



223378

223378

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION PERLADA DE COMPUESTOS VINILICOS", a favor de STYRENE PRODUCTS LIMITED, de nacionalidad inglesa, domiciliada en LONDRES, W.1., (Inglaterra), Piccadilly, 170.

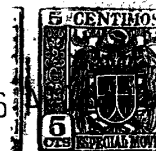
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la polimerización de compuestos orgánicos no saturados, y más particularmente a un nuevo y perfeccionado método de polimerización perlada de compuestos vinílicos.

5. Ya se ha polimerizado compuestos vinílicos por el método de polimerización por dispersión, o perlada. En ciertas realizaciones de tal procedimiento, el compuesto vinílico es polimerizado en una suspensión acuosa, en presencia de una substancia inorgánica finamente dividida, tal como arcilla, talco, sulfato de bario, etc, la cual también está sus-
- 10.

223378



pendida o dispersada en el agua y actúa como un estabilizador de suspensión. El compuesto vinílico y la substancia sólida inorgánica, durante la reacción de polimerización son mantenidos en dispersión en el agua mediante agitación, sin añadir ningún agente emulsionante o dispersante, y al final de la reacción el producto polimerizado es obtenido en forma de partículas sueltas (de aquí el nombre de polimerización perlada).

5.

Un objeto de esta invención es el proporcionar un nuevo y perfeccionado método de polimerización perlada de compuestos vinílicos.

10.

Otro objeto de esta invención es el proporcionar un método de polimerización perlada de compuestos vinílicos, en el cual se utiliza un nuevo y perfeccionado estabilizador de suspensión.

15.

Otros objetos adicionales resultarán aparentes de lo que sigue.

Los objetos de esta invención son conseguidos por polimerización de un compuesto vinílico monómero, en suspensión acuosa y en presencia de fosfato tricálcico finamente dividido.

20.

Por fosfato tricálcico se entiende el material substancialmente neutro que se vende comercialmente en los Estados Unidos bajo la denominación de fosfato tricálcico, y consiste esencialmente de un material que tiene una estructura de hidróxido de apatita y que corresponde substancialmente a la fórmula  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ .

25.

Los detalles y manera de practicar la invención resultarán aparentes con referencia a los siguientes ejemplos específicos. En todos los ejemplos, las proporciones de los

30.

223378



ingredientes están indicadas en peso.

E J E M P L O 1.

- Se adiciona 300 cc de agua a un frasco de fondo redondo de 500 cc, equipado con un termometro, agitador mecánico y condensador. Se adiciona al agua contenida en el frasco 33 mg de fosfato tricálcico, y el recipiente es colocado en un baño de aceite que ha sido mantenido a 85°C. Se disuelve 0.3 g de peróxido de benzóilo en 30 g de estireno purificado, y la solución resultante de peróxido de benzóilo en estireno es vertida en la suspensión acuosa contenida en el frasco, después de lo cual se empieza a agitar y se continúa agitando durante toda la reacción de polimerización, la cual se deja transcurrir en ausencia de un agente emulsionador durante aproximadamente 5 horas, al final de cuyo período se obtiene perlas duras del producto polimerizado. Las perlas duras, que son aisladas por filtración del contenido del frasco a través de un tamiz, son lavadas con ácido diluido para disolver las partículas de fosfato tricálcico adheridas, y luego las perlas son secadas a 60°C. Las perlas tienen un diámetro medio de 3 a 4 mm.

Ha de notarse que la cantidad de fosfato tricálcico empleado en la reacción era un 0.01% del sistema y un 1% del estireno.

E J E M P L O 2.

- Se adiciona 300 cc de agua a un frasco de fondo redondo del tipo descrito en el ejemplo 1. Se adiciona 66 mg de fosfato tricálcico al agua. Se adiciona a la suspensión acuosa contenida en el frasco, una solución preparada independientemente y consistente en 0.15 g de peróxido de benzóilo disuelto en 30 g de acetato de vinilo libre de inhibidor,

223378 6 AG



empezando luego la agitación del contenido del frasco. Mientras se agita, el contenido del frasco es calentado a 70°C.

