



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 464901	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 9 DICIEMBRE 1977	

PATENTE DE INVENCION

tenido de la Memoria adjunta

20 JUL 1978

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
76.38823	23 de Diciembre de 1976	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G//C09D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
" PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS POLI (CARBONATOS-URETANOS) ALIFATICOS O CICLOALIFATICOS TRIOLES "		
71 SOLICITANTE (S)		
SOCIETE NATIONALE DES POUDES ET EXPLOSIFS, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
12, quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 (Francia).		
72 INVENTOR (ES)		
Claude PASSAGNE, Jean-Pierre SENET, Rémy LIPPLER y Jacques PLAZANET.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifáticos trioles de masa molar inferior a 5.000. Estos nuevos poli (carbonatos-uretanos) permiten preparar fácilmente resinas aminoplastas modificadas mediante reacción con condensados melamina-formol eterificados.

Es conocido por la patente francesa nº 1.155.285 que la transesterificación de una mezcla diol/triol por un carbonato alifático conduce a policarbonatos polihidroxiados reticulados, que dan lugar mediante reacción con diisocianatos a polímeros de densidad y rigidez aumentada. La obtención de policarbonatos polihidroxiados por transesterificación de una mezcla diol/triol con la ayuda de un carbonato alifático o aromático se describe, en particular, en las patentes francesas números 2.010.777 y 2.037.006. Estos policarbonatos polihidroxiados se describen como siendo compuestos sólidos o aceites viscosos. La patente francesa nº 1.211.557 describe policarbonatos polihidroxiados obtenidos por transesterificación de fenoles con aminoalcoholes y en particular dialcanolaminas. Los policarbonatos así obtenidos son sólidos.

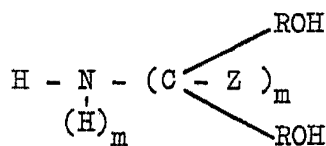
La presente invención se refiere a poli (carbonatos-uretanos) trioles líquidos de masa molar inferior a 5.000 obtenidos por transesterificación, con la ayuda de un carbonato de alquilo o de arilo, de por lo menos un diol alifático o cicloalifático y de una dialcanolamina primaria o secundaria en proporciones tales que el poli (carbonato-uretano) obtenido incluya estadísticamente una molécula de dialcanolamina por cada cadena de polímero y presente una

Como se ha dicho más arriba, la proporción de dialcanolamina primaria o secundaria es tal que existe estadísticamente una molécula de amina por cada cadena de polímero. Aunque la solicitante entiende no estar limitada por consideraciones teóricas, piensa que existe efectivamente una molécula de amina por cada cadena de polímero.

Por otra parte, la solicitante ha observado que cuando se utiliza una dialcanolamina primaria, solamente uno de los dos átomos de hidrógeno es reactivo de cara a la transesterificación, procediendo los otros dos átomos de hidrógeno activo de las funciones hidróxilas OH. Por tanto, tanto si se utiliza una dialcanolamina primaria como una dialcanolamina secundaria, el poli (carbonato-uretano) resultante contiene estadísticamente, por cada cadena de polímero, solamente una función uretana en la cual están injertadas tres cadenas policarbonatas portadoras, cada una, en la otra extremidad, de una función hidróxilo OH.

La expresión "dialcanolamina primaria o secundaria" se refiere a una dialcanolamina de fórmula general:

20



en la cual:

25

N representa un átomo de nitrógeno,

H representa un átomo de hidrógeno,

C representa un átomo de carbono,

O representa un átomo de oxígeno,

R representa un resto alquileo inferior,

Z representa un resto alquilo inferior,

30

m es un número que tiene, ya sea el valor cero, ya sea

el valor m.

La dialcanolamina primaria o secundaria debe ser termicamente estable y tener un punto de ebullición, a presión normal, superior por lo menos en 30°C con relación al punto de ebullición del alcohol o del fenol que corresponde al agente de transesterificación utilizado. Como dialcanolamina particularmente adecuada puede mencionarse la dietanolamina, el 1,1-di (hidroximetil)-1-aminopropano, el 1,1-di (hidroximetil)-1-aminoetano, la N,N di (2-hidroxipropil)-amina.

