

410774

410774

410774

Int. Cl.: C08F



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 NUEVOS COPOLIMEROS ACETALICOS INSATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE ALDEHIDOS", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención describe el procedimiento para la

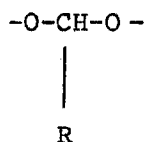


410774

410774

-2-

5 preparación de copolímeros acetálicos insaturados, por copo-
limerización aniónica a partir de monómeros aldehídicos, de
los cuales al menos uno lleve un doble enlace en su molécula. Se obtienen por este procedimiento, materiales que con-
tienen agrupaciones acetálicas en la cadena principal, resul-
tado de la incorporación del aldehído a la cadena en creci-
miento a través de su grupo carbonilo:



10 La utilización de aldehídos con sustituyentes (-R)
de naturaleza no saturada conduce pues, a polímeros con do-
bles enlaces libres como sustituyentes laterales, a lo lar-
go de la cadena principal.

15 La presencia de las anteriormente citadas agrupa-
ciones, en mayor o menor proporción, facilita la oxidación
de estos nuevos materiales, dando lugar a su entrecruzamien-
to. Este procedimiento de autooxidación se vé enormemente
acelerado por la presencia de sales de Plomo y Cobalto, así
como por la elevación moderada de la temperatura.

20 Por otro lado, y también a través de los dobles en-
laces libres, pueden transformarse estos copolímeros en ma-
teriales entrecruzados y termoestables haciendo uso de monó-
meros vinílicos y catalizadores de tipo radical.



410774

-3-

410774

Descripción del procedimiento

25 El procedimiento para la preparación de copolíme-
ros acetálicos insaturados consiste en la copolimerización
de dos aldehidos, de los cuales al menos uno de ellos lle-
ve en su molécula un grupo insaturado. La naturaleza de
los aldehidos a emplear condiciona tanto la formación o no
formación de copolímero como la composición del mismo cuan-
do esta tiene lugar. En general aquellos aldehidos con sus-
tituyentes de tipo electron-donador son susceptibles de copo-
limerizar cuando se emplea, por ejemplo la acroleína como al-
dehido insaturado, monómero que por otro lado exhibe las
mejores cualidades, dada su naturaleza, para ser empleado
35 en el presente procedimiento.

Entre los aldehidos con sustituyentes electrón-do-
nador cabe destacar al acetaldehido, benzaldehido, propional-
dehido, n-e iso-butiraldehido y pivaldehido, como los aldehí-
dos con los cuales se han obtenido mejores resultados.

40 La reacción se lleva a cabo en un medio disolvente,
tal como, tetrahidrofurano, dioxano, etileter y etilenglicol-
dimetileter. Las temperaturas de reacción pueden estar com-
prendidas entre 0°C y la de congelación de la masa de reac-
ción, en presencia de catalizadores de tipo aniónico como
45 metales alcalinos en dispersión de parafina, cianuros alca-
linos en dimetilformamida, compuestos organometálicos etc.
Los tiempos de reacción vienen determinados por la temperatu-
ra a la que se realiza la copolimerización, así, como, por



410774

~~410774~~

50 las concentraciones de los monómeros y catalizador. La recuperación del copolímero así preparado puede hacerse preferentemente por precipitación de la masa de reacción sobre eter de petroleo u otro medio no disolvente del polímero, aunque también puede recuperarse por evaporación del medio de reacción; ésta debe hacerse a vacío y a baja temperatura con objeto de evitar la activación de los dobles enlaces.

55 Los resultados preparados por este procedimiento se entrecruzan por la acción de la luz y el oxígeno atmosférico, presentando un conjunto de propiedades que les capacita para su utilización como adhesivos y recubrimientos sobre diversos sustratos.

60 Los parametros que gobiernan tanto el proceso como la naturaleza de los productos obtenidos son: el medio de reacción; temperatura de reacción y concentraciones de monómeros y catalizador.

65 A) El medio de reacción condiciona el porcentaje de cada monómero en el copolímero, así como, la selectividad de incorporación del aldehído insaturado a través de su grupo carbonilo. A valores medios de la constante dielectrica la selectividad del aldehído a copolimerizar a través del
70 doble enlace carbonilico es elevada, disminuyendo notablemente a medida que se aumenta la constante dielectrica del disolvente empleado.

75 B) Las copolimerizaciones se deben realizar entre 0°C y la temperatura de congelación de la mezcla de reacción, influyendo sobre los contenidos de uno u otro monómero en el



410774

410774

-5-

copolímero, así como, sobre la selectividad de copolimerización del aldehído insaturado a través del grupo aldehído. A medida que disminuye la temperatura de trabajo se ve favorecida la citada selectividad.

