

410773

410773

Int. Cl. <sup>2</sup> C 03 F



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

por VEINTE años

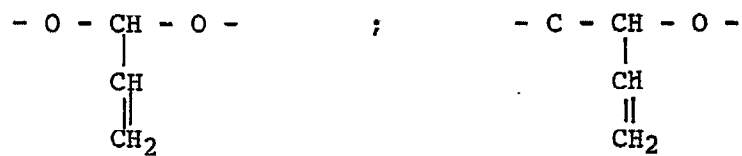
cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle de Serrano, 150 Madrid. (Inventores: José Luis Mateo López y Roberto Sastre Muñoz)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

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención describe el procedimiento



5 para la preparación de copolímeros acetálicos no-saturados, por copolimerización aniónica de acroleína, con ciertos com-  
puestos epoxídicos. Los copolímeros obtenidos por este pro-  
cedimiento poseen, a lo largo de la cadena principal, do-  
bles enlaces laterales libres unidos a carbonos acetálicos  
o a carbonos de grupos éter.



resultantes de la incorporación de la acroleína a la cadena en crecimiento a través del grupo carbonílico.

10 La presencia de este tipo de agrupaciones a lo lar-  
go de la cadena, hace factible la ulterior transformación  
de los copolímeros lineales obtenidos en materiales entrecru-  
zados y termoestables. Esta transformación puede tener lugar  
bien a través de los dobles enlaces libres, haciendo uso de  
15 monómeros vinílicos y catalizadores de tipo radical, o bien  
por oxidación. La facilidad de oxidación que presentan estos  
polímeros se debe a la labilidad del hidrógeno acetálico uní-  
do al grupo vinílico. Este proceso de auto-oxidación es ace-  
lerado con la incorporación de sales de plomo y cobalto, en-  
20 tre otras, así como por la elevación de la temperatura por  
encima de la temperatura ambiente. La cantidad de oxígeno ab-  
sorbido es función del número de agrupaciones acetálicas pre-  
sentes en el copolímero.





410773

-4-

cubrimientos sobre diversos soportes.

El medio de reacción juega un papel de gran importancia en este tipo de copolimerizaciones, pudiendo obtenerse copolímeros así mismo en ausencia de disolventes, siempre y cuando se utilice un exceso del compuesto epoxídico de partida.

Los catalizadores aniónicos utilizados (sodio y litio metálicos en dispersión de parafina; cianuro sódico en dimetilformamida; piperidina; compuestos organometálicos; etc.) muestran todos una gran efectividad para este tipo de copolimerizaciones, aunque para idénticas condiciones de trabajo ha sido el cianuro sódico en dimetilformamida el catalizador que presenta mayor selectividad a copolimerizar la acroleína por el grupo carbonilo.

Las reacciones pueden llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperaturas, desde  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta ebullición influyendo considerablemente sobre la velocidad del proceso, la composición del copolímero obtenido, así como, la estructura del mismo.

De acuerdo con el tipo y proporción de monómero epoxídico empleado en la mezcla de partida, del disolvente, temperatura de reacción y catalizador, es posible preparar polímeros de diferente composición, peso molecular, dobles enlaces libres y proporciones variables de grupos acetales en la cadena polimérica.

Por extensión de las disoluciones de estos copolímeros se obtienen películas de rápido secado al aire. El tiempo de curado de las mismas es acelerado considerablemen



te por adición de sales de plomo y cobalto.

75

Los polímeros preparados por el procedimiento descrito pueden ser modificados por adición de pequeñas cantidades de piperidina antes de su inmediata utilización. Del mismo modo la adición de monómeros vinílicos y un iniciador de tipo radical de los copolímeros obtenidos conduce a la

80

formación de entrecruzados termoestables. Con el fin de facilitar la comprensión del procedimiento de preparación de estos nuevos copolímeros no saturados, se describen a continuación ejemplos prácticos del procedimiento.

85

EJEMPLO 1

90

Sobre 40 ml de tetrahidrofurano enfriado a  $-30^{\circ}\text{C}$ , son añadidos 5 ml de acroleína y 5 ml de óxido de estireno. Se deja enfriar la mezcla durante unos minutos bajo agitación añadiéndole a continuación 2 ml de una disolución saturada de cianuro sódico en dimetil-formamida. Al cabo de tres de reacción se vierte la mezcla de reacción sobre diez veces su volumen de éter de petróleo, formándose un precipitado blanco coposo. Dicho precipitado una vez filtrado y seco puede ser disuelto en un disolvente volátil. A partir de dicha disolución se pueden hacer extensiones sobre diferentes superficies, obteniéndose una película transparente y dura al secar.