Como se ha dicho igualmente más arriba, se utiliza por lo menos un diol alifático o cicloalifático, quedando entendido que pueden emplearse mezclas de dioles alifáticos o cicloalifáticos. Estos dioles pueden ser dioles alifáticos o cicloalifáticos, sustituidos o no por radicales alquilo, pudiendo la cadena hidrocarbonada incluir puentes éteres o tioéteres. Según una versión preferida de la invención, la cadena hidrocarbonada incluye de 4 a 10 átomos de carbono. Pueden mencionarse como dioles particularmente adecuados según la presente invención, el 1,4-butanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el neopentilglicol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el 1,8-octanodiol, el 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, el di(etilenglicol), el tri(etilenglicol), el 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, el 1,4-ciclohexanodiol y el metanol.

Los agentes de transesterificación utilizables según la presente invención son los carbonatos de alquilo o de arilo usuales, conocidos por los expertos en la materia y, en particular, el carbonato de etilo, el carbonato de fenilo y el carbonato de naftilo.

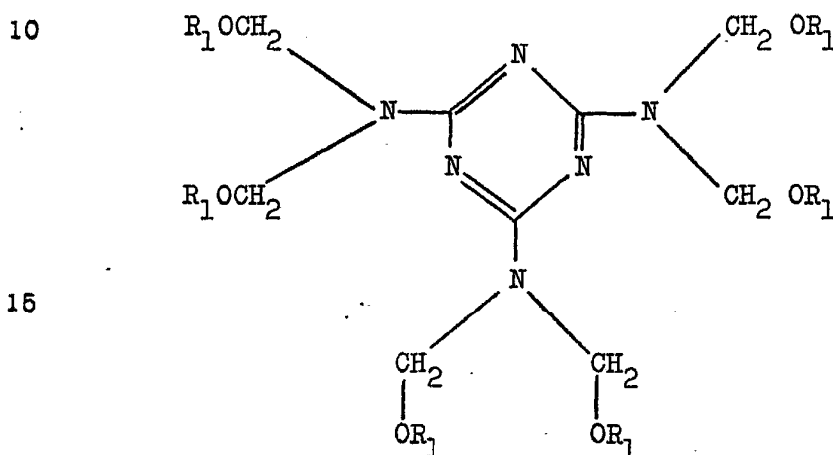
Cuando el agente de transesterificación es un carbonato de alquilo, se utilizan ventajosamente las técnicas usuales de transesterificación conocidas por los expertos en la materia.

6. Cuando el agente de transesterificación es un carbonato de arilo, la transesterificación se realiza de manera clásica con una catálisis básica. De manera general, el diol o la mezcla de dioles y la dialcanolamina se ponen en presencia del agente de transesterificación y de un catalizador básico constituido por un alcoholato alcalino y, 10 más particularmente, el metilato de sodio o el fenato de sodio. La mezcla así constituida se calienta y se agita durante un tiempo incluido entre 4 y 6 horas, a una temperatura incluida entre 120 y 150°C, aproximadamente, bajo una presión incluida entre 100 y 30 mm de mercurio aproximadamente. 15 Cuando se ha recogido aproximadamente el 90% de la cantidad de fenol que ha de ser eliminada, se termina la reacción, bien elevando la temperatura hasta 190°C aproximadamente, bien reduciendo la presión hasta aproximadamente 15 mm de 20 mercurio, o bien simultáneamente elevando la temperatura y reduciendo la presión a los valores indicados anteriormente. Estas condiciones se mantienen hasta que se interrumpa el desprendimiento de fenol. A continuación se efectúa, durante un tiempo incluido entre media hora y una hora, un barrido 25 con nitrógeno bajo una presión proxima a 10 mm de mercurio, después de neutralizar previamente el catalizador por medio de una solución acuosa de ácido o de cloruro de ácido.

También puede ser interesante purificar el poli(carbonato-uretano) así obtenido, bien por medio de una simple 30 eliminación de la parte superior bajo presión reducida, o

bien eventualmente utilizando la técnica de purificación con agua descrita en la solicitud de patente francesa nº 2.294.198 a nombre de la solicitante.

