

43469427 MAR. 1975

P.- 59.713

DOW CASE
No: 17,110/17, 213/
17,252-F

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados
Unidos de América

por: "UN METODO PARA PREPARAR COPOLIMEROS LINEALES DE GLICIDOL"
(Clase Internacional G08G)

La patente de los Estados Unidos número 3.519.559, expedida a nombre de Quinlan, el 7 de Julio de 1970, describe polímeros de butil terciario-glicidil-éter (denominado en lo que sigue TBGE) y copolímeros con óxidos de alcoholeno, y dá a conocer que los grupos hidroxilo terminales de los mismos pueden ser esterificados con ácidos policarboxílicos para producir ésteres polímeros utilizables para romper emulsiones de agua en aceite.

La patente británica 1.267.259, publicada el 15 de marzo de 1972, describe la condensación de TBGE con una diversidad de compuestos que tienen, por lo menos, un átomo de hidrógeno activo y, en una segunda operación, la eliminación de los grupos butilo terciario, produciendo, de este modo, poliglicidoles lineales.

La patente de los Estados Unidos número 2.680.109, expedida a nombre de Stevens y otros, el 1 de junio de 1954, describe la polimerización de metacrilato de glicidilo a través del grupo epoxi para producir un polímero lineal que, seguidamente, puede ser polimerizado adicionalmente y reticulado a través de los grupos metacrilato.

La patente de los Estados Unidos número 3.509.074, expedida a nombre de Kamio, el 28 de abril de 1970, describe la copolimerización de óxido de isobutileno y de metacrilato de glicidilo (95:5 en peso).

La patente francesa 1.438.201 (C.A. 66, 2877, nº

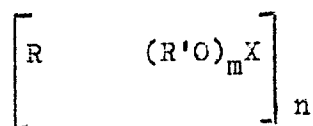
29874 m) muestra la copolimerización de una mezcla de óxido de etileno, óxido de propileno y metacrilato de glicidilo.

5 La patente de los Estados Unidos número 3.446.757, expedida a nombre de Edwin J. Vanderberg, el 27 de mayo de 1969, describe la homopolimerización y la copolimerización de silico-ésteres de glicidol, seguidas por hidrólisis para eliminar el grupo esterificante, produciendo así homopolímeros y copolímeros de glicidol. Estos últimos pueden ser reticulados, seguidamente, por reacción con un ácido, anhídrido, isocianato o epóxido, polifuncionales.

10

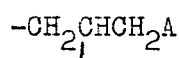
Las patentes de los Estados Unidos números 3.578.719; 3.595.924 y 3.666.671, expedidas a nombre de Kalopissis y Van-lerberghe, el 11 de mayo de 1971, el 27 de julio de 1971 y el 30 de mayo de 1972, describen la "hidroxilación" de homopolí-
15 meros o copolímeros de epíclorhidrina por reacción de acetato potásico y un glicol con los polímeros. Se forman también, de este modo, pequeñas cantidades incidentales de material acetilado y se hidrolizan en una operación subsiguiente.

La invención comprende nuevos compuestos lineales o
20 no lineales de la fórmula



25 en la que R es el resto que queda después de eliminar n átomos

de hidrógeno activo de un compuesto iniciador, RH_n ; cada R' es, independientemente, un radical alcoholeno seleccionado del grupo que consiste en etileno, trimetileno, tetrametileno, 1,2-butileno, 2,2-bis-(halometil)-1,3-propileno y grupos de la fórmula



cada A es, independientemente, H, Cl, Br u OX; cada X es, independientemente, X o el radical acilo de un ácido carboxílico saturado o α, β -insaturado, con la condición de que, por lo menos, un R' sea 3-hidroxi-1,2-propilo y, por lo menos, uno sea un grupo de la fórmula



en la que X es el radical acilo de un ácido carboxílico saturado o α, β -insaturado; y m y n son números enteros, tales que el número total de grupos R' O sea de, por lo menos, 2.

El término "lineal", tal como se utiliza aquí, se refiere a cada una de las cadenas fundamentales de polioxi-alcoholeno unidas al resto iniciador R. Evidentemente, si n en la fórmula anterior excede de 2, la molécula como un conjunto podría ser considerada como ramificada.

La invención comprende, también, un método convenient-

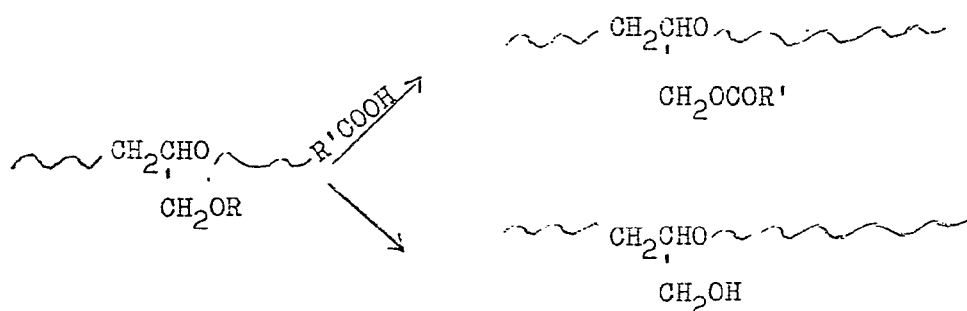
te para preparar los compuestos de la fórmula anterior. Un método para preparar los copolímeros lineales consiste en acilación de la proporción deseada de los grupos hidroxilo del poliglicidol sustancialmente lineal o de un copolímero de uno o más óxidos de alcoholeno con glicidol, siendo iniciado dicho copolímero por el iniciador, RH_n . Métodos para la preparación de tales compuestos intermedios se describen en las patentes de referencia citadas anteriormente, a excepción de la de Vandenberg, y en las patentes de los Estados Unidos números 3.578.719 y 3.595.924, ambas identificadas anteriormente.

En un método preferido, los grupos butilo terciario de un polímero o copolímero de butil terciario-glicidil-éter (TBGE) se eliminan y la proporción deseada de los mismos se reemplaza directamente con grupos éster, por calentamiento del polímero o copolímero con un catalizador ácido fuerte, preferiblemente un ácido sulfónico, en presencia del ácido correspondiente al éster deseado, o del anhídrido de ácido o del halogenuro de acilo.