80 C) La concentración de catalizador condiciona la ve
locidad del proceso, debiéndose evitar las altas concentraciones del mismo así como su rápida adición, con objeto de que la reacción se salga fuera de control. Las concentraciones de ambos monómeros determinan, así mismo, la velocidad del
85 proceso (a mayores concentraciones de aldehído insaturado mayor velocidad de polimerización) y la composición del copolímero.

De acuerdo con el tipo de disolvente, temperatura de reacción y concentración, es posible obtener copolímeros con diversos contenidos en dobles enlaces, distintas pro
90 porciones de ambos monómeros y diferentes pesos moleculares.

El empleo en estado disuelto de estos copolímeros permite hacer extensiones (películas), por los métodos convencionales, que secan rápidamente y curan a temperatura am
95 biente por adición de sales de plomo y cobalto.

Los copolímeros preparados por el procedimiento que se describe se pueden modificar adicionando compuestos vinílicos, obteniéndose materiales entrecruzados por incorporación de un iniciador de tipo radical.

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



410774

410774

-6-

presente procedimiento sobre la base de utilización de acroleína como aldehído no saturado.

105

EJEMPLO 1

Sobre 37 ml. de tetrahidrofurano son añadidos bajo atmósfera de nitrógeno 10 ml. de acroleína y 27 ml. de benzaldehído.

110

Se enfría la mezcla a 0°C y después de unos minutos son añadidos 3 ml. de una disolución saturada de cianuro sódico en dimetilformamida. A los 30 minutos de reacción se alcanza un grado de conversión del 50%. La mezcla de reacción es vertida sobre no menos de 70 ml. de eter de petróleo con agitación vigorosa. El sólido precipitado es separado por decantación y secado a vacío. El polímero una vez seco es disuelto en disolventes de naturaleza cetónica; tal como la metilisobutilcetona. A partir de la disolución resultante y como la ayuda de algunos de los métodos convencionales, se han hecho extensivas sobre diferentes sustratos, resultando unas películas duras y transparentes por secado al aire.

115

120

EJEMPLO 2

Sobre 21 ml. de tetrahidrofurano, y bajo atmósfera de nitrógeno, son añadidos 12 ml. de acroleína y 10 ml. de pivaldehído. Se lleva la mezcla de reacción a -30°C y bajo agitación son añadidos 1,5 ml. de una disolución saturada de cianuro sódico en dimetilformamida. Se deja reaccionar durante 1 hora, recuperando el copolímero según el procedimiento indicado en el ejemplo 1.

125



410774 4400777

EJEMPLO 3

130 Dos partes del copolímero obtenido en el ejemplo
1 ó 2 son disueltos en aproximadamente dos partes de acrilo
nitrilo. En la disolución resultante es añadido azobisisobu
tironitrilo en una proporción del 0,1%. La calefacción de la
mezcla resultante por encima de 60°C, conduce a su rápido
135 endurecimiento. Igualmente se obtienen productos autoendu-
recibles sin necesidad de calefacción y de peroxido depen-
diendo entonces el tiempo de endurecimiento de la proporción
de copolímero y monómero de la mezcla, variando de algunas
horas a varios días.

R E I V I N D I C A C I O N E S

140

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

1) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIME
145 ROS ACETALICOS NO SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE
ALDEHIDOS", caracterizado porque la reacción se lleva a cabo
con un aldehído insaturado, tal como acroleína, y en un me-
dio disolvente, tal como tetrahidrofurano, dietil eter, dio-
xano, etilenglicol dimetileter, y a temperaturas entre 0°C y
la de congelación de la masa de reacción, y en presencia de
150 catalizadores de tipo aniónico como metales alcalinos, cianu-
ros alcalinos, compuestos organometálicos y otros. Los nuevos
copolímeros preparados por el presente procedimiento se recu-
peran por precipitación de la masa de reacción. Los nuevos
copolímeros se entrecruzan por la acción de la luz y el oxí-



410774

-8-

410774

155 geno atmosférico, pudiendose utilizar en aplicaciones tales co
mo recubrimientos y adhesivos para gran variedad de soportes.

2) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIME-
ROS ACETALICOS NO SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE
ACROLEINA CON ALDEHIDOS", según reivindicación 1 y caracteri-
zado además porque dichos copolímeros son susceptibles de en-
trecruzamiento, bien por la acción del oxígeno atmosférico pu-
diendo entonces acelerarse dicha reacción por la adición de
catalizadores a base de sales de plomo y cobalto, o bien por
la incorporación de compuestos vinílicos y catalizadores de
tipo radical.

3) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIME-
ROS ACETALICOS NO SATURADOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE
ACROLEINA CON ALDEHIDOS", tal y como se describe en el cuer-
po de esta memoria y reivindicaciones que consta de 8 pági-
nas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 de Enero de 1.973

José Muñoz

MM