Los poli (carbonatos-uretanos) según la invención, permiten, debido a su estado líquido a temperatura ambiente, obtener fácilmente resinas aminoplastas modificadas por reacción, sin fusión y sin que sea necesario formar una solución, con condensados melamina-formol eterificados de fórmula:



en la cual R₁ representa un resto alquilo inferior.

20 Los poli (carbonatos-uretanos) según la invención presentan una compatibilidad extremadamente buena con los condensados antedichos y pueden ser utilizados muy fácilmente debido a su viscosidad particularmente baja. De acuerdo con una realización preferida, los poli (carbonatos-uretanos) según el procedimiento de la invención se esterifican par-

25 cialmente en caliente con 1% en peso aproximadamente de ácido cítrico y de ácido trimelítico antes de reaccionar con los condensados melamina-formol. Las resinas así obtenidas tienen un excelente brillo y pueden cargarse con pig-

30 mentos coloreados. Son adecuadas para todas las aplicaciones

de lacas al horno y en particular para el recubrimiento de pequeños aparatos electrodomésticos.

La invención se entenderá más claramente leyendo los siguientes ejemplos no limitativos de puesta en práctica:

E J E M P L O 1

Este ejemplo se refiere a la síntesis de un poli (carbonato-uretano) triol mediante transesterificación entre el carbonato de difenilo, la dietanolamina y el dietilenglicol.

El aparato utilizado se compone de:

- un reactor de doble envoltura de 5 l, hecho de vidrio, provisto de un agitador eficaz, de un termómetro y de un tubo buzo de acero inoxidable,
- una columna de destilación de doble envoltura (longitud útil 320 mm, diámetro 20 mm) con relleno de anillos de RASCHIG;
- un dispositivo regulador de vacío.

Se introducen en el reactor:

- 98,7 g (0,94 mol) de dietanolamina,
- 1431 g (13,5 moles) de dietilenglicol,
- 2889 g (13,5 moles) de carbonato de difenilo fundido.

Se calienta la mezcla a 120°C bajo agitación y se añaden 100 mg de metilato de sodio.

La masa reaccional se lleva entonces a 140°C bajo 28 mm de Hg. En esta fase empieza la transesterificación propiamente dicha y el fenol se destila.

Después de 5 horas se ha recogido aproximadamente el 90% de la cantidad de fenol que ha de ser eliminada. Se reduce entonces la presión a 25 mm/Hg y se lleva la tempe-

temperatura a 190°C. Estas condiciones se mantienen hasta la interrupción del desprendimiento de fenol.

La temperatura del medio reaccional se hace volver a 175°C y se fija la presión en 180 mm/Hg. Se introducen lentamente, por medio del tubo buzo, 100 ml de una solución acuosa de ácido acético al 5% y 400 ml de agua destilada. La temperatura del medio disminuye a 90°C.

Se deja que la temperatura suba de nuevo a 175°C, reduciendo al mismo tiempo la presión desde 180 a 2 mm/Hg.

Se obtienen así 1870 g de un aceite que presenta las siguientes características:

- contenido de OH: 1,57 eq/kg
- masa molecular: 1910
- contenido de fenol libre: 0,18%
- contenido de fenol total: 0,35%
- viscosidad BROOKFIELD a 25°C: 36.000 cps.

A título de comparación, se ha preparado en el mismo aparato y de acuerdo con un modo operatorio análogo, un policarbonato alifático triol de masa molar próxima a 2000, a partir de:

- 132,6 g (0,989 mol) de trimetilolpropano
- 1484 g (14 moles) de di (etilenglicol)
- 2996 g (14 moles) de carbonato de difenilo.

A pesar de la presencia de los puentes éteres, de los radicales - (CH₂)₂ - O - (CH₂)₂ -, la viscosidad BROOKFIELD a 25°C del producto obtenido es de 870.000 cps y, por tanto, es netamente superior a la del producto precedente.

E J E M P L O 2

Este ejemplo se refiere a la síntesis de un poli (carbonato-uretano) triol, por transesterificación entre el

carbonato de difenilo, la dietanolamina y una mezcla de 1,4-butanodiol y de 1,6-hexanodiol, en proporciones tales que el poli (carbonato-uretano) final sea equivalente a una mezcla de 50% en peso de poli (carbonato-uretano) derivado de la dietanolamina y del 1,4-butanodiol solo, y de 50% en peso de poli (carbonato-uretano) derivado de la dietanolamina y del 1,6-hexanodiol solo.