Se deja continuar la reacción de polimerización a aquella temperatura durante aproximadamente 4 a 5 horas. Al final de

5. este período se obtiene perlas duras que tienen un diámetro medio de 2 a 3 mm. Las perlas son separadas de la masa de reacción filtrando a través de un tamiz, y luego son tratadas para eliminar partículas adherentes de fosfato tricálcico y secadas, tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. A fin de inhibir la substancial hidrólisis, el pH de la masa de reacción, es ajustado durante la reacción a 6 por la adición de una sal tamponadora.

Se ha de notar que el fosfato tricálcico constituye el 0.02% del sistema y el 0.2% del acetato de vinilo.

15. E J E M P L O 3.

Se añade 50 mg de fosfato tricálcico a 300 cc de agua contenida en un frasco del tipo descrito en el ejemplo 1. Se

vierte en el recipiente de reacción una solución consistente en 30 g de metacrilato de metilo destilado y 0.3 g de peró-

20. xido de benzóilo, y el contenido es calentado a 80°C mientras se agita. La temperatura es mantenida a 80°C y la agitación

continuada por un período de aproximadamente 5 a 6 horas, al final de cuyo tiempo se obtiene perlas duras con un tamaño

medio de 3 a 4 mm. Las perlas son separadas de la masa de

25. reacción filtrando a través de un tamiz de dimensiones apropiadas, y luego tratadas para eliminar las partículas adherentes de fosfato tricálcico, y finalmente secadas, tal como

se ha especificado en el ejemplo 1.

Se ha de notar que en este ejemplo el fosfato tri-

30. cálcico constituía el 0.015% del sistema y el 0.15% del me-



223378-6

tacrilato de metilo.

- En el método preferido de llevar a cabo el procedimiento, el fosfato tricálcico finamente dividido es adicionado al agua y luego la solución del catalizador en el monómero es vertida directamente en la suspensión acuosa. La agitación del contenido es empezada inmediatamente después de la introducción del monómero, con lo cual éste y el fosfato tricálcico son dispersados y suspendidos en el agua. La agitación es continuada durante toda la reacción de polimerización para mantener el monómero y el fosfato tricálcico en la suspensión. El calentamiento puede ser empezado después que todos los ingredientes han sido introducidos, o en cualquier fase anterior a la introducción de cualquiera de los ingredientes en el agua. Así, por ejemplo, el agua puede ser calentada antes de la adición del fosfato tricálcico o, alternativamente, la suspensión de agua y fosfato tricálcico puede ser calentada antes de la introducción del monómero.
- 5.
- 10.
- 15.

- La temperatura a la cual es llevada a cabo la reacción es controlada por medio de un termorregulador. En general la temperatura de la reacción puede ser variada, pero se prefiere una gama de temperaturas de 60 a 90°C.
- 20.

- La reacción de polimerización es llevada a cabo, preferiblemente a la presión atmosférica. No obstante, puede ser realizada a una presión ya sea más alta o más baja que la atmosférica, en cuyo caso la temperatura tendrá que ser ajustada de modo correspondiente.
- 25.

- La proporción de monómero a agua puede ser variada hasta un valor de 1:1, y hasta tan baja como se desee. En la realización preferida de la invención la proporción monómero-agua es 1:10. Con esta relación monómero-agua se puede
- 30.

223378:6



obtener un mejor control de la temperatura, y todo el monómero, puede ser introducido en una carga sin aglomeración.

5. Tal como se ha indicado mediante el ejemplo 1, el agente de suspensión, esto es, el fosfato tricálcico, puede ser utilizado en una cantidad tan baja como 0.1% en peso del monómero. Normalmente se utiliza una cantidad relativamente pequeña de fosfato tricálcico basado en el monómero y en el sistema, pero se puede utilizar cantidades manifiestamente más grandes. En general, cuanto más alta sea la concentración del fosfato tricálcico, menores serán las perlas.

10. La invención no está restringida a ninguna cantidad y tipo precisos de catalizadores. Cualquiera de los catalizadores de polimerización conocidos para los respectivos monómeros puede ser utilizado. Preferiblemente, tal como se ha indicado por los ejemplos, se utiliza un catalizador soluble en el monómero.

