

422780

Int. Cl.: G08L



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: D. Miguel Arroyo Ramos, D. S. Gonzalez-Bebé y D. J. Fontán), por un "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS REACTIVOS CON GRUPOS HIDROXILO LIBRES APLICABLES EN RECUBRIMIENTOS Y ADHESIVOS", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

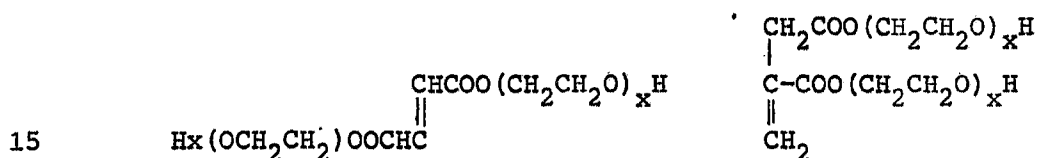
Esta invención se refiere a la preparación de resinas



poliméricas a partir de diesteres de glicol de los ácidos fumárico e itacónico con grupos reactivos a lo largo de la cadena y por tanto susceptibles de entrecruzamiento con diversos agentes de curado para obtener filmes y recubrimientos con buenas propiedades químicas y mecánicas.

La originalidad del procedimiento se basa principalmente en el hecho de haber obtenido por primera vez, completamente puros, los derivados de glicoles de los ácidos citados por transesterificación de esterres bajos.

La polimerización de estos diesteres glicólicos de fórmula general.



por vía radical, da lugar a los polímeros cuyo procedimiento de obtención es objeto de esta patente.

Dependiendo de la naturaleza del glicol utilizado en la transesterificación, se obtienen una serie de distintos polímeros cuyas propiedades dependen precisamente del resto glicólico introducido.

Soluciones adecuadas de mezclas de estos polímeros y diisocianato en cantidades equivalentes, originan, después de su tratamiento correspondiente, películas de poliuretano de buenas propiedades químicas y mecánicas de posible aplicación para la obtención de recubrimientos termoestables.

Otros posibles campos de aplicación de estos materiales es su utilización como adhesivos, cuyo estudio ha sido realizado por nosotros obteniéndose resultados satisfactorios y también la



30 posible aplicación como agentes entrecruzantes de resinas epoxi-
dicas... no solo de los polímeros obtenidos sino también de los
productos monoméricos objeto de esta patente, dando lugar así a
la posibilidad de obtención de diferentes materiales poliméricos
a partir de una misma estructura.

35 Descripción del procedimiento

En un reactor provisto de agitación mecánica, termome-
tro, entrada de gases y salida conectada a un condensador, se
introducen las proporciones adecuadas de diester bajo de los áci-
dos fumárico o itacónico y el glicol correspondiente. Normalmen-
te se trabaja con un pequeño exceso de glicol.

Como diesteres de los ácidos nombrados se pueden em-
plear los de metilo, etilo o propilo.

Entre los glicoles que pueden emplearse en la transesterificación están : etilenglicol, dietilenglicol, 1,2 propano-
diol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexametilenglicol,
45 1,10 decametilenglicol y otros de análoga naturaleza y reactivi-
dad.

La reacción se cataliza con oxidos metálicos como CaO,
PbO, ZnO, MgO,... u otro tipo de catalizador de transesterifica-
ción.

50 Durante la reacción se hace pasar una corriente de gas
inerte seco a través de la masa reaccionante con el fin de evi-
tar oxidaciones y favorecer la eliminación del alcohol.

Se extrae continuamente el alcohol liberado durante el
55 proceso manteniendo para ello la temperatura entre 120-160°C. y
una vez extraída la cantidad teórica de alcohol, se elimina a
vacío el exceso de glicol y a continuación se deja enfriar el



matraz filtrandose posteriormente su contenido para eliminar el catalizador que permanece en suspensión.

60 El monómero así separado se purifica eliminando las posibles trazas de polímero que se pudiera haber formado durante el proceso.

Los monómeros obtenidos se copolimerizan en solución, vía radical, con otros monómeros vinílicos o acrílicos trabajando
65 do en presencia de iniciadores de tipo peroxido o azocompuestos y bajo atmosfera de gas inerte.

A los polímeros obtenidos se les mide el índice de hidroxilo calculandose a partir de él la cantidad necesaria de entrecruzante para lograr el curado total de los mismos. De esta
70 forma se pueden preparar disoluciones de mezcla de polímero y entrecruzantes en distintos disolventes con un contenido en solidos variables según el tipo de aplicación.

Con el fin de dar una descripción más detallada del procedimiento y para que pueda ser más facilmente comprendido
75 el objeto de esta patente, daremos a continuación un ejemplo con fines únicamente ilustrativos.