En un reactor de 20 l calentado por un baño de aceite controlado por termostato y provisto de un agitador de ancla, de una columna de destilación con relleno y de una válvula de fondo, se introducen:

- 1,100 kg (10,476 moles) de dietanolamina
- 3,230 kg (35,89 moles) de 1,4-butanodiol
- 3,411 kg (28,91 moles) de 1,6-hexanodiol
- 13,867 kg (64,80 moles) de carbonato de difenilo.

Se calienta la mezcla bajo agitación a 80°C y se añade un gramo de metilato de sodio.

La masa reaccional se lleva a 150°C bajo 110 mm/Hg. En esta fase comienza la transesterificación propiamente dicha y el fenol se destila.

Manteniendo la temperatura a 150°C, se reduce progresivamente la presión, en 6 horas, hasta 15 mm de mercurio.

Se recogen así 12,18 kg de fenol, o sea el 100% del valor teórico.

Se neutraliza el catalizador básico mediante adición de cloruro de azelailo, y a continuación se efectúa un barrido con nitrógeno a 180°C bajo 25 mm/Hg durante 25 minutos.

Siendo la temperatura del medio reaccional de 170°C, se fija la presión en 200 mm/Hg y se introducen por la vál-

- [vula de fondo 1,85 l de agua en 25 minutos aproximadamente.]

Manteniendo la temperatura a 150°C y la presión en 25 mm/Hg, se hace circular una corriente de nitrógeno seco durante 15 minutos.

5 Se obtienen así 8,6 kg de un aceite límpido y fluido cuyas características son las siguientes:

- contenido de OH: 2,58 eq/kg
- contenido de fenol libre: 0,08%
- contenido de agua: 0,04%

10 E J E M P L O 3

Este ejemplo describe la preparación de una laca blanca al horno realizada a partir del poli (carbonato-uretano) triol descrito en el ejemplo 1. El poli (carbonato-uretano) susodicho se esterifica parcialmente con la ayuda de ácido trimelítico, de acuerdo con la siguiente formulación:

- poli (carbonato-uretano): 1000 partes en peso
- ácido trimelítico: 83 partes en peso.

20 El ácido trimelítico se introduce bajo agitación en el policarbonato líquido a la temperatura ambiente. Se esterifica a 200°C durante 4 horas aproximadamente.

El poli (carbonato-uretano) así esterificado, se utiliza en la siguiente formulación.

- poli (carbonato-uretano) esterificado: 26,4 partes en peso
- 25 - dióxido de titanio RNCX de KRONOS: 23 partes en peso
- condensado melamina-formol metilado con 68% de extracto seco en agua (Luwipal 8334 de BASF) : 28 partes en peso
- metiletilcetona : 1,5 partes en peso
- 30 - acetato de etilglicol : 20,3 partes en peso

El óxido de titanio se dispersa en el poli (carbonato-uretano) con 1,5 partes de metiletilcetona por medio de un triturador de microsferas hasta la obtención de una finura superior a 9 1/2 en el calibrador de NORTH. La fórmula se completa a continuación con la melamina y el acetato de etilglicol.

El producto así fabricado tiene una viscosidad de 60 segundos en la prueba AFNOR nº 4. La aplicación se efectúa con pistola neumática sobre chapa descubierta desengrasada con tricloretileno en frío.

Después de un tiempo de presecado de 10 minutos a la temperatura ambiente se sitúa el conjunto en un horno de convección durante 20 minutos a la temperatura de 130°C.

El revestimiento seco tiene un espesor de 75 micrones.

El brillo medido con un aparato de medición de brillo GARDNER bajo un ángulo de incidencia de 45° es de 39%.

