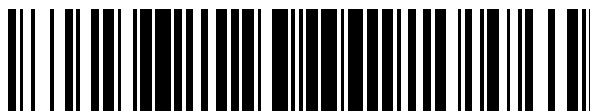


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 998**

51 Int. Cl.:
C08F 242/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07016922 .2**
96 Fecha de presentación: **29.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1894949**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de biopolímeros curados en frío**

30 Prioridad:
01.09.2006 DE 102006041121

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2012

73 Titular/es:
**HOBUM OLEOCHEMICALS GMBH
SEEHAFENSTRASSE 20
21079 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:
Blumenstein, Michael

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 379 998 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de biopolímeros curados en frío.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de biopolímeros curados en frío, en el que uno o más compuestos oleoquímicos acrilados o metacrilados se curan con peróxido y aceleradores de vanadio a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada (hasta 80°C). Dicho procedimiento puede utilizarse para la preparación de los biopolímeros puros, así como para copolímeros y materiales compuestos.

10 La preparación de metacrilatos oleoquímicos se ha descrito ampliamente (US nº 4.224.369, US nº 3.125.592, EP 0 437 001 A1). La utilización de metacrilatos oleoquímicos para la preparación de biopolímeros es conocida también en el estado de la técnica. En particular, es interesante la utilización de materiales de este tipo para la preparación de materiales compuestos de fibras, que ya se ha descrito varias veces (EP 1 196 481 B1, DE 198 34 048 A1, EP 1 102 804 B1). El curado de los metacrilatos oleoquímicos se lleva a cabo por medio de radicales libres. La
15 polimerización por radicales libres puede efectuarse por descomposición de precursores de radicales libres o por medio de radiación de alta energía. El curado por radiación, por ejemplo por medio de luz UV, adolece del inconveniente de poder alcanzarse sólo un bajo espesor de capa y de ser absorbida la radiación al utilizarse fibras. Los procedimientos descritos hasta la actualidad que utilizan peróxidos han evitado dicho inconveniente, pero necesitan temperaturas de por lo menos 100°C, preferentemente de entre 180 y 250°C, para conseguir un curado
20 suficiente.

Además, se conocen sistemas a base de epóxidos oleoquímicos que se curan por medio de ácidos/anhidridos. Estos sistemas también necesitan temperaturas de por lo menos 80°C, preferentemente comprendidas entre 150 y 200°C, para el curado.

25 El documento WO 01/55240 A1 describe un procedimiento para la preparación de polímeros postreticulados, en el que en una primera etapa se convierten los productos de reacción de ésteres de ácidos grasos epoxidados y/o triglicéridos epoxidados con ácido acrílico y/o ácido metacrílico en los poliuretanos correspondientes por reacción con isocianatos alifáticos y/o aromáticos, los cuales se postreticulan a continuación en una segunda etapa por medio de radicales libres en presencia de por lo menos un iniciador de radicales libres.

30 El documento WO 03/051990 A1 describe hojas de látex acrílico a base de derivados de metacrilatos de aceite de ricino. Dichas hojas se preparan en un procedimiento de dos etapas, en el que en una primera etapa monómeros tales como metacrilato de aceite de ricino se hacen reaccionar por medio de polimerización en emulsión para dar una dispersión polimérica acuosa denominada como látex, que se postreticula en una segunda etapa en forma de hojas delgadas por auto-oxidación, si se desea, en presencia de sales de metales como desecantes.

35 El documento EP 0 152 213 A2 describe composiciones curables, que contienen un compuesto epoxídico o una mezcla de un material curable por radicales libres, de un polímero y de un sistema para la formación de radicales libres, en las que una mezcla de monómero/polímero puede contener, entre otros, aceites de soja acrilados epoxidados.