Los grupos alcohol terciario no convertidos en grupos éster se convierten, predominantemente, en grupos hidroxilo primarios. Estas reacciones se pueden ilustrar de la manera siguiente:

25

5



10

en donde R es alcoholo terciario, R'COOH es un ácido carbo-
 xílico y las líneas onduladas representan la cadena fundamen-
 tal de polioxialcoholeno del polímero. La proporción de gru-
 pos éter alcohílico terciario que se convierten en grupos
 éster o en grupos hidroxilo, respectivamente, viene determi-
 nada por la proporción de ácido esterificador utilizada y/o
 por la cantidad de agua producida en la reacción.

15

Muchas de las propiedades y aplicaciones, únicas
 en su género, de los compuestos anteriores preparados a par-
 tir de los ácidos insaturados, son originadas por la presencia
 tanto de grupos hidroximetilo como de grupos aciloximetilo
 polimerizables, como sustituyentes en las cadenas fundamen-
 tales de los compuestos. Estos sustituyentes están dispuestos
 más o menos al azar y pueden estar presentes en un margen de
 proporciones muy amplio, como se indica por la fórmula ante-
 rior.

20

25

Una proporción muy pequeña de grupos aciloximetilo
 polimerizables, o incluso uno sólo de tales grupos, es suficien-

te para hacer que los compuestos sean copolimerizables con otros monómeros de tipo vinílico que se polimerizan por un mecanismo de radicales libres, y para hacer curables a recubrimientos que comprenden los compuestos, por exposición a radicales libres, tal como por exposición a calor y/o a radiación, o por contacto con peróxidos orgánicos o con otros generadores de radicales libres.

La presencia de uno o más grupos hidroximetilo abre igualmente muchas posibilidades de modificación de los compuestos. Cualquiera de ellos, o todos ellos, pueden ser esterificados con uno o más ácidos, isocianatos, o similares. Utilizando ácidos hidrófobos, tales como ácidos grasos de cadena larga, se puede regular a lo largo de un amplio margen el equilibrio hidrófobo-hidrófilo de los compuestos. Así, por ejemplo, se pueden preparar materiales de recubrimiento hidrófobos por esterificación de una parte de los grupos hidroximetilo con ácido esteárico. Tales materiales pueden ser después reticulados y hechos resistentes a los disolventes, por polimerización a través de los radicales de ácido insaturado como se ha descrito anteriormente. Similarmente, se pueden utilizar dialdehidos, en particular glicoxal, para unir dos de los grupos hidroxilo a través de enlaces hemiacetálicos. Tal unión es reversible por tratamiento con una base acuosa. En condiciones más severas, se pueden formar reticulaciones acetálicas irreversibles.

Los compuestos de la invención preparados a partir de ácidos saturados son líquidos oleosos o semisólidos, que son utilizables como materiales de recubrimiento, lubricantes, plastificantes, agentes antiestáticos para géneros textiles y agentes tensioactivos. Este amplio margen de utilización se hace posible por el hecho de que los compuestos pueden ser "preparados a medida" dentro de amplios límites de estructura y propiedades. Por lo tanto, variando el número de grupos hidroxilo libres y el número y la longitud de la cadena carbonada de los grupos acilo, se puede ajustar el equilibrio hidrófobo-hidrófilo a cualquier valor deseado, proporcionando así, una amplia gama de agentes tensioactivos útiles como agentes emulsificantes y como agentes humectantes. Los compuestos que tienen una pluralidad de grupos acilo grasos de hasta aproximadamente diez átomos de carbono, se prefieren para ser utilizados como ablandadores o suavizantes y lubricantes para cuero, géneros textiles, papel y similares, y como plastificantes para resinas de éteres celulósicos. Los que tienen grupos acilo grasos de aproximadamente ocho a veinte o más átomos de carbono, son utilizables como lubricantes y agentes antiestáticos para resinas de poli(cloruro de vinilo) y para películas y fibras de poliésteres y de poliamidas. Los compuestos que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo libres son útiles como compuestos intermedios para la preparación de monómeros vinílicos polimerizables por esterificación con un ácido que

tenga un grupo vinilo polimerizable, tales como los ácidos acrílico, metacrílico, cloroacrílico, cianoacrílico, maleico e itacónico. Los ésteres resultantes son polimerizables por iniciadores de radicales libres para producir resinas utilizables como recubrimientos y para moldear o colar objetos sólidos.

Los compuestos preferidos de la invención son aquellos en los que R es el resto de un compuesto iniciador, RH_n , que es un compuesto hidroxílico libre de sustituyentes reactivos con un óxido de alcoholeno, distintos de grupos hidroxilo alcohólicos. Compuestos adecuados entre éstos incluyen los alcoholes, tales como metanol, butanol, octanol, dodecanol y octadecanol; los alquenoles, tales como alcohol alílico, 10-undecen-1-ol, alcohol oleílico; los alcoholen-glicoles, tales como etilén-glicol, propilén-glicol, butilén-glicol, 1,4-tetrametilén-glicol y 1,3-hexilén-glicol; los polioles alifáticos superiores, tales como glicerina, pentaeritrita, sorbita, sacarosa, hexanotriol, fenoles, tales como fenol, cresoles, xilenoles, hidroquinona, resorcina, naftoles y aralcancles, tales como alcohol bencílico y alcohol fenético. Se prefiere que el iniciador no tenga más de 8 átomos de hidrógeno activo y, preferiblemente, no más de 3. Iniciadores especialmente preferidos son agua y los glicoles. El agua reacciona con óxidos de alcoholeno o con el butil terciario-glicidil-éter (TBGE) para abrir el anillo oxirano, produciendo así un gli-

col que puede ser considerado entonces como un glicol iniciador preparado "in situ". Análogas reacciones tienen lugar con oxetanos y tetrahidrofuranos.

5 El polímero o copolímero de glicidol sustancialmente lineal que puede ser utilizado para preparar los compuestos de la invención, se puede obtener de cualquier manera conveniente. Por ejemplo, un polímero de TBGE o un copolímero del mismo con uno o más óxidos de alcoholeno, se puede preparar por polimerización de los monómeros, como se describe en la
10 patente de los Estados Unidos nº 3.519.559, anteriormente mencionada. Los grupos butilo terciario pueden ser eliminados, después, calentando el material en presencia de un ácido aril-sulfónico, como se muestra en la patente británica 1.267.259, anteriormente mencionada, reemplazando así los grupos butoxi
15 terciarios por grupos hidroxilo. Seguidamente, se puede esterificar con un ácido carboxílico, cualquier proporción deseada de dichos grupos hidroxilo. Los hidroxilos terminales pueden ser esterificados igualmente.