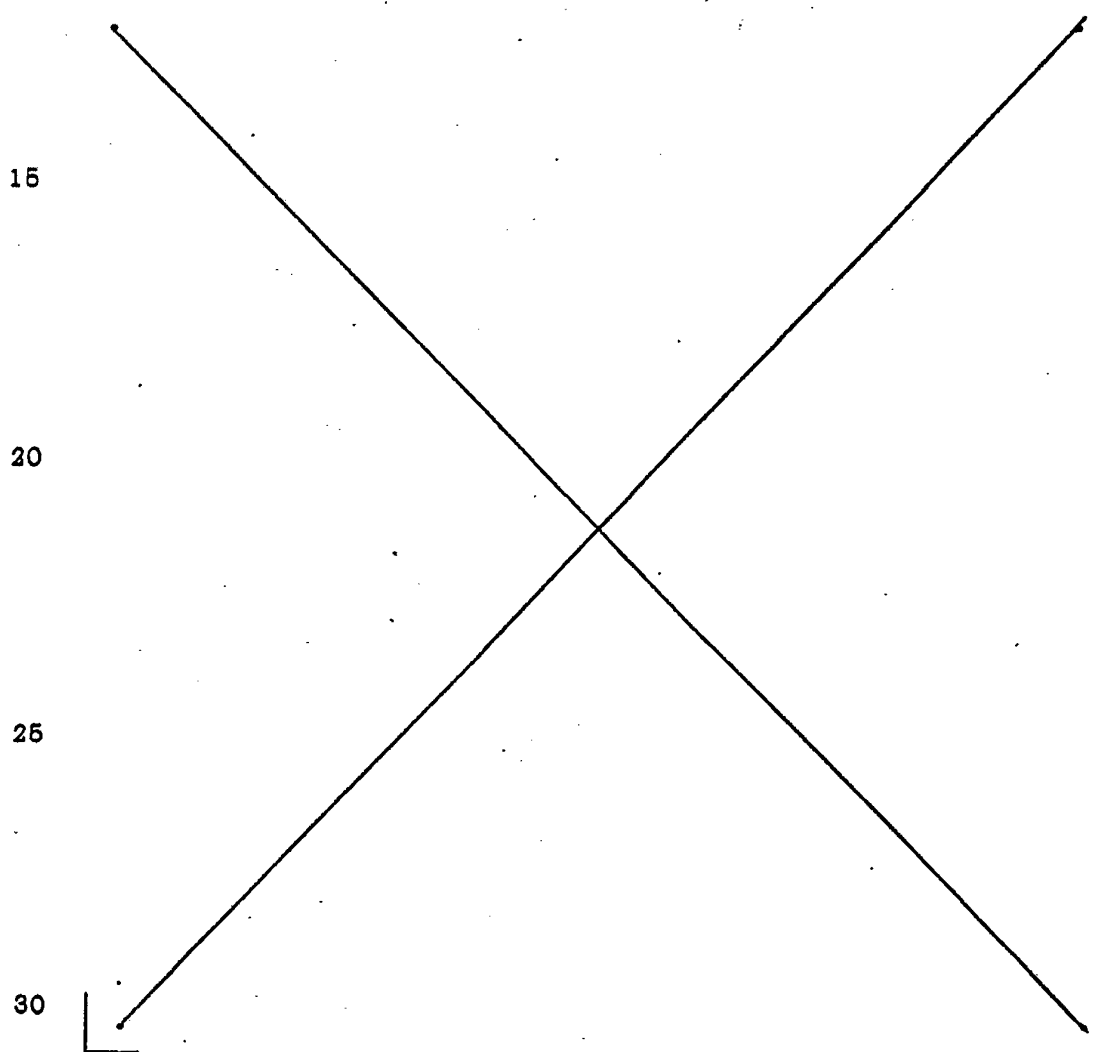
La dureza pendular PERSOZ es de 130 segundos con un espesor de 75 micrones.

Se recordará que la dureza PERSOZ corresponde al tiempo de amortiguación de un péndulo para pasar de una amplitud de 12° a una amplitud de 4° según la norma AFNOR T 30/016 de mayo de 1965 y que el brillo GARDNER corresponde al porcentaje de luz reflejada bajo un ángulo de incidencia de 45° de acuerdo con la norma ASTM D 523-62 T.

Como resumen de cuanto queda expuesto, el objeto de la invención es un procedimiento químico mejorado para la obtención de nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifáticos trioles líquidos de masa molar in-

- [Todo aquello que sea accesorio en la realización]
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modifica-
ciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas
utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse
5 como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que
mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las
particularidades características.