40 Los acrilatos petroquímicos pueden ser curados también por medio de peróxidos. Por lo general, esto se lleva a cabo térmicamente a temperaturas elevadas. Son necesarias bajas temperaturas para peróxidos con un SADT ("Self Accelerating Decomposition Temperature" en castellano, temperatura de descomposición autoacelerada) muy bajo, por ejemplo peroxidocarbonatos tales como CHPC (peroxidocarbonato de dicitclohexilo). El único sistema de curado en frío para acrilatos petroquímicos, conocido por el inventor, es un sistema de curado en frío especial de la PERGAN GmbH, constituido por mercaptoacetato de isooctilo, hidróxido de calcio y monoperoximaleato de terc.-
45 butilo. Según las investigaciones propias del inventor, dicho sistema no es capaz de polimerizar metacrilatos oleoquímicos.

Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de biopolímeros curados en frío, utilizándose materiales los más favorables posibles desde el punto de vista de la higiene laboral.

55 Para conseguir dicho objetivo, se propone un procedimiento para la preparación de biopolímeros curados en frío, en el que un metacrilato oleoquímico se cura con un peróxido de cetona, hidroperóxido o mezclas de los mismos y con un acelerador de vanadio a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada de menos de 80°C, siendo el metacrilato oleoquímico un éster de ácido graso, cuya cadena de carbono lleva adicionalmente por lo menos un radical de metacrilato y no ha sido prereticulado por reacción con isocianatos.

60 Las formas de realización preferidas y las ventajas de la invención resultarán de la siguiente descripción y de las reivindicaciones. Para simplificar, en las mismas se utilizará el término metacrilato o ácido (met)acrílico, que comprende tanto acrilato o ácido acrílico como metacrilato o ácido metacrilato, así como mezclas de acrilato o ácido acrílico y metacrilato o ácido metacrílico.

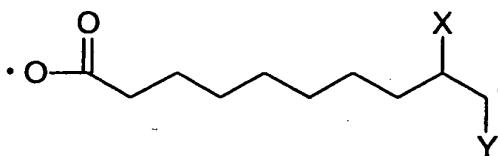
65

El metacrilato oleoquímico se proporciona o bien esterificando polioles oleoquímicos, que pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento descrito en la memoria de patente EP 0 554 590, con ácido acrílico, ácido metacrílico u otros ácidos α,β -insaturados (es decir, ácidos acrílicos sustituidos tales como ácido crotonico y similares) o bien preferentemente a través de una reacción con apertura de anillo de epóxidos oleoquímicos, en la mayoría de los casos con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, pero también con otros ácidos α,β -insaturados (es decir, ácidos acrílicos sustituidos tales como ácido crotonico y similares). Dicha reacción se describirá a continuación.

La preparación de epóxidos oleoquímicos se conoce desde hace mucho tiempo. A tal fin, los ésteres/triglicéridos de ácidos grasos insaturados se someten a una epoxidación. Se prefieren los aceites vegetales con índices de yodo por encima de 120, por ejemplo aceite de girasol, aceite de soja, aceite de linaza y similares. La epoxidación se realiza en particular por reacción de ésteres de ácidos grasos insaturados con perácidos, aunque en la literatura son conocidos también otros procedimientos.

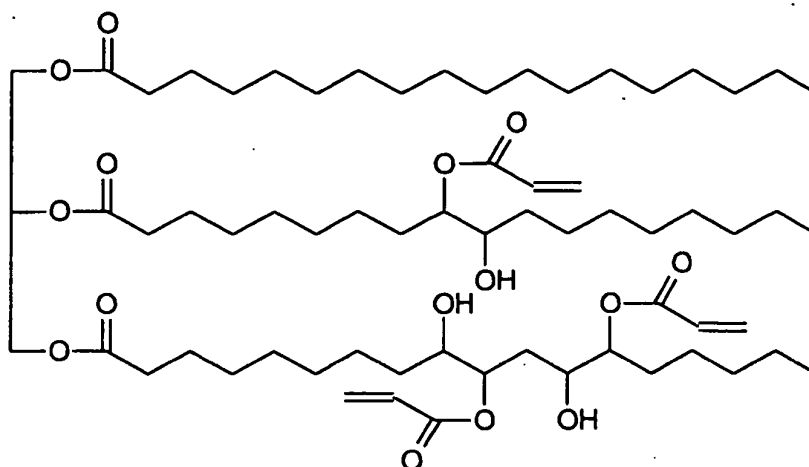
La adición de ácidos α,β -insaturados tales como ácido acrílico y ácido metacrílico a ésteres de ácidos grasos époxiados (entre los cuales, se incluyen también los aceites epoxidados) es conocida de por sí por los expertos en la materia. Se trata de una adición con apertura del anillo de epóxido. Puede llevarse a cabo completamente o, si se desea, también sólo en parte. En este último caso, los compuestos de este tipo contendrán un oxirano residual. Conforme a esto, cualquier compuesto oleoquímico capaz de ser epoxidado y cualquier poliol oleoquímico es apto para la preparación de un metacrilato oleoquímico.