20 En un método preferido, se condensa TBGE, en combinación con uno o más óxidos de alcoholeno, si se desea, con un compuesto iniciador (que puede ser la humedad incidentalmente presente en los reaccionantes y/o en los aparatos), y, seguidamente, se eliminan los grupos butoxi terciarios y se fija simultáneamente la proporción deseada de grupos éster,
25 calentando el polímero con un ácido aril-sulfónico o con un

catalizador similar, en cantidades catalíticas, en presencia de suficiente cantidad de ácido carboxílico para producir la proporción deseada de grupos éster. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen los ácidos benceno-sulfónico, tolueno-sulfónico y naftaleno-sulfónico.

5

Si cualquier parte sustancial del ácido que ha de utilizarse en la operación de esterificación es un ácido policarboxílico, éste se utiliza preferiblemente en forma de su anhídrido y en la proporción de 1 mol de anhídrido por equivalente de hidroxilo que ha de ser esterificado, produciendo así un éster parcial del ácido. Si se intenta esterificar totalmente dicho ácido, su carácter polifuncional es causa de ramificación y, finalmente, de reticulación del substrato. Además, debido a la probabilidad de transesterificación y de consiguiente reticulación, el anhídrido de ácido policarboxílico debe hacerse reaccionar separadamente y, sólo después de que haya reaccionado cualquier ácido monocarboxílico, a menos que este último se utilice también en forma de anhídrido. Si es así, los anhídridos se pueden mezclar y hacer reaccionar simultáneamente, y el ácido subproducto se puede eliminar en condiciones que eviten una esterificación adicional de los ésteres parciales de los ácidos.

10

15

20

25

Los ácidos útiles para preparar ésteres de acuerdo con la invención, incluyen sustancialmente cualquier ácido carboxílico. Los ácidos monocarboxílicos producen és-

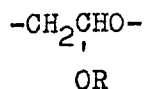
terres que tienen la misma cadena fundamental de polímero que el material de partida de éter alcohólico terciario, consistiendo la diferencia en que la mayor parte o la totalidad de los grupos alcohol terciarios han sido eliminados y, reemplazados hasta el grado deseado, por el grupo acilo del ácido reaccionante . Los que no han sido reemplazados de este modo, son convertidos en grupos hidroxilo. Los ácidos dicarboxílicos prolongan la longitud de cadena de la cadena fundamental del polímero y pueden también iniciar la ramificación y, finalmente, la reticulación del polímero. Los ácidos policarboxílicos de más de dos grupos funcionales, incluso cuando se utilizan en pequeñas cantidades, reticulan rápidamente y gelifican el polímero; de aquí que, ordinariamente, se utilicen éstos en muy pequeñas cantidades, si es que no se suprimen totalmente.

Los ácidos monocarboxílicos preferidos son los ácidos grasos saturados, tales como los ácidos acético, butírico, láurico y esteárico, los ácidos grasos olefínicos, tales como los ácidos acrílico, metacrílico, undecilénico, oleico y linoleico; los ácidos aromáticos, tales como los ácidos benzoico, alcoholbenzoicos y naftoico, y los análogos clorados y bromados de los precedentes. Es posible, desde luego, utilizar los anhídridos de los ácidos en vez de los ácidos propiamente dichos. Son particularmente útiles cuando se desean ésteres parciales de ácidos policarboxílicos

como producto final, en cuyo caso se utiliza un mol del anhídrido por cada grupo carboxilo deseado en el producto, y la esterificación se lleva a cabo en condiciones suaves, de tal modo que se reduzca al mínimo la formación de di-
5 ésteres del ácido derivado del anhídrido. Ácidos policarboxílicos y anhídridos adecuados incluyen los alcanodicarboxílicos, tales como los ácidos succínico, adípico y sebácico; los alquenodicarboxílicos, tales como los ácidos maleico, itacónico, citracónico y glutacónico; y los aromáticos, ta-
10 les como los ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico.

En la práctica de la invención, se prepara por medios conocidos un compuesto polioxialcoholilénico que contiene radicales de alcohol terciario-glicidil-éter, es decir grupos de la fórmula

15



en la que R es un grupo alcoholil terciario. Esto se efectúa, convenientemente, por homopolimerización de un alcohol terciario-glicidil-éter o por copolimerización de tal éter con uno o más de otros éteres cíclicos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de trimetileno, tetrahidrofurano, epiclorhidrina, 2,2-bis(halometil)-oxetano, o similares. Estas polimerizaciones se pueden
20
25

efectuar con diversos catalizadores, tales como hidróxidos de metales alcalinos, catalizadores de Friedel-Crafts, alcoholos de aluminio, alcoholos de zinc u otros catalizadores conocidos para la polimerización de óxidos de alcoholeno.

5 Si se efectúan en presencia de un compuesto iniciador que tiene uno o más átomos de hidrógeno activos, las cadenas de polímero son iniciadas en los lugares en que se encuentran estos átomos, como es bien conocido en la técnica. Tales polímeros tienen grupos hidroxilo terminales que, si se desea, se pueden esterificar antes de que, o simultáneamente con, los lugares en que existen grupos de éter alcohólico terciario.

10

La operación esencial del procedimiento de la invención, es decir las reacciones simultáneas de desalcoholación y esterificación, se realiza por calentamiento del polímero que tiene los grupos éter alcohólico terciario, con el ácido o anhídrido que ha de ser esterificado, en presencia de un ácido fuerte como catalizador y, simultáneamente, eliminando el alqueno correspondiente al grupo alcohólico terciario y cualquier cantidad de agua formada en la reacción. La reacción se puede efectuar por simple mezcla de los reaccionantes y del catalizador y calentamiento a la temperatura de reacción. La separación del alqueno subproducto se puede facilitar trabajando bajo presión reducida y/o haciendo borbotear una corriente de gas

15

20

25

inerte a través de la mezcla de reacción. Estas técnicas ayudan igualmente a eliminar cualquier cantidad de agua producida en la reacción. La eliminación de agua se facilita, adicionalmente, utilizando como disolvente de reacción un disolvente orgánico inmiscible con agua, tal como un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado de punto de ebullición adecuado, tal como uno que, poniéndolo a reflujo, se separe por destilación su mezcla azeotrópica con agua, y se elimine el agua. Después de que se completa la reacción, como lo indica el desprendimiento de olefina y/o de agua, se obtiene el producto por separación del catalizador, del disolvente y del ácido que ha quedado sin reaccionar, si es que ha quedado algo.