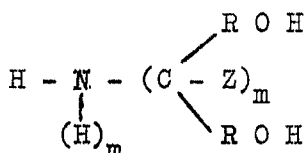
La solicitante se reserva el derecho de obtención
de los oportunos Certificados de Adición complementarios
10 por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo
pudiera aconsejar la práctica.



REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento mejorado para la obtención de nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifáticos trioles, en estado líquido de masa molar inferior a 5.000, caracterizado por realizarse la transesterificación de un carbonato de alquilo o de arilo en presencia de, por lo menos, un diol alifático o cicloalifático o de una alcanolamina primaria o secundaria en proporciones tales que exista estadísticamente una molécula de dicha dialcanolamina por cada cadena de polímero.

2).- Procedimiento mejorado para la obtención de nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifáticos trioles, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha dialcanolamina responde a la fórmula:



en la cual:

- N representa un átomo de nitrógeno,
- H representa un átomo de hidrógeno,
- C representa un átomo de carbono,
- O representa un átomo de oxígeno,
- R representa un resto alquilenos inferior,
- Z representa un resto alquilo inferior,
- m es un número que presenta, bien el valor cero, bien el valor uno.

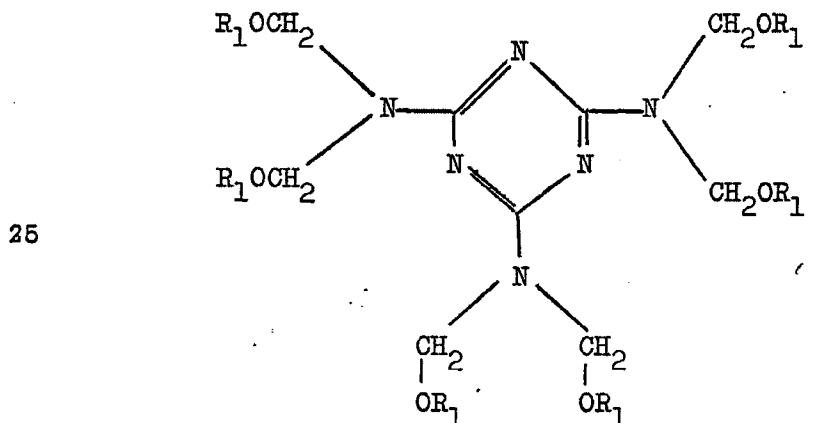
3).- Procedimiento mejorado para la obtención de nuevos poli(carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifáticos trioles, según la reivindicación 2), caracterizado

30


— porque dicha dialcanolamina se elige en el grupo consti-
tuido por la dietanolamina, la N,N di(2-hidroxiopropil)-amina,
el 1,1-di (hidroximetil)-1-aminopropano, el 1,1-di (hidro
ximetil)-1-aminoetano.

5 4).- Procedimiento mejorado para la obtención de
nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifá-
ticos trioles, según una cualquiera de las reivindicaciones
1) a 3), caracterizado porque dichos dioles alifáticos o
cicloalifáticos se eligen en el grupo constituido por el
10 1,4-butanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el
neopentilglicol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol,
el 1,8-octanodiol, el 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, el di
(etilenglicol), el tri (etilenglicol), el 2,2,4,4-tetrame
til-1,3-ciclobutanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol.

15 5).- Procedimiento mejorado para la obtención de
nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifá-
ticos trioles, según una cualquiera de las reivindicaciones
1) a 4), caracterizado porque en su ejecución se obtienen
resinas mediante reacción de un poli (carbonato-uretano)
20 con un condensado melamina-formol eterificado de fórmula:



30 en la cual R₁ representa un resto alquilo inferior.

20

6).- Procedimiento mejorado para la obtención de nuevos poli (carbonatos-uretanos) alifáticos o cicloalifáticos trioles, según la reivindicación 5), caracterizado porque en dichas resinas el mencionado poli (carbonato-ure

5 tano) se esterifica parcialmente, antes de reaccionar con dicho condensado, con un ácido elegido en el grupo constituido por el ácido cítrico y el ácido trimelítico.

7).- "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS POLI (CARBONATOS-URETANOS) ALIFATICOS O CICLOALIFATICOS TRIOLIOS".

10

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 9 de Diciembre de 1977.

15

P. A.

Modesto P. A.
P. P.

20

25

30

do