EJEMPLO

En un matraz de 1 l. provisto de agitador mecánico, termometro y entrada de nitrogeno, se introducen 172 grs. (1 mol)
80 de fumarato de etilo y 124 grs. (2 moles) de etilenglicol, más un pequeño exceso de este último (aproximadamente un 10% en peso).

Se añade un 0,5%, sobre el total de ester a obtener, de CaO que actua como catalizador. Se adapta, a continuación,
85 al matraz un refrigerante recto para destilar el alcohol etili-



co que se libera durante el proceso de transesterificación y se calienta la mezcla a la temperatura necesaria para que destile el etanol. La temperatura de trabajo oscila entre 120-160°C.

90 Una vez extraída la cantidad teórica de etanol, se elimina a vacío el exceso de etilenglicol y a continuación se deja enfriar el matraz filtrándose posteriormente su contenido para eliminar el CaO que permanece en suspensión.

95 Se hace un ensayo de precipitación en metanol, añadiendo una pequeña cantidad de producto disuelto en acetona sobre un volumen 5 veces mayor de metanol. Si aparece precipitado de posible polímero se precipita todo el polímero en metanol y se separa este por filtración. A continuación, se eliminan el alcohol metílico y la acetona por destilación a vacío y calentando a la menor temperatura posible.

100 Terminada esta operación, se hace análisis elemental cuantitativo del producto resultante (fumarato de etilenglicol) para comprobar la total extracción de disolventes y una vez verificada su pureza se guarda el producto a baja temperatura.

105 El análisis elemental que muestra este diester confirma su estructura.

Teórico : %C = 47,05 ; %H = 5,88 ; %O = 47,07
Análisis Hallado : %C = 46,86 ; %H = 5,73 ; %O = 47,41

110 Este monómero caracterizado por diversas técnicas, se copolimeriza con metacrilato de metilo en solución de dioxano, y por vía radical.

Se trabaja con una concentración total de comonómeros de 0,2-2 moles/litro y en presencia de AIBN como catalizador en un porcentaje del 0,5%-2% molar sobre el total de monómeros.

La polimerización se realiza en atmósfera de nitroge



115 no puro y seco con distintos porcentajes molares de fumarato de etilenglicol/metacrilato de metilo comprendidos entre 30/70 y 70/30 en la mezcla inicial de comonomeros. El tiempo de reacción es de 30-50 horas variando la conversión entre el 30-50%.

120 Los copolímeros se analizan por analisis de grupos finales y espectroscopia de RMN.

Se aplican varias disoluciones poliméricas ya preparadas sobre distintos soportes obteniendose después de su curado películas termoestables de gran estabilidad química y buenas propiedades mecánicas.

125

REIVINDICACIONES

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

130 1) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS REACTIVOS CON GRUPOS HIDROXILO LIBRES APLICABLES EN RECUBRIMIENTOS Y ADHESIVOS", caracterizado porque en un reactor provisto de agitación, mecánica, termometro, entrada de gases y salida conectada a un condensador, se introducen las proporciones adecuadas de un diester bajo de los ácidos fumárico o itacónico y un glicol, trabajándose normalmente con un pequeño exceso de este último. Como diesteres de los ácidos nombrados se pueden emplear los de metilo, etilo o propilo. Entre los glicoles que pueden emplearse en la transesterificación están el etilenglicol, dietilenglicol, 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 135 1,6 hexametilenglicol, 1,10 decametilenglicol y otros de análoga naturaleza y reactividad. La reacción se cataliza con oxidos metálicos como CaO, PbO, ZnO, MgO,... u otro tipo de catalizador

140

ME



145 de transesterificación. Durante la reacción se hace pasar una corriente de gas inerte seco a través de la masa reaccionante con el fin de evitar oxidaciones y favorecer la eliminación del alcohol. Se extrae continuamente el alcohol liberado durante el proceso manteniendo para ello la temperatura entre 120-160°C. y una vez extraída la cantidad teórica de alcohol, se elimina a vacío el exceso de glicol y a continuación se deja enfriar el ma
150 traz filtrándose posteriormente su contenido para eliminar el ca talizador que permanece en suspensión. El monómero así separado se purifica eliminando las posibles trazas de polímero que se pudiera haber formado durante el proceso. Los monómeros obteni-
155 dos se copolimerizan en solución, vía radical, con otros monóme ros vinílicos o acrílicos trabajando en presencia de iniciadores de tipo peróxido o azocompuestos y bajo atmosfera de gas inerte, dando lugar a copolímeros reactivos.

160 2) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS REAC TIVOS CON GRUPOS HIDROXILO LIBRES APLICABLES EN RECUBRIMIENTOS Y ADHESIVOS", tal y como se describe en el cuerpo de esta memo ria y reivindicaciones que consta de 7 páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de Enero de 1.974

