



19 ABR 1955

223582

223582

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

per «PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN PERLADA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS NO SATURADOS», a favor de STYRENE PRODUCTS LIMITED, de nacionalidad inglesa, domiciliada en LONDRES, W.1., (Inglaterra), 170 Piccadilly.

. = .

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la polimerización de compuestos orgánicos no saturados que contienen un grupo $\text{CH}_2:\text{C}$ en la molécula, esto es, compuestos que contienen un radical vinilo o vinilideno en la molécula, y particularmente a la polimerización de tales compuestos por el procedimiento de polimerización en suspensión o perlada.

El empleo del procedimiento de polimerización en suspensión, o polimerización perlada, para la polimerización de compuestos orgánicos no saturados es conocido, y en la forma con la cual esta invención está relacionada, el procedimiento con-

223582



- siste en polimerizar el compuesto orgánico, o mezcla de compuestos orgánicos, en la fase líquida, en suspensión en un medio acuoso y en presencia de partículas finamente divididas, suspendidas, de una substancia inorgánica que actúa como estabilizador de suspensión. El compuesto o compuestos a polimerizar y el estabilizador de suspensión son mantenidos en suspensión durante la reacción de polimerización, agitando y sin añadir ningún agente emulsionante o similar, y el producto es obtenido en forma de partículas sueltas o perlas.
- 5.
10. Cierta número de substancias inorgánicas, tales como talco, arcilla y sulfato de bario, han sido propuestas anteriormente como estabilizadores de suspensión a utilizar en el procedimiento anterior, pero al utilizarlas se ha encontrado necesario emplear relativamente grandes cantidades de estabilizador en cada caso. Por ejemplo, el talco o arcilla son utilizados en una cantidad de a lo menos 5% en peso del monómero, y el sulfato de bario es utilizado en una cantidad de a lo menos el 10% en peso del monómero. Durante la reacción de polimerización una parte de las partículas inorgánicas finamente
- 15.
20. divididas eran aprisionadas en el producto polimerizado con la consecuencia de que las propiedades deseadas en el mismo eran afectadas. La claridad, y las propiedades eléctricas del producto, en particular, son alteradas por la inclusión de las partículas inorgánicas en las perlas.
25. En la solicitud de patente inglesa N° 20.608/47 se ha descrito un procedimiento perfeccionado para la polimerización perlada de los compuestos vinílicos (tal como han sido definidos en la presente), en el cual se utiliza sulfato tricálcico como estabilizador de suspensión.
30. Ahora hemos encontrado que se obtiene resultados aún más

223582



- perfeccionados y seguros en el procedimiento de polimerización perlada, por el empleo de un compuesto de fosfato de calcio como estabilizador de suspensión, en cuyo compuesto la relación del contenido de CaO en peso con respecto al contenido de P_2O_5 en peso es 1.35 o mayor, y el cual es substancialmente neutro, esto es que una suspensión al 1% en agua destilada tiene un pH comprendido entre 4 y 9. En consecuencia, el compuesto que tiene la elevada proporción de CaO/P_2O_5 indicada, no ha de contener óxido de calcio libre que se disuelve en el agua dando una suspensión alcalina.
- 5.
- 10.

- Así la invención consiste en llevar a cabo la polimerización perlada de compuestos orgánicos no saturados que contienen un grupo $CH_2=C$ en la molécula, en suspensión acuosa, en presencia de partículas finamente divididas, suspendidas, de un fosfato de calcio esencialmente neutro, el cual tiene una relación en peso de CaO/P_2O_5 de a lo menos 1.35.
- 15.

- Un fosfato de calcio adecuado para ser empleado como estabilizador de suspensión en el procedimiento de la invención puede ser preparado por precipitación de soluciones o suspensiones diluídas calientes, a temperaturas superiores a $40^{\circ}C$, y preferiblemente comprendidas entre 80 y $100^{\circ}C$.
- 20.

- En el método preferido, el fosfato de calcio es preparado por precipitación con ácido fosfórico de una suspensión acuosa, diluída y caliente de óxido de calcio, la cual contiene no más del 5% en peso, y preferiblemente 1-2% en peso de óxido de calcio a las temperaturas comprendidas en la región de los $90^{\circ}C$. También puede ser obtenido por precipitación con un fosfato soluble, por ejemplo fosfato sódico, de una solución diluída y caliente de una sal de calcio soluble, por ejemplo cloruro cálcico, la cual contiene no más del 10% en peso, y preferiblemen-
- 25.
- 30.