Como el poliéter reaccionante es de naturaleza más o menos polímera, la reacción de esterificación con un ácido carboxílico se vuelve lenta hacia el final y tiende a ser incompleta, a menos que se la active vigorosamente. Cuando sea importante conseguir una esterificación completa, es conveniente, con frecuencia, añadir el anhídrido del ácido cerca del final de la reacción, puesto que éste es mucho más reactivo que el ácido propiamente dicho. Utilizando un exceso sobre la cantidad estequiométrica del ácido o del anhídrido se favorece, también, la esterificación completa.

Los compuestos de la invención preparados a par-

tir de los ácidos insaturados son polímeros que están comprendidos en un margen desde líquidos oleosos a sólidos, dependiendo del peso molecular, de la naturaleza del radical iniciador, y de la identidad, proporciones y disposición de los otros diversos radicales presentes. Los compuestos que son líquidos inicialmente, se pueden convertir a forma sólida por polimerización o copolimerización a través del doble enlace polimerizable del ácido α, β -insaturado. Estos materiales son útiles como resinas curables a las que se puede configurar como recubrimientos o artículos conformados, los cuales pueden ser curados, seguidamente, por exposición al calor, a una radiación o a una fuente de radicales libres, haciéndolos así más duros y más resistentes al calor y a los disolventes.

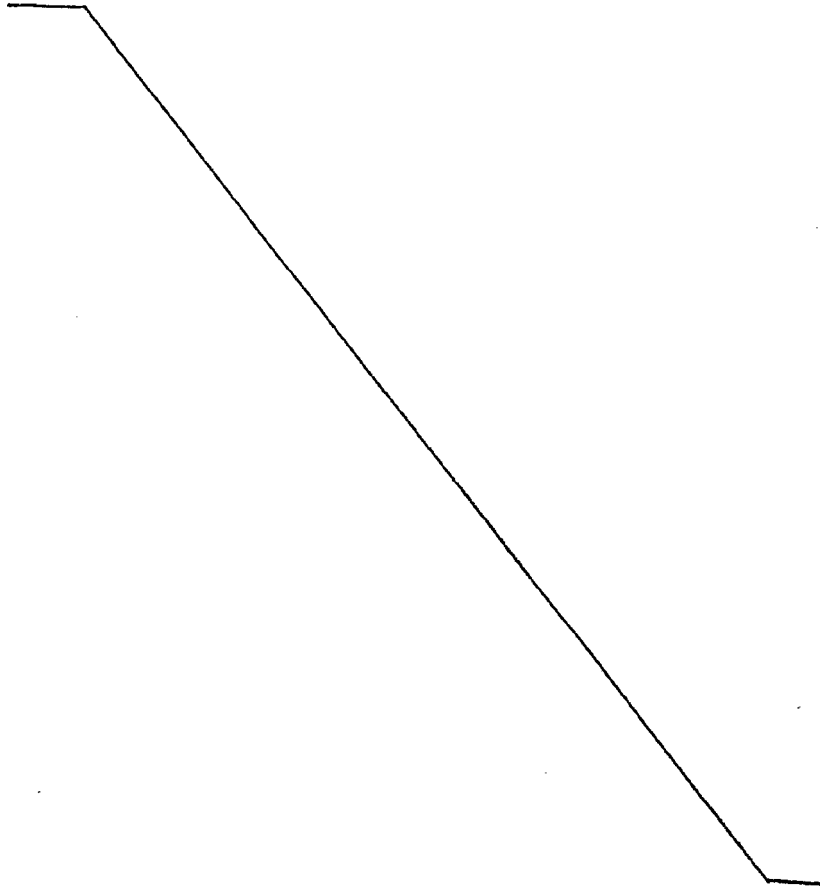
Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

A. Preparación de polímeros y copolímeros de TBGE.

Butil terciario-glicidil-éter (TBGE) monómero se homopolimerizó o copolimerizó en diversas proporciones, con otros éteres cíclicos, de una manera conocida, resumiéndose los productos y su preparación en la Tabla 1. Los iniciadores indicados fueron los compuestos con hidrógenos activos utilizados para iniciar las cadenas polímeras. En todos los experimentos, la reacción se continuó hasta que hubieron reaccionado todo el TBGE y otros óxidos de alcohileno introducidos en el reactor, asegurando así que las pro-

porciones molares en el producto fueran las mismas que en la alimentación del reactor. Los pesos moleculares de los productos se estimaron por el método del anhídrido de ácido acético, basado en el número esperado de grupos hidroxilo por molécula.

5



Experi- mento No.	Iniciador ^a	Catalizador	Monómeros % en moles		Peso molecular del producto	Unidades monómeras por mol	
			TEGE	Otros ^b		TEGE	Otros
1	TEG	Na	50	PO, 50	500	1,9	1,9
2	EG	BF ₃	100	-	790	5,6	1,0
3	TEG	Na	75	PO, 25	500	2,3	3,8
4	EG	Na	100	-	2350	17,6	1,0
5	TEG	Na	100	-	4950	37,0	3,0
6	H ₂ O	NaOH	100	-	709	5,3	0
7	H ₂ O	NaOH	50	EO, 50	2000	11,4	11,4
8	H ₂ O	BF ₃	100	-	1000	7,6	0
9	TEG	Na	100	-	17000	130,0	3,0
10	PG	KOH	14	PO, 86	1900	4,0	25,0
11	H ₂ O	KOH	50	EO, 50	1200	6,8	6,8
12	EG	KOH	75	EO, 25	6500	44,5	15,8
13	CH ₃ OH	Na	71	PO, 29	700	4,4	1,7

Tabla I (Cont.)