Los metacrilatos petroquímicos pueden prepararse también por ambas rutas de síntesis y por tanto se obtienen igual que los metacrilatos oleoquímicos en forma de compuestos monoméricos. Se distinguen de los metacrilatos oleoquímicos exclusivamente por la materia cruda de partida que contiene el ácido graso, es decir, los metacrilatos oleoquímicos son ésteres de ácidos grasos cuya cadena de carbono lleva adicionalmente por lo menos un radical de metacrilato. Preferentemente, los metacrilatos oleoquímicos contienen por lo menos una unidad del siguiente elemento estructural:



X = acrílico, metacrilo (generalmente un radical de un ácido α,β -insaturado) en la posición C₉; Y = OH, acrílico o metacrilo (generalmente un radical de un ácido α,β -insaturado) en la posición C₁₀. Los puntos en los dos extremos de la fórmula estructural significan las valencias restantes del elemento estructural, los cuales, según el material de partida oleoquímico, tienen un grado de saturación distinto (ver el siguiente ejemplo).

Un ejemplo típico es el siguiente compuesto:



Los metacrilatos oleoquímicos son aptos para la preparación de biopolímeros, puesto que son sustancias reactivas, curables. El curado puede realizarse de distintas maneras, siendo posible combinar dichos métodos conocidos por los expertos en la materia con el procedimiento según la invención. En detalle, son los siguientes:

1. Curado por medio de radiación de alta energía.

Dicho procedimiento es apto en particular para capas o superficies más delgadas.

5 2. Energía térmica.

Esta variante es apta en particular para la aceleración adicional del procedimiento según la invención. Aumenta también la tasa de conversión de los enlaces dobles.

10 3. Si quedan grupos de oxirano residuales, los mismos pueden reticularse también; esto puede realizarse por reacción con agentes de reticulación reactivos (anhídridos, ácidos, aminas) o agentes de curado catiónicos (compuestos de BF₃, superácidos).

15 Sorprendentemente, se ha hallado, según la invención, que un sistema de curado a base de peróxido de cetona y/o hidroperóxido y aceleradores de vanadio es apto para el curado en frío de metacrilatos oleoquímicos. Lo que es particularmente sorprendente es la eficacia excepcionalmente alta del compuesto de vanadio respecto a los metacrilatos oleoquímicos, lo cual permite según la invención curarlos en frío en la forma en la que son obtenidos normalmente, es decir, como monómeros, sin que fuera necesaria una reticulación previa, por ejemplo por reacción con isocianatos.

20 En la fase previa de la invención, se ensayaron casi todos los peróxidos convencionales conocidos. Sin embargo, los que resultan ser aptos para el curado en frío de metacrilatos oleoquímicos son sólo los peróxidos de cetona y los hidroperóxidos.