223582 19 AGO



te no más del 5% en peso de la sal de calcio, a una temperatura comprendida en la región de los 90°C. Estos métodos son descritos con mayor detalle en los ejemplos 1, 2 y 3 que se describe a continuación.

5. También se puede preparar un fosfato de calcio adecuado, calentando óxido de calcio y agua en un autoclave a aproximadamente 250°C, con un fosfato de calcio que contiene más ácido fosfórico que el que corresponde a la proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1.35, seguida por neutralización, en caso necesario, y lavado.
10. El fosfato de calcio preparado por los métodos anteriores no necesita, necesariamente, ser separado y secado antes de su empleo en el procedimiento de la invención, pero se ha encontrado que el realizar estas operaciones es ventajoso. Cuando se lleva a cabo la separación y secado, el polvo, preferiblemente ha de ser secado lentamente a una temperatura inferior a 100°C para proporcionar un producto que tenga un contenido en agua de más de 1% en peso, por ejemplo de 4 a 7% en peso, lo cual es estimado como pérdida al calentar a 500°C hasta que el peso es constante.
15. La constitución de los compuestos de fosfato cálcico que tienen la elevada proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1.35 o más, preparados por los métodos anteriores, no ha sido establecida, pero se considera probable que en todos los casos el compuesto consiste en una hidróxi-apatita que tiene la fórmula $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, y a la cual se incorpora óxido o hidróxido de calcio adicional en la estructura cristalina. La hidróxi-apatita en sí ya tiene una proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en peso de 1.32 y un fosfato tricálcico con una fórmula de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tendría una proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en peso de 1.19.
20. Tal como se ha indicado anteriormente, el fosfato de calcio
- 25.
- 30.

223582



utilizado en el procedimiento de la invención ha de ser substancialmente neutro. Preferiblemente su neutralidad es tal que una suspensión al 1% en agua destilada tiene un pH comprendido entre 6 y 8.

5. El procedimiento de la invención puede ser aplicado a la polimerización de compuestos orgánicos no saturados que contienen un grupo $\text{CH}_2:\text{C}$ en la molécula, y los cuales son capaces de ser polimerizados en la fase líquida por la acción del calor y/o un catalizador, en la gama de temperaturas de 0 a
10. 150°C, por ejemplo estireno, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, y puede ser llevada a cabo bajo presión, si es que resulta necesario o ventajoso. Puede ser aplicado a la polimerización de un solo compuesto para producir un polímero, o a la polimerización de dos o más compuestos para producir un copolímero. Los compuestos orgánicos han de ser suficientemente insolubles en agua para formar una suspensión en ella, o tienen que ser susceptibles de ser vueltos suficientemente insolubles por la adición de una sal, tal como cloruro sódico, o de una mezcla de sales que no afecten indebidamente a la solubilidad
15. del sistema.
20. El procedimiento de la invención ha sido encontrado particularmente ventajoso para la polimerización de estireno sólo e con una menor proporción de otro compuesto orgánico que contiene un grupo $\text{CH}_2:\text{C}$ en la molécula, por ejemplo acrilonitrilo.
25. En términos generales, el estabilizador de fosfato cálcico de la invención puede ser utilizado en una cantidad de 0.05 a 0.5% en peso del sistema total de agua y monómero o monómeros, pero con el fosfato preparado por precipitación con ácido fosfórico de una suspensión diluida y caliente de óxido de calcio,
30. no se ha encontrado necesario el llegar más allá de 0.2% en peso

223582



del sistema, y en la polimerización del estireno una proporción de 0.1% o menos en peso ha dado resultados muy satisfactorios.

5. El fosfato de calcio es adicionado preferiblemente a la mezcla agitada de agua y monómero después de esta mezcla agitada ha sido mantenida a, o cerca de la temperatura de polimerización, durante alrededor de 10 a 45 minutos.