15. El tiempo de la reacción de polimerización no está limitado a ningún período preciso. Normalmente se deja que la reacción de polimerización continúe hasta obtener perlas de dureza substancial.

20. La invención no está restringida a los compuestos vinílicos monómeros específicos indicados en los ejemplos 1 y 2. En general la invención puede ser aplicada a todos los compuestos vinílicos monómeros. Compuestos vinílicos monómeros ilustrativos, los cuales pueden ser empleados son

25. 1. Estireno y sus derivados, tales como dicloroestirenos;
30. 2. Derivados del ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc;
3. Acetato de vinilo.



223378

6 AG

Los compuestos vinílicos mencionados anteriormente contienen el grupo vinilo  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ . No obstante, la invención no está restringida a ello, ya que tal como se ha indicado en el ejemplo 3, el hidrógeno unido al segundo átomo de carbono del grupo vinilo puede ser substituído por un grupo alcoílo tal como  $\text{CH}_3$ . En otras palabras, la invención es aplicable a compuestos que contienen una agrupación  $\text{CH}_2=\text{CR}-$ , en la cual R puede ser hidrógeno o un radical metilo. Ejemplos ilustrativos de compuestos que contienen el grupo  $\text{CH}_2=\text{CR}-$ , en la cual R es un radical metilo, son los derivados del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

Adicionalmente, la invención es aplicable a la copolimerización de una pluralidad de los compuestos vinílicos anteriormente mencionados, tales como, por ejemplo, los siguientes:

Copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo obtenidos por copolimerización de a lo menos 85% de cloruro de vinilo y 15% de acetato de vinilo, y preferiblemente 95% de cloruro de vinilo y 5% de acetato de vinilo.

La presente invención proporciona un método de polimerización perlada en la cual el fosfato tricálcico es utilizado en cantidades tan pequeñas como 0.1% en peso basado en el monómero y tan bajas como 0.01% en peso basado en el sistema.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevar-



223378

se a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

5. Descrito el objeto de la invención, se declara no practicado ni divulgado en España lo que comprende las siguientes reivindicaciones:
1. Procedimiento de polimerización perlada de compuestos vinílicos, caracterizado porque el compuesto vinílico monómero es polimerizado en suspensión acuosa en presencia de partículas finamente divididas de fosfato tricálcico.
  10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción del compuesto vinílico al agua en la que éste está suspendido no es mayor que 1:1.
  15. 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción del compuesto vinílico monómero al agua en la que éste está suspendido es de 1:10.
  20. 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas finamente divididas de fosfato tricálcico están presentes en una cantidad tan baja como 0.1% en peso referido al compuesto monómero.
  25. 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se copolimeriza una pluralidad de compuestos vinílicos monómeros.

: 6 A



223378

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos vinílicos monómeros contienen un grupo  $\text{CH}_2=\text{CR}-$ , en el cual R es un miembro de la clase consistente en H y  $\text{CH}_3$ .
5. 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto vinílico monómero es estireno.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el estireno es polimerizado en presencia de 0.1% de partículas finamente divididas y suspendidas de fosfato tricálcico, estando las proporciones indicadas en peso, y constituyendo dicho fosfato tricálcico el 0.01% en peso del sistema.
15. 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizado porque el compuesto vinílico monómero es acetato de vinilo.
20. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el acetato de vinilo monómero es polimerizado en presencia de 0.2% de partículas finamente divididas y suspendidas de fosfato tricálcico, estando las proporciones indicadas en peso y basadas sobre el acetato de vinilo monómero, constituyendo dicho fosfato tricálcico el 0.02% en peso del sistema.
25. 11. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones 1 a 6 inclusive, caracterizado porque el compuesto vinílico monómero es metacrilato de metilo.
30. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el metacrilato de metilo monómero es polimerizado en presencia de 0.15% de partículas finamente divididas y suspendidas de fosfato tricálcico, estando las propor-

223378

6 AGO



ciones indicadas en peso y basadas sobre el metacrilato de metilo monómero, constituyendo dicho fosfato tricálcico el 0.015% en peso del sistema.

5. 13. Procedimiento de polimerización perlada de compuestos vinílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid, a 6 de Agosto de 1955.

STYRENE PRODUCTS LIMITED.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.



tr: mor  
mp.