25 Con relación a este aspecto, los metacrilatos oleoquímicos presentan un comportamiento completamente distinto de los metacrilatos petroquímicos. Es probable que la situación electrónica del doble enlace reactivo en los metacrilatos oleoquímicos sea distinta de la de los metacrilatos petroquímicos. Existe la sospecha de que el radical alquilo largo de los ácidos grasos empuja algo de densidad electrónica inductivamente hacia el doble enlace acrílico, cambiando de esta manera la situación electrónica del doble enlace y también de los radicales libres que se forman como intermedios con relación a la situación en los metacrilatos petroquímicos. La situación estérica en los metacrilatos oleoquímicos también es más difícil, puesto que todos son metacrilatos centrales. Por tanto, en este caso, es de suponer que a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada sólo los radicales libres de peróxidos de cetona y de hidroperóxidos son capaces de iniciar la cadena de radicales libres. Esto es sorprendente y no era previsible para los expertos en la materia.

35 En el procedimiento según la invención, el metacrilato oleoquímico descrito se mezcla por sí solo, o con la utilización adicional de hasta un 70% en peso (tal como por ejemplo un 5% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso y 60% en peso, respecto al aglutinante) del metacrilato petroquímico, a fondo con un 0,05 a un 5% en peso de peróxido de cetona, hidroperóxido o mezclas de los mismos (si se desea, de forma disuelta), un 0,001 a un 3% en peso (calculado con relación al contenido en vanadio metálico) de un acelerador de vanadio, preferentemente en forma de una solución, y, si se desea, con aditivos adicionales. Las indicaciones del % en peso se refieren al sistema de curado sin llenar, constituido por el aglutinante, peróxido y acelerador, comprendiendo el término aglutinante todos los metacrilatos oleoquímicos y petroquímicos que pueden ser polimerizados por los peróxidos aptos según la invención. La masa obtenida es curada a temperatura ambiente dentro del periodo comprendido entre 0 y 180 minutos, según la dosificación del acelerador y/o del peróxido. Cuanto más baja es la dosificación, más largo es el tiempo de curado.

50 Entre los otros aditivos posibles, se incluyen agentes de reticulación para epóxidos, ceras, sustancias minerales, fibras (por ejemplo, fibras naturales o de vidrio), pigmentos, estabilizantes, aceites secantes por oxidación, alquidos y ésteres, sustancias de bajo punto de ebullición y un gran número de otros compuestos.

55 Entre los ejemplos de acrilatos oleoquímicos aptos, se incluyen el acrilato de aceite de soja (por ejemplo, MERCRYL S de la empresa HOBUM Oleochemicals GmbH) o el acrilato de aceite de linaza (por ejemplo, MERCRYL LT de la empresa HOBUM Oleochemicals GmbH). Sin embargo, el procedimiento según la invención no se limita a dichos acrilatos oleoquímicos. Los metacrilatos petroquímicos que pueden utilizarse también, por ejemplo ácido (met)acrílico, HDDA (diacrilato de hexanodiol), TPGDA (diacrilato de tripropilenglicol), BDDA (diacrilato de butanodiol) y similares, sirven para el ajuste al perfil deseado de propiedades en cada caso en función de la utilización prevista (aumento de la reactividad del sistema, ajuste de los datos característicos mecánicos de los biopolímeros, etc.).

60 Los peróxidos aptos son, entre otros, peróxido de 2-butanona, peróxido de 4-metil-2-pentanona, peróxido de ciclohexanona y mezclas de uno o más de dichos peróxidos. Los hidroperóxidos aptos son, entre otros, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc.-butilo y sus mezclas.

65 El contenido de peróxido puede estar comprendido entre un 0,05 y un 5% en peso (con respecto al sistema de curado sin llenar, constituido por el aglutinante, peróxido y acelerador). Los contenidos de peróxido comprendidos

entre un 1 y un 3% en peso resultan ser particularmente preferidos. Normalmente, los peróxidos disponibles en el mercado están disponibles como soluciones con contenidos de peróxido comprendidos entre un 20 y un 50%.