Experi- mento No.	Iniciador ^a	Catalizador	Monómeros % en moles		Peso molecular del producto	Unidades monómeras por mol	
			TBGE	Otros ^b		TBGE	Otros
14	CH ₃ OH	BF ₃	100	-	700	5,1	0
15	BPA	KOH	50	EO, 50	1200	5,6	5,6
16	EG	KOH	75	EO, 25	1000	6,5	3,2
17	2-etil- hexanol	Na	100	-	700	4,4	0
18	Isooctanol	Na	100	-	600	3,6	0
19	Glicerina	KOH	25	EO, 75	1100	3,9	11,5
20	P-400	Na	9	PO, 91	3300	4,0	47,5
21	H ₂ O	BF ₃	46	THF, 54	1600	7,4	8,6
22	H ₂ O	KOH	21	EO, 79 ^c	2300	8,0	30,0
23	CH ₃ OH	BF ₃	71	PO, 29	800	5,0	2,0
24	ninguno	Al(ET) ₃	50	EO, 50	>1x10 ⁶	>5000	>5000
25	TEG	Na	100	-	6150	46,0	3,0

Tabla I (Cont.)

Experi- mento No.	Iniciador ^a	Catalizador	Monómeros % en mole.		Peso molecular del producto	Unidades monómeras por mol	
			TBGE	Otros ^b		TBGE	Otros
26	EG	BF ₃	100	-	1000	7,2	1,0
27	H ₂ O	KOH	33	PO, 67	996	4,0	7,9
28	H ₂ O	KOH	25	EO, 75	5000	19,0	57,3
29	H ₂ O	KOH	50	EO, 50	5100	29,3	29,3
30	EG	KOH	13	PO, 48; BO, 39	1820	3,1	9,8 BO 12,1 PO
31	EG	KOH	25	EO, 75	20000	76,3	229,0
32	H ₂ O	KOH	10	EO, 90	5000	9,5	85,6
33	H ₂ O	KOH	5	EO, 95	5000	6,2	11,8

^aTEG significa trietilenglicol, EG significa etilenglicol, PG significa propilenglicol, BPA significa bisfenol A, y P-400 significa polipropilenglicol con un peso molecular de 400.

^bPO significa óxido de propileno, EO significa óxido de etileno, THF significa tetrahidrofurano y BO significa óxido de 1,2-butileno.

^cCopolímero por bloques preparado por reacción de un equivalente de agua con, primeramente, 6 equivalentes de óxido de etileno, después 4 equivalentes de butil terciario-glicidil-éter, después 12 equivalentes de óxido de etileno, después 4 equivalentes de butil terciario-glicidil-éter y finalmente, 12 equivalentes de óxido de etileno.

^dTrietilaluminio.

B . Desalcoholación y esterificación de los polímeros relacionados en la Tabla I.

Los polímeros de la Tabla 1 tienen n grupos hidroxilo terminales, en los que n es el número de funciones del iniciador RH_n . Estos grupos hidroxilo pueden ser esterificados sin perturbar a los grupos butoxi terciario por reacción con un anhídrido de ácido o, en presencia de una base, utilizando un halogenuro de acilo. Los intentos de esterificarlos con ácidos carboxílicos en presencia de ácidos fuertes como catalizadores, dan como resultado la desalcoholación (pérdida de isobutileno) junto con esterificación de los grupos hidroxilo primarios resultantes. Por lo tanto, una característica particular de esta invención es el descubrimiento de que los polímeros y copolímeros de butil terciario-glicidil-éter pueden ser esterificados en sus grupos terminales independientemente de los grupos butoxi terciario y que estos últimos grupos pueden ser desalcoholados simultáneamente y en una sola etapa, y esterificados, hasta cualquier grado deseado, por reacción con un ácido carboxílico. Estas últimas reacciones se catalizan mediante ácidos fuertes como catalizadores, especialmente mediante los ácidos arilsulfónicos.

La esterificación de los grupos hidroxilo terminales de los polímeros y copolímeros de butil terciario-glicidil-éter mediante el uso de halogenuros de acilo o la

semiesterificación mediante el uso de anhídridos de ácido, se puede efectuar en condiciones suaves, tales como a 30 - 90°C, mientras que la desalcoholación y/o la esterificación de ácidos carboxílicos requiere catálisis ácida y temperaturas de aproximadamente 90°C o más, para conseguir una velocidad de reacción conveniente. Generalmente, se prefieren temperaturas de aproximadamente 125 a 150°C. Cuando se utilizan ácidos altamente polimerizables, tales como los ácidos acrílicos o metacrílicos, es necesario utilizar un inhibidor de la polimerización, tal como Cu_2O o una hidroquinona. Sin embargo, se pueden utilizar temperaturas más bajas, tales como de aproximadamente 90 a 110°C, debido a su mayor reactividad. Se puede vigilar el desarrollo de las reacciones, midiendo las cantidades de isobutileno y/o de agua producidas. La separación del agua se puede facilitar utilizando un disolvente, tal como tolueno, que inicie el reflujo a una temperatura conveniente y forme una mezcla azeótropa con agua. Como los productos finales deseados tienen cierto contenido de hidroxilos sin esterificar, esto se asegura, usualmente, introduciendo en la mezcla de reacción la cantidad de ácido o de anhídrido que sea necesaria para esterificar la proporción deseada, aunque es también posible utilizar un exceso de ácido, seguir la esterificación mediante control de la cantidad de agua producida, y detener la reacción en el momento deseado. La separación de

isobutileno y/o de agua se puede facilitar, haciendo borbotear una lenta corriente de gas inerte a través de la mezcla de reacción, durante la reacción.

5 Debido a la conveniencia de que haya algunos hidroxilos primarios en los productos, los ejemplos anteriores muestran solamente una esterificación parcial de los polímeros. Sin embargo, una esterificación esencialmente completa se logra fácilmente mediante uso de, por lo menos, la cantidad estequiométrica de agente acilante y continuando la reacción
10 hasta que sea esencialmente completa. Por lo tanto, se repitió la reacción del experimento número 49, a excepción de que se utilizaron 46 moles de ácido esteárico, el producto fue esterificado esencialmente por completo y no contenía esencialmente ningún hidroxilo primario.