10. El procedimiento de la invención permite utilizar una proporción de monómero a agua relativamente alta en la suspensión, con las pequeñas cantidades de estabilizador de suspensión especificadas. Así, en el caso del estireno, la proporción en volumen del monómero al agua puede ser tan alta como de 3:2, aunque es preferible trabajar con una proporción de 1:1. También se puede utilizar proporciones menores, aunque
15. por razones prácticas se prefiere no pasar de una proporción en volumen de monómero a agua de 1:3. Con estas proporciones tan altas se puede conseguir una polimerización satisfactoria, sin aglomeración, obteniéndose perlas de buena claridad y distribución de tamaños. En un gran número de experimentos llevados a cabo con estireno, se ha encontrado que la mayor parte
20. de las perlas producidas pasan por un cedazo de galga BS.14 y son retenidas por uno de galga BS.22. No más del 2% pasa por un cedazo de galga BS.30.

25. El procedimiento de polimerización de la invención es llevado a cabo normalmente en presencia de un catalizador de polimerización que ha de ser soluble en el monómero. Se puede emplear cualquiera de los catalizadores de polimerización conocidos como adecuados para la polimerización perlada. Así se puede utilizar peróxido de benzóilo para la polimerización del
30. estireno, metacrilato de metilo o acetato de vinilo.

223582



A continuación se describe ejemplos de métodos de preparación de los estabilizadores a emplear en el procedimiento de la invención, y de procedimientos de polimerización perla-da en los que se emplea estos estabilizadores.

5. E J E M P L O 1.

Se disuelve 80 g de CaCl_2 anhidro en 3 litros de agua des-tilada, y se calienta a 90°C . Se disuelve 52.8 g de Na_3PO_4 en 1 litro de agua y esta solución es adicionada a la solución de CaCl_2 , mientras se agita, durante un período de 1.5 horas. Du-
10. rante toda la adición se añade solución diluída de amoníaco, de tiempo en tiempo para mantener un pH comprendido entre 8 y 9. Entonces el producto es agitado durante un período de 0.5 hora a 90°C . Después de filtrar y lavar, el producto es secado a 70°C , en una estufa secadora durante 16 horas, y se obtiene
15. un polvo que tiene una proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en pese de 1.38, y que proporciona una suspensión al 1% en agua destilada con un pH de 7 a 8. El polvo es utilizado como estabilizador de sus-pensión para la polimerización de estireno tal como sigue:

Se agita 220 cc de estireno que contiene 0.44 g de peró-
20. xido de benzóilo, con un volumen similar de agua en un reci-piente de 500 cc provisto de un condensador de reflujo, a 90°C hasta que el estireno queda dispersado en el agua. 2.1 g del fosfato de calcio preparado tal como se ha descrito ante-riormente son tamizados a través de un cedazo de galga 200 y
25. añadidos a la mezcla agitada. Se continúa agitando, entonces durante 12 horas a la temperatura de 90°C , obteniéndose glóbu-los e "perlas" duras de poliestireno.

E J E M P L O 2.

Se coloca 158 cc de agua desmineralizada en un frasco de
30. 500 cc agitado en un baño a 92°C , y se añade 33 cc de solución

223582 19 AGO



de CaCl_2 al 5%. Cuando la solución del frasco ha alcanzado una temperatura de 90°C se adiciona una mezcla de 21.5 cc de Na_3PO_4 y 7.4 cc de amoníaco al 1%. Entonces se añade 220 cc de estireno que contiene 0.44 g de peróxido de benzóilo y se continua agitando igual que anteriormente, a la temperatura de 90°C y bajo reflujo durante 12 horas. El estireno polimeriza en forma de glóbulos o "perlas" duras.

E J E M P L O 3.

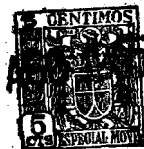
Se dispersa 500 g de óxido de calcio puro en 45.5 l de agua a 90°C . Se disuelve 326 cc de ácido fosfórico de peso específico 1.75, en 18.2 l de agua y esta solución es añadida a la solución caliente de óxido de calcio en lotes de 600 cc en un período de 2-3 horas hasta que el producto resulte neutro. El precipitado es lavado y filtrado, y entonces secado en bandejas a $70-80^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Presenta una proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en peso de 1.36 y un contenido en agua de aproximadamente 6% en peso. Es utilizado como estabilizador de suspensión para la polimerización del estireno de la siguiente manera:

220 cc de estireno que contiene 0.40 g de peróxido de benzóilo son agitados con un volumen similar de agua desmineralizada en un frasco de 500 cc provisto de un condensador de reflujo, a 90°C hasta que el estireno se ha dispersado en el agua. Entonces se tamiza 0.42 g del fosfato de calcio preparado tal como se ha descrito en este ejemplo, a través de un cedazo de malla 200 y se los adiciona a la mezcla agitada. Entonces se continúa agitando durante 12 horas a la temperatura de 90°C con lo que se obtiene glóbulos e "perlas" duros de poliestireno.