5 Los aceleradores particularmente aptos son compuestos de vanadio solubles en disolventes orgánicos del estado de oxidación +2 a +5 (preferentemente, +3 ó +4). Entre los compuestos de vanadio de este tipo, se incluyen sales de vanadio, en particular de ácidos orgánicos, pero también de ácidos inorgánicos. Entre los ejemplos de ácidos aptos, se incluyen ácido nafténico, ácido p-toluenosulfónico, ácido neodecanoico, ácido organofosfórico, ácido quinaldínico y otros. Sin embargo, la invención no se limita a dichos ácidos. Además, compuestos de quelatos de vanadio de los estados de oxidación citados anteriormente son aptos también. Entre los ejemplos de los compuestos de este tipo, se incluyen acetilacetatos de vanadilo. Los aceleradores de vanadio se disuelven, por ejemplo, en cloroformo, alcoholes y otros disolventes. Los productos disponibles en el mercado tales como Borchers® VP0132 (aproximadamente un 5,00% en peso de vanadio en forma de un compuesto de vanadio orgánicamente modificado disuelto en éter de glicol, ver también el documento EP 0 870 811 A2) pueden utilizarse también. Los aceleradores de vanadio se adicionan en cantidades comprendidas entre un 0,001 y un 3% en peso calculado como contenido de vanadio metálico (con respecto al sistema de curado sin llenar, constituido por el aglutinante, peróxido y acelerador). 15 Contenidos en vanadio comprendidos entre un 0,1 y un 0,5% resultan ser particularmente preferidos.

Sin acelerador, el sistema no es curado a temperatura ambiente durante periodos de tiempo practicables.

20 La dosificación del peróxido y acelerador depende de la aplicación y determina el tiempo de curado. Si los tiempos de curado son menos de medio hora, las superficies son libres de pegajosidad en la mayoría de los casos. Cuando los tiempos de curado son más largos o se utilizan aditivos adicionales (por ejemplo fibras), normalmente se forma una película lubricante sobre la superficie del polímero curado. Esto se debe a la entrada de oxígeno atmosférico en la superficie por difusión. En este caso, el oxígeno inhibe la polimerización por radicales libres. Para suprimir dicha reacción secundaria no deseada, los expertos en la materia conocerán las contramedidas, por ejemplo utilizar un gas protector, cubrir la superficie con una hoja o cera, adicionar parafinas, sustancias de bajo punto de ebullición (por ejemplo éter de petróleo), monómeros de bajo punto de ebullición y/o aceites secantes por oxidación o alquidos. 25

30 El sistema puede iniciarse de forma espontánea en cualquier momento por calentamiento local. En este caso, el sistema polimerizará completamente a partir del punto de calentamiento.

Ejemplo 1 (ejemplo de preparación):

35 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml, se hicieron reaccionar 260 g de MERGINAT ESBO (aceite de soja epoxidado, HOBUM Oleochemicals GmbH, contenido en oxirano: 6,73%), 155 g de ácido acrílico, 1,6 g de BHT (3,5-diterc.-butilhidroxitolueno) a 120°C con agitación y paso de aire. La mezcla se dejó reaccionar durante 6 h, y el ácido acrílico en exceso se eliminó por destilación, pasando aire por la mezcla de reacción. Se obtuvo un producto viscoso amarillo. Dicho producto es disponible bajo el nombre comercial MERCRYL S (HOBUM Oleochemicals GmbH).

Ejemplo 2 (ejemplo de preparación):

40 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml, se hicieron reaccionar 260 g de MERGINAT ELO (aceite de linaza epoxidado, HOBUM Oleochemicals GmbH, contenido en oxirano: 8,82%), 203 g de ácido acrílico, 1,8 g de BHT a 120°C con agitación y paso de aire. La mezcla se dejó reaccionar durante 6 h, y el ácido acrílico en exceso se eliminó por destilación, pasando aire por la mezcla de reacción. Se obtuvo un producto muy viscoso amarillo-marrón. 45

Ejemplo 3:

50 Se mezclaron 20 g de MERCRYL S (ver el Ejemplo 1) con 2% en peso de ME 50L (PERGAN GmbH, componente activo peróxido de 2-butanona) y 1,5% en peso de un acelerador de vanadio (contenido en V 0,23% en peso), y la mezcla resultante se coló en una capa delgada (aproximadamente 3-5 mm). Tras 38 minutos a 20°C, la masa estaba completamente curada.