15 La Tabla II resume los resultados de una serie de experimentos, en los que los polímeros relacionados en la Tabla I fueron desalcoholados y esterificados parcialmente, como se describe anteriormente. El material de partida se identifica por el número de experimento, como se muestra
20 en la Tabla I. Las cantidades de ácidos utilizadas en las reacciones de esterificación se indican en moles/mol de material de partida. Puede señalarse que en la mayor parte de los casos se utilizó un exceso de ácido. Cuando la esterificación se efectuó escalonadamente con dos ácidos diferentes,
25 el ácido utilizado en la primera operación se dejó que reac-

cionara por completo, y seguidamente se añadió el segundo ácido y se le hizo reaccionar, parcial o totalmente (por ejemplo experimentos 45, 49, 55 y 61). En todos los experimentos en los que se utilizaron ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico, se mezclaron estos dos compuestos y, por esta razón, reaccionaron simultáneamente.

En la Tabla II, los productos son caracterizados por el número de grupos acilo α , β -insaturados, por el número de cualesquiera otros grupos acilo que puedan estar presentes y por el número de grupos hidroxilo primarios (unidades de glicidol) por molécula del producto. Los grupos éster se determinaron por resonancia magnética nuclear y los grupos hidroxilo se calcularon por diferencia, basándose todos los cálculos en los pesos moleculares mostrados en la Tabla I.

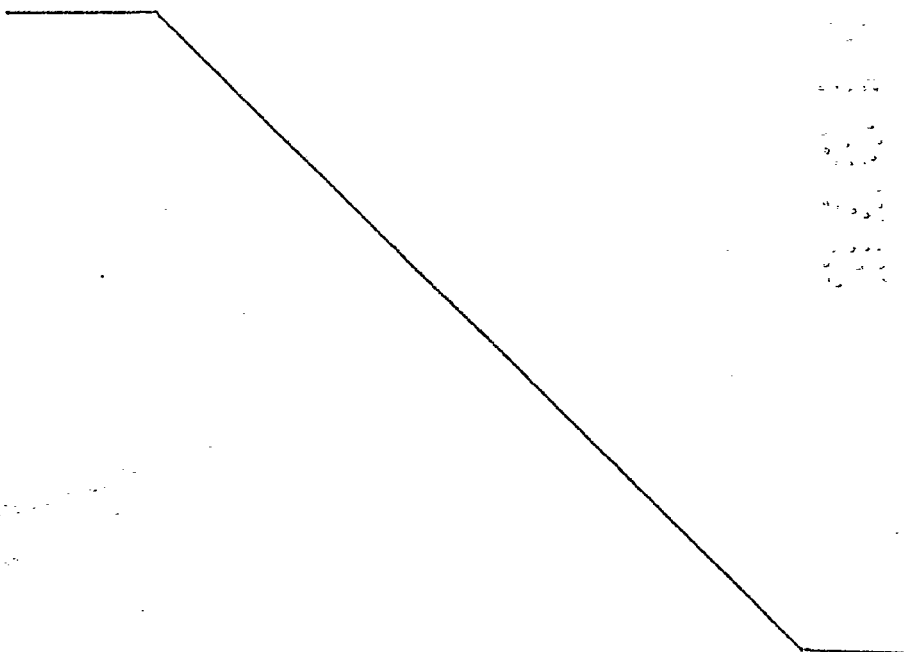


Tabla II

Experimento No.	Material de partida, Experimento número de la Tabla I	Agentes acilantes ^a moles/mol	Productos, unidades/mol		
			Ester saturado	Hidroxiilo primario	Otros ^b
34	1	AA, 2,3			
35	2	AA, 8,8			
36	3	AA, 2,9			
37	4	AA, 26,0			
38	5	AA, 56,5			
39	1	AA, 4,0	1,7	0,2	
40	3	AA, 4,7	1,9	0,4	
41	6	AA, 8,2	4,7	0,6	
42	7	AA, 3,0	3,0	8,5	
43	6	MAA, 7,5	5,3	0,2	
44	9	MAA, 129,0	96,0	34,0	
45	10	AA, 3,5	2,4	0,2	Octanoato, 1,5
46	10	AA, 4,0	3,9	0,1	Maleato, 2,0
47	11	AA, 8,9	4,7	2,2	
48	11	AA, 11,5	5,3	1,6	Maleato, 2,0
49	12	AA, 26,4	20,8	3,8	Ftalato, 0,5
50	13	AA, 7,0	3,5	0,9	

Tabla II (Cont.)

Experimento No.	Material de partida, Ex-perimento número de la Tabla I	Agentes acilantes ^a moles/mol	Productos, unidades/mol		
			Ester in-saturado	Hidroxilo primario	Otros ^b
51	15	AA, 8,3	3,9	1,7	
52	16	AA, 5,8	2,3	3,4	TBE, 1,5
53	17	AA, 8,4	2,8	1,8	
54	18	AA, 8,6	2,6	2,2	
55	19	AA, 7,5	3,0	0,9	
56	16	AA, 7,0	4,8	2,4	Ester HDC, 0,5
57	20	AA, 4,7	2,1	1,9	
58	21	AA, 9,7	4,0	3,5	
59	3	AA, 2,9	1,1	1,2	
60	22	AA, 9,8	5,3	2,5	
61	23	AA, 6,6	4,0	1,0	
62	8	MA, 4,7	4,7	0,3	Estearato, 2,5
63	24	AA, >100% ^c	50% ^c	50% ^c	

Tabla II (Cont.)

^aAAA es ácido acrílico, MA es anhídrido de ácido maleico, MAA es ácido metacrílico:

^bLos maleatos son semiésteres maleicos preparados por reacción de anhídrido de ácido maleico. El ftalato fue el diéster preparado a partir del anhídrido. TBE es éter butílico terciario, es decir, un material incompletamente desalcoholado. Ester HDC es heptanodicarboxilato.

^cComo el peso molecular del material de partida (experimento 24) era demasiado alto para ser determinado con seguridad, los resultados se dan en términos de porcentajes en vez de en moles, es decir, que el material de partida se hizo reaccionar con un gran exceso, mayor de 100% en peso de ácido acrílico, esterificando así el 50% de los hidroxilos presentes.

En la Tabla III se muestran los resultados de otra serie de experimentos, en los que los productos están caracterizados por el número de grupos acilo y por el número de grupos hidroxilo primarios (unidades de glicidol) por molécula del producto. Los grupos éster fueron determinados por resonancia magnética nuclear y los grupos hidroxilo se determinaron por reacción con ácido trifluoroacético, estando basados todos los cálculos sobre los pesos moleculares mostrados en la Tabla I.