E J E M P L O 4.

110 cc de metacrilato de metilo que contienen 0.11 g de

228582 19



5. peróxido de benzofilo son agitados con 330 g de agua desmineralizada en un frasco de 500 cc provisto de condensador de reflujo, a 80°C. Después de 10 minutos se adiciona 0.44 g de fosfato de calcio preparado tal como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 3, a la mezcla agitada, después de haberlos pasado por un cedazo de malla 200. Se continúa la agitación a la temperatura de 80°C durante 7 horas. Se obtiene perlas duras de polimetacrilato de metilo.

E J E M P L O 5.

10. Se agita 160 g de una mezcla de 90% en peso de estireno y 10% en peso de acrilonitrilo, más 0.32 g de peróxido de benzofilo, con 240 cc de agua desmineralizada en un frasco de 500 cc provisto de un condensador de reflujo, a una temperatura de 85°C. Al cabo de 15 minutos se añade 0.8 g de fosfato de calcio que ha sido preparado según se describe en el ejemplo 3 y pasado por un cedazo de galga 200. Se continúa agitando durante 15 horas, manteniendo la temperatura a 85°C durante las dos primeras horas, a 90°C durante las cuatro horas siguientes, y a 95°C durante las 9 horas finales. Se obtiene perlas duras del copolímero.

Los procedimientos de polimerización descritos en los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5 precedentes, son llevados a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno.

25. Las perlas producidas en cada caso son lavadas con ácido diluido para disolver el fosfato de calcio adherente, y entonces con agua para obtener un producto libre de ácido, después de lo cual son secadas.

30. La invención dentro de su esencialidad puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcan-

223582

19A



zará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, para lograr el fin propuesto, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento, se declara como no practicada ni puesta en ejecución en España, lo que comprende las siguientes reivindicaciones:
1. Procedimiento para la polimerización perlada de compuestos orgánicos no saturados, los cuales tienen un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ en la molécula, caracterizada porque consiste en polimerizar uno o más de tales compuestos en suspensión acuosa, en presencia de partículas finamente divididas, suspendidas, de un fosfato de calcio substancialmente neutro, el cual tiene una proporción $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en peso de a lo menos 1.35.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico no saturado es el estireno.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción en volumen del monómero al agua en la suspensión es de 1:3 a 3:2.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la proporción en volumen del monómero al agua está comprendida en la región de 1:1.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico consiste en una mezcla de estireno

223582 19A



con menores proporciones de otro compuesto que contiene un grupo $\text{CH}_2:\text{C} \leftarrow$ en la molécula.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto orgánico consiste en una mezcla de estireno y menores proporciones de acrilonitrilo.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico es metacrilato de metilo.

10. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el fosfato cálcico es precipitado de una solución o suspensión diluida, a una temperatura superior a 40°C .

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura de precipitación está comprendida entre 80 y 100°C .

15. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el fosfato cálcico es precipitado con ácido fosfórico de una suspensión acuosa de óxido de calcio que contiene no más de 5% en peso de óxido de calcio, a una temperatura comprendida en la región de los 90°C .

20. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el fosfato cálcico es precipitado de una suspensión acuosa de óxido de calcio que contiene de 1 a 2% en peso de óxido de calcio, a una temperatura comprendida en la región de los 90°C .

25. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el fosfato de calcio constituye el 0.05-0.50% en peso del sistema.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 10 o 11, caracterizado porque el fosfato de calcio constituye el 0.05-0.20% en peso del sistema.

30. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, ca-

2 2 8 5 8 2

19 AGO



racterizade porque la suspensión acuosa de monómero o monó-
meros es mantenida a, o cerca de la temperatura de polimeri-
zación durante aproximadamente 10 a 45 minutos antes de adi-
cionar el fosfato cálcico.

5. 15. Procedimiento para la polimerización perlada de com-
puestos orgánicos no saturados.

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

Madrid, a 19 de agosto de 1955.

STYRENE PRODUCTS LIMITED.

D.a.

JAIME ISERN

p. p.