Ejemplo 4:

55 Se mezclaron 20 g de MERCRYL ST (acrilato de aceite de soja, HOBUM Oleochemicals GmbH) con 2% en peso de ME 50L (ver el Ejemplo 3) y 1% en peso de un acelerador de vanadio (contenido en V 0,25% en peso), y la mezcla resultante se coló en una capa (aproximadamente 3-5 mm). Tras 31 minutos a 21°C, la masa estaba completamente curada. 60

Ejemplo 5:

65 Se curaron 20 g de MERCRYL LT (acrilato de aceite de linaza, ver arriba) con 2% en peso de varios peróxidos a contenidos en vanadio distintos a temperatura ambiente o a 35°C. El acelerador de vanadio presentó un contenido de metal de un 0,21% de V. La tabla reproduce los tiempos de curado.

ES 2 379 998 T3

Peróxido	Acelerador de vanadio [% en peso]	Temperatura [°C]	Tiempo de curado [min]	Película lubricante
C 50 LM	1,0	20	9	no
C 50 LM	0,7	20	28	ligera
MI 60 K	1,0	20	16	no
ME 50 L	0,8	20	55	sí
ME 50 L	1,0	20	30	ligera
ME 50 L	1,0	35	13	no
ME 50 L	1,5	20	26	ligera
ME 50 L	1,5	35	8	no
ME 50 L	2,0	20	15	no
ME 50 L	2,0	35	5	no

- 5
- A-40L (componente activo peróxido de acetilacetona)
 - C-50 LM (componentes activos peróxido de 2-butanona y peróxido de ciclohexanona)
 - MI-60 K (componente activo peróxido de 4-metil-2-pentanona)
 - ME-50 L (componente activo peróxido de 2-butanona)

Ejemplo 6:

- 10 Se mezclaron 20 g de MERCRYL ST (acrilato de aceite de linaza, ver arriba) con 2% en peso de ME 50L (ver el Ejemplo 3) y 1,3% en peso de un acelerador de vanadio (0,21% en peso de V), y la mezcla resultante se vertió sobre un tejido de fibras 50/50 de lino/sisal. El material compuesto de fibras estaba completamente curado sin pegajosidad tras 21 min.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de biopolímeros curados en frío, en el que un metacrilato oleoquímico se cura con un peróxido de cetona, hidroperóxido o mezclas de los mismos y con un acelerador de vanadio a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada de menos de 80°C, siendo el metacrilato oleoquímico un éster de ácido graso, cuya cadena de carbono lleva adicionalmente por lo menos un radical de metacrilato y no ha sido prereticulado por reacción con isocianatos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metacrilato oleoquímico se ha seleccionado de entre el grupo constituido por aceites o ésteres vegetales epoxidados, cuyo anillo ha sido abierto con ácido acrílico y/o metacrílico.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el acelerador de vanadio es un compuesto de vanadio en el estado de oxidación de +2 a +5, preferentemente +3 ó +4.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, además del metacrilato oleoquímico, se utiliza también hasta un 70% en peso de un metacrilato petroquímico, respecto a la cantidad de metacrilato oleoquímico y petroquímico.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el curado tiene lugar en presencia de uno o más aditivos, seleccionados de entre el grupo constituido por fibras, en particular fibras naturales, ceras, aceites secantes por oxidación, alquidos y ésteres, sustancias minerales, pigmentos y estabilizantes.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el curado tiene lugar formando laminados hechos a mano, materiales compuestos de fibras o cuerpos moldeados.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el curado se optimiza adicionalmente por medio de radiación de alta energía, energía térmica, agentes de reticulación reactivos y/o agentes de curado catiónicos.