5

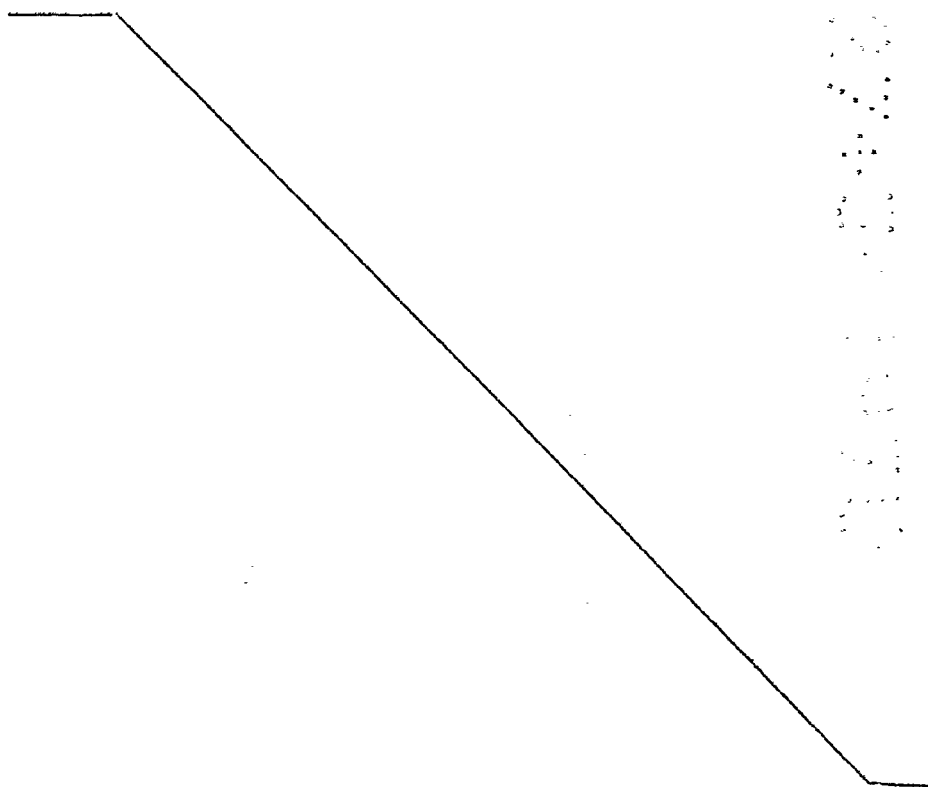


Tabla III

Experimento No.	Material de partida, Experimento número de la Tabla I	Agentes acilantes ^a , moles/mol	Productos, Unidades/mol	
			Ester	Hidroxilo primario
64	8	Acido esteárico 4,8	4,8	2,9
65	8	Acido esteárico 7,3	7,3	0,4
66	25	Acido esteárico 9,2	9,2	36,8
67	25	Acido esteárico 27,6	27,6	18,4
68	26	Acido esteárico 4,1	4,1	3,1
69	27	Anhídrido ftálico 2,5	2,5	2,3
70	28	Acido esteárico 4,0	4,0	15,0
71	28	Acido esteárico 1,5	1,5	17,5
72	29	Acido esteárico 1,6	1,6	27,7
73	29	Acido esteárico 4,0	4,0	25,3
74	29	Acido esteárico 15,5	15,5	13,8
75	29	Acido esteárico 23,0	23,0	6,3
76	29	Acido láurico 1,6	1,6	27,7
77	29	Acido láurico 7,7	7,7	21,6
78	29	Acido láurico 15,5	15,5	13,8
79	29	Acido láurico 23,0	23,0	6,3
80	10	Acido esteárico 1,5	1,5	2,5

Tabla III (Cont.)

Experimento No.	Material de partida, Experimento número de la Tabla I	Agentes acilantes ^a , moles/mol	Productos, Ester	Unidades/mol Hidroxilo primario
81	10	Acido láurico 1,5	1,5	2,5
82	10	Acido octanoico 1,5	1,5	2,5
83	31	Acido esteárico 5,8	5,8	70,5
84	32	FA-2 ^a 1,0	1,0	8,5
85	33	FA-2 ^a 1,0	1,0	5,2
86	14	Acido acético 1,5	4,9	0,2
		Acido acrílico 3,4		
87	16	Acido heptanodicarboxílico 0,5	5,3	2,4
		Acido acrílico 4,8		

^aFA-2 es una mezcla de ácidos grasos de aceite de tall.

Los productos mostrados en ambas Tablas II y III, no son compuestos puros, sino que son más bien mezclas que tienen las composiciones medias indicadas. Cuando el número de grupos hidroxilo primarios es inferior a uno, esto significa que algunas moléculas contienen uno de estos grupos mientras que otras no los contienen. Se ha encontrado que las propiedades ventajosas y las utilidades de los productos existen, con frecuencia, en estas mezclas, incluso si, como promedio, solamente una pequeña proporción de las moléculas tal como un 10%, contienen los grupos éster insaturados y los grupos hidroxilo primarios.

Los ésteres mostrados en la Tabla II fueron desde líquidos oleosos a sólidos resinosos, dependiendo del peso molecular y del número de funciones. Todos eran fácilmente solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos, pero muchos de ellos eran insolubles o sólo ligeramente solubles en agua, dependiendo del número y del tamaño de los grupos hidrófobos presentes.

Para mostrar la utilidad de los ésteres mencionados en la Tabla II, éstos se aplicaron, solos o en mezcla con otro monómero polimerizable, sobre chapas de acero de calibre 20, laminadas en frío y tratadas con Bonderite 37, en forma de una película de un espesor de aproximadamente 0,025 mm. Las chapas se expusieron, seguidamente, a una radiación de 1-3 megarads en forma de un haz de

electrones de dos millones de voltios, Las películas resultantes resultaron ser más duras y más resistentes al agua después de la irradiación que antes.

5 Las composiciones anteriores se aplicaron también como recubrimientos sobre hojas de papel y sobre chapas de aluminio, y se curaron mediante una exposición durante 1 segundo a la luz ultravioleta procedente de una lámpara de arco de mercurio de 100 watios, a una distancia de 5 cm. Nuevamente, las películas eran más duras y más
10 resistentes al agua después de la exposición, poniéndose así en evidencia la polimerización y/o reticulación efectuadas por la exposición a la luz ultravioleta.

