otro
monómero en el copolímero, así como, sobre la selectividad
de entrada de la acroleína por su grupo carbonilo.

75 La piperidina a concentraciones entre 0,5 y 5% (referi
do al total) en diversos disolventes (benceno, acetona, te
trahidrofurano, acetato de etilo, nitrobenceno, formamida,
etc.) constituye un buen catalizador para este tipo de copo
limerizaciones. La copolimerización puede realizarse también
80 en ausencia de disolventes, adicionando el catalizador len
tamente para evitar que la reacción se salga fuera de control.
Otro sistema catalítico que ha mostrado alta efectividad pa
ra este tipo de copolimerizaciones, ha sido el sodio o litio
en acetona.



85 De acuerdo con el tipo de disolvente y temperatura de reacción, es posible preparar polímeros con diversos contenidos en dobles enlaces libres y también con distintas proporciones de grupos acetales en la cadena polimérica.

90 Partiendo de disoluciones concentradas de los copolímeros pueden hacerse extensiones (películas) que secan en menos de una hora y curan, cuando se incorporan sales de plomo y cobalto, en dos-cinco días a temperatura ambiente.

95 Los polímeros preparados por el procedimiento que se describe pueden modificarse adicionando compuestos vinílicos. Se obtienen así materiales entrecruzados incorporando les un iniciador tipo radical o bien piperidina.

100 Con objeto de facilitar la comprensión del procedimiento de preparación de estos nuevos copolímeros no saturados, se describen a continuación ejemplos prácticos del procedimiento.

EJEMPLO 1.

105 Sobre 20 ml de acetona se añaden, bajo agitación, y en atmósfera de nitrógeno, 0,7 gr. de sodio en dispersión en parafina. Una vez disgregado el sodio se añade una disolución formada por cinco ml. de acroleína y 10 de acrilonitrilo. Se deja reaccionar durante tres horas a temperatura ambiente y al cabo de dicho tiempo se precipita la disolución resultante sobre éter de petróleo. La resina sólida obtenida (9,5 gr.) se disuelve en 6 gramos de metil-isobutil cetona.

110 Una parte de la disolución viscosa obtenida se vierte sobre una superficie de vidrio, extendiéndose con ayuda de un Barcoater. Al cabo de una hora se obtiene una película fuertemente adherida al vidrio, dura y transparente. La película se hace insoluble en acetona y otros disolventes al cabo -

115 de los ocho días.

EJEMPLO 2.

120 Sobre 150 ml de acetona se añadieron 80 gramos de acroleína y 300 de acrilonitrilo. La mezcla, previamente enfriada con hielo, se sometió a agitación al tiempo que se adicionaban, gota a gota, 10 gramos de piperidina. Al cabo de sie-



te horas de reacción se separó por destilación a vacío la acetona y el acrilonitrilo. El producto sólido (105 gr.) resultante después de la eliminación de los componentes volátiles se disuelve en metil-isobutil cetona a una concentración del 71%. La disolución tenía una viscosidad de 9,5 poises (Rotorcine).

Con la ayuda de un Barcoater se realizaron dos extensiones de la disolución antes obtenida, una sobre latón y la otra sobre vidrio. Ambas secaron alrededor de los 30 - minutos obteniéndose un recubrimiento transparente y duro. La dureza a las 24 horas, fué de 343" (dureza Persoz) y - de 428" a los cuatro días.

La película sobre el soporte metálico resiste flexiones sucesivas sin que se agriete.

135 EJEMPLO 3.

Sobre 50 ml de dioxano se añaden bajo agitación y en atmósfera de nitrógeno 20 gramos de cloroacrilonitrilo y 15 gramos de acroleína. Cuando la disolución alcanza los 0°C se añaden gota a gota, 2 gramos de piperidina. Después de cuatro horas de reacción se separa el disolvente y el - exceso de monómeros por destilación a vacío, obteniéndose un polímero sólido ligeramente coloreado (26 gramos), el - cual se disuelve en acetato de amilo (70%). A partir de dicha disolución por extensión sobre superficies de vidrio - y metálicas se obtienen recubrimientos de gran dureza y adhesión al sustrato.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

150 1) "Procedimiento para la preparación de copolímeros acetálicos no-saturados por copolimerización aniónica de acroleína con compuestos vinílicos y vinilidénicos", caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un medio disolvente, tal como tetrahydrofurano, dioxano, dimetilformamida, acetona o el propio compuesto no saturado incorporado

155





160 en exceso, y a temperaturas comprendidas entre -30°C y la
 de ebullición de la masa de reacción, y en presencia de -
 catalizadores de tipo aniónico como piperidina, metales -
 alcalinos, cianuros alcalinos, compuestos organometálicos
 y otros. El polímero así preparado se recupera por preci-
 pitación o por evaporación de los componentes volátiles.
 Los compuestos polímeros preparados por este procedimien-
 to se entrecruzan por la acción de la luz y el oxígeno at-
 mosférico, pudiendo utilizarse en aplicaciones como adhe-
 sivos y recubrimientos sobre diversos sustratos.

165 2) "Procedimiento para la preparación de copolímeros
 acetálicos no-saturados por copolimerización aniónica de
 acroléina con compuestos vinílicos y vinilidénicos", se--
 gún reivindicación 1 y caracterizado además porque dichos
 copolímeros son susceptibles de entrecruzamiento, bien -
 por la acción del oxígeno atmosférico pudiendo entonces -
 acelerarse dicha reacción por la adición de catalizadores
 a base de sales de plomo y cobalto, o bien por la incorpo-
 ración de compuestos vinílicos y catalizadores de tipo ra-
 dical.

170 3) "Procedimiento para la preparación de copolímeros
 acetálicos no-saturados por copolimerización aniónica de
 acroleína con compuestos vinílicos y vinilidénicos", tal
 y como se describe en el cuerpo de esta Memoria, que cons-
 ta de seis páginas escritas por una sola cara.

180 Madrid, 10 de Junio de 1.972.