95

EJEMPLO 2

100

Sobre 120 ml de acetona se añaden 56 gramos de acroleína y 60 gramos de óxido de estireno. Se coloca la mezcla de reacción a  $0^{\circ}\text{C}$  con la ayuda de una mezcla de hielo y agua.



Bajo agitación se añaden 5 ml de piperidina dejando la mezcla reaccionar durante 3 horas.

105 La disolución amarilla resultante, puede precipitarse bajo agitación sobre éter de petróleo, obteniéndose de esta forma un polvo amarillo el cual puede ser disuelto nuevamente antes de su aplicación, obteniéndose al ser dejado secar al aire una película dura y transparente.

110 La resina obtenida puede ser asimismo endurecida rápidamente sin necesidad de precipitación, por adición posterior de piperidina a la mezcla disuelta de polimerización.

EJEMPLO 3

115 Sobre 160 ml de dioxano, o en su caso tolueno o tetrahydrofurano, son añadidos bajo agitación 56 gr. de acroleína y 92 gr. de epíclorhidrina. Se coloca la mezcla a una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$ . Después de algunos minutos son añadidos, bajo agitación, de 5 a 10 c.c. de una disolución saturada de cianuro sódico en dimetil-formamida. Al cabo de dos o tres horas, según la cantidad de cianuro adicionada, la mezcla de reacción se precipita por simple vertido sobre éter  
120 de petróleo obteniéndose un polvo blanco al secar el mismo a vacío. Así mismo el polímero puede ser recuperado del medio de reacción por destilación a vacío del disolvente y monómeros sin reaccionar, aunque en este caso la aplicación de temperatura al matraz de destilación puede dar lugar a un entrecruzamiento prematuro del copolímero obtenido, debido a  
125 la presencia de trazas de catalizador.

La disolución posterior del copolímero obtenido en



410773

-7-

130

disolventes de tipo centónico o éster y su posterior vertido o extensión da lugar a la formación de películas de rápido secado al aire y elevada dureza.

135

Los recubrimientos obtenidos presentan la particularidad junto a su dureza, de estar superficialmente autolubricados lo cual se traduce en una excelente resistencia al rayado de los mismos.

#### EJEMPLO 4

140

Las resinas obtenidas en los ejemplos 1, 2 y 3 son disueltas en la mínima cantidad de acroleína y/o monómeros vinílicos tales como estireno acrilonitrilo, metacrilato de metilo.....A la mezcla resultante le es añadido el 1,5% de piperidina bajo agitación. Acto seguido se extiende la mezcla en la forma convencional sobre una superficie, obteniéndose al cabo de unos diez minutos el curado total de la película.

145

#### REIVINDICACIONES

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

150

1) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMÉROS ACETÁLICOS NO-SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE ACROLEINA CON MONOMEROS EPOXIDICOS", caracterizado porque la



410773

-8-

reacción se lleva a cabo en medio disolvente, tal como tetra-  
hidrofurano, dioxano, tolueno, dimetilformamida o el propio  
compuesto epoxidico incorporado en exceso, y a temperaturas  
comprendidas entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y la de ebullición de la masa de  
155 reacción, y en presencia de catalizadores de tipo aniónico co-  
mo piperidina, metales alcalinos, cianuros alcalinos, com-  
puestos organometálicos y otros. El polímero así preparado  
se recupera por precipitación o por evaporación de los com-  
puestos volátiles presentes en el medio de reacción. Los nue-  
160 vos copolímeros preparados por este procedimiento se entre-  
cruzan por la acción de la luz y el oxígeno atmosférico, pu-  
diendo utilizarse en aplicaciones como adhesivos y recubri-  
mientos sobre diversos sustratos.

2) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIME-  
165 ROS ACETALICOS NO-SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE  
ACROLEINA CON COMPUESTOS EPOXIDICOS", según reivindicación 1  
y caracterizado además porque dichos copolímeros son suscep-  
tibles de entrecruzamiento, bien por la acción del oxígeno  
atmosférico, pudiendo entonces acelerarse dicha reacción por  
170 la adición de catalizadores a base de sales de plomo y cobal-  
to, o bien por la incorporación de compuestos vinilicos y ca-  
talizadores de tipo radical.

3) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIME-  
ROS ACETALICOS NO-SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE  
175 ACROLEINA CON COMPUESTOS EPOXIDICOS", tal y como se describe



410773

-9-

en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones, que consta de 9 páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 de Enero de 1.973

*José Puellos*

*SA*