En otros experimentos, los polímeros de la Tabla II fueron acidificados con ácido fosfórico y mezclados con un 15% en peso de una solución acuosa al 40% en
15 peso de glioxal. Las soluciones se aplicaron como películas a una superficie de aluminio y se secaron a la temperatura ambiente o a 60°C. En cualquier caso, se obtuvo un recubrimiento libre de pegajosidad e insoluble en agua,
20 que era fácilmente soluble en una solución acuosa de un álcali. Si las películas se irradiaban con luz ultravioleta o con un haz de electrones, se volvían insolubles en álcali.

En los anteriores ensayos de los recubrimientos, los compuestos de la Tabla II se utilizaron sólo
25 o

con hasta un 98% de uno o más de otros monómeros vinílicos polimerizables. Tales otros monómeros incluyen acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de metilò, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y estireno. En todos los casos se obtuvo un polímero reticulado.

Los ésteres mostrados en la Tabla III eran líquidos oleosos o sólidos, dependiendo del peso molecular y del número de funciones. La mayor parte de ellos eran fácilmente solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos y algunos eran desde solubles a ligeramente solubles en agua.

La utilidad como agentes tensioactivos de varios de los compuestos enumerados en la Tabla III, se ilustra mediante la siguiente serie de experimentos.

Un polvo de arcilla comercial se recubrió con 0,1 % en peso del compuesto a ensayar y, seguidamente, se determinó el tiempo de humectación de la arcilla. En este ensayo, el tiempo de humectación era el tiempo requerido para que una muestra de la arcilla se hundiera hasta el fondo de una probeta de 1 litro, que contenía 1 litro de agua, midiéndose el tiempo desde que se había colocado la arcilla sobre la superficie del agua.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla. Los compuestos se identifican por los números del experimento asignado a ellos en la Tabla III.

Tabla IV

<u>Experimento</u> <u>número</u>	<u>Compuesto</u> <u>Nº de la Tabla III</u>	<u>Tiempo de humectación,</u> <u>segundos.</u>
88	73	5
89	74	4
90	77	4
91	78	3
92	81	3
93	ninguno	>25

5 En virtud de sus grupos hidroxilo libres, los compuestos de la invención son reactivos con, y fácilmente reticulables por, compuestos polifuncionales reactivos con grupos hidroxilo, tales como formaldehído, glioxal y poliisocianatos orgánicos. Mediante uso de tales agentes de curado, se pueden aplicar recubrimientos curables a diversos sustratos y, seguidamente, curarlos "in situ" para proporcionar recubrimientos firmemente adherentes y resistentes a disolventes. Tales técnicas se ilustran mediante los siguientes ejemplos.

10

Los compuestos utilizados se identifican por su número de experimento como se muestra en la Tabla III. En cada experimento, se mezcló el compuesto con el porcentaje en peso indicado de hexakis (metoxi-metil)-melamina.

15 Las composiciones se aplicaron, seguidamente, a chapas de aluminio y se curaron colocando las chapas en una estufa

5 a 180°C, durante 5 minutos. Los recubrimientos curados eran lisos y fuertemente adherentes. La inmersión en agua durante 1 hora no mostró ninguna pérdida de adherencia ni ningún otro efecto visible. La resistencia a disolventes orgánicos se indicó humedeciendo la superficie con metiletilcetona (MEK) y frotándola con un dedo hasta observar un visible desprendimiento, desgarramiento u otro deterioro de la película. Los resultados se tabulan en la Tabla V.

10

TABLA V

Experimento número	Compuesto, Experimento número de la Tabla III	% de HMM (*)	Nº de frotamientos en metil-etil-cetona
94	80	21	24
95	81	22	>100
96	82	22	>100

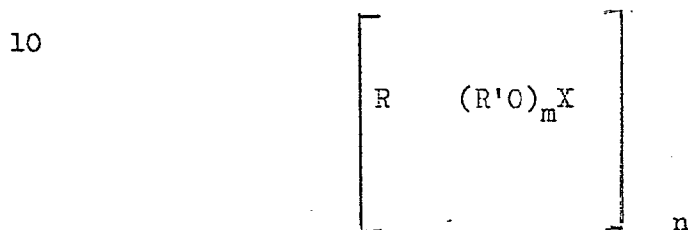
(*) Hexakis(metoximetil)-melamina.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el 20 de Febrero de 1974 con el nº 444.078, el 2 de Mayo de 1974, con el nº 466.098, y el 2 de Mayo de 1974 con el nº 466.099, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

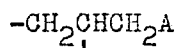
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método para preparar copolímeros lineales de glicidol de la fórmula



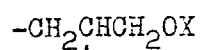
en la que R es el resto que queda después de eliminar n átomos de hidrógeno activos de un compuesto iniciador, RH_n ; cada R' es un radical alcohileno seleccionado del grupo que consiste en etileno, trimetileno, tetrametileno, 1,2-butileno, 2,2-bis-(halometil)-1,3-propileno, y grupos de la fórmula



en la que cada A es, independientemente, H, Cl, Br u OX; cada X es, independientemente, H o el radical acilo de un

ácido carboxílico, con la condición de que, por lo menos, uno de los radicales R' sea 3-hidroxi-1,2-propilo y, por lo menos, uno de ellos sea un grupo de la fórmula

5



en la que X es el radical acilo de un ácido carboxílico; y m y n son números enteros, tales que el número total de grupos R'O sea de por lo menos, 2, consistiendo dicho procedimiento en hacer reaccionar un ácido carboxílico o el anhidrido o halogenuro de acilo correspondiente, con un polímero o con un copolímero de un butil terciario-glicidil-éter, en presencia de un ácido fuerte como catalizador, caracterizado porque el ácido se añade en proporciones tales que algunos de los grupos hidroxilo del polímero no sean esterificados.

15

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el catalizador es un ácido sulfónico.

20

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico α , β -insaturado.

4ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico saturado.

25

5ª.- Un método para preparar copolímeros li-

neales de glicidol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, **27 MAR. 1975**
P.A.

Alberro de ~~Alberro~~
Por Feder.

