

AÑO 1958

Expediente núm. \_\_\_\_\_



245537

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCIÓN**

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

*a favor de*

WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION,

, de nacionalidad

norteamericana

domiciliado en East Pittsburgh,

~~xxxx~~ Pensilvania, Estados Unidos de América ~~xxxx~~

*por:*

UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZAR COMPOSICIONES IN-SATURADAS"

Nº 11396

Agente Sr. ELZABURU

P - 17.602

WE-30580  
Rehecha I



2 45537

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en East Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZAR COMPOSICIONES INSATURADAS".

5      La presente invención se refiere a composiciones insaturadas polimerizables, tales como compuestos vinílicos, y particularmente a composiciones que contienen materias insaturadas polimerizables y a procesos para su polimerización en presencia de cobre.

10      Hasta ahora, ha constituido un problema en la industria eléctrica el polimerizar monómeros de vinilo tales como monoes-tireno, acetato de vinilo y ftalato de dialilo, así como polies-teres insaturados, en presencia de cobre. Dichos monómeros y es-teres dan lugar a un color verdoso inconveniente cuando entran

2 4533 7<sup>2</sup>



en contacto con cobre y compuestos de cobre. Además, la presencia, incluso de cantidades minúsculas, de cobre tiende a inhibir la polimerización del monómero, bien sea solo o en combinación con otras sustancias copolimerizables.

5            Así, en general, los intentos hasta ahora realizados para polimerizar compuestos vinílicos en presencia de cobre han dado lugar a la formación de una masa de aspecto de jalea, en lugar de un producto completamente polimerizado, sólido, duro, que es a lo que se tiende.

10           Se ha hecho ahora el sorprendente descubrimiento de que los compuestos vinílicos pueden polimerizarse completamente dando productos resinosos sólidos, duros, incluso en presencia de cobre, cuando la polimerización se realiza en presencia de ciertas clases de compuestos químicos.

15           El objeto de la presente invención es procurar composiciones que contengan sustancias insaturadas polimerizables tales como compuestos vinílicos, que son capaces de polimerización completa, incluso en presencia de cobre, incluyendo dichas composiciones un compuesto que contiene nitrógeno heterocíclico, específico, además del compuesto vinílico polimerizable mismo.

20           Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones que contienen sustancias insaturadas polimerizables, tales como compuestos vinílicos, que son capaces de polimerización completa, incluso en presencia de cobre, incluyendo dichas  
25 composiciones, a la vez (a) por lo menos una sal metálica de un ácido orgánico y (b) un compuesto que contiene nitrógeno heterocíclico, específico, además del compuesto vinílico polimerizable mismo.

30           Otro objeto de la invención es proveer un proceso para convertir compuestos vinílicos polimerizables en productos resinosos



2 45537

polimeros sólidos en presencia de cobre realizándo la polimerización en presencia de un desactivador de metal incluyendo, a la vez (a) una sal metálica de un ácido orgánico, por lo menos y (b) un compuesto que contenga nitrógeno heterocíclico, específico.

5

Otro objeto aun de la invención es proveer miembros eléctricos de cobre que tienen aislamiento sólido sobre los mismos, comprendiendo el aislamiento un compuesto vinílico polimerizable completamente curado, una sal metálica, por lo menos, de un ácido orgánico, por lo menos, y un compuesto que contenga nitrógeno heterocíclico, específico.

10

Otros objetos de la invención se deducirán, en parte lógicamente y, en parte aparecerán en las líneas que siguen.

Los objetos anteriores se consiguen añadiendo a las composiciones que contienen compuestos insaturados polimerizables, cantidades críticas de un desactivador de metal que comprende (1) por lo menos una sal metálica de un ácido orgánico, por lo menos, seleccionado del grupo constituido por ácidos alifáticos saturados e insaturados, ácidos cíclicos y ácidos aromáticos, y (2) un compuesto que contenga nitrógeno heterocíclico, específico.

15

20

De un modo más particular, esta invención proporciona un proceso que comprende mezclar con una composición polimerizable que contenga compuestos insaturados polimerizables que tienen el grupo  $>C = C <$  un desactivador metálico que comprende (a) de 0,001 % a 0,5 % en peso, calculado con relación al peso de la composición polimerizable, de, por lo menos una sal metálica de un ácido orgánico, por lo menos seleccionado entre el grupo constituido por ácidos alifáticos saturados e insaturados, ácidos cíclicos, y ácidos aromáticos, y (b) de 0,002 % a 2 % en peso, cal-

25

30

2 4553 7

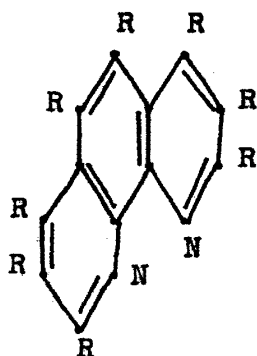


culado con relación al peso de la composición, de un compuesto que contenga nitrógeno heterocíclico, específico.

5 El desactivador del metal aquí descrito estabiliza los compuestos vinílicos polimerizables contra los efectos perjudiciales del cobre y permite la polimerización de dichos compuestos vinílicos para dar productos sólidos, incluso en presencia de cobre y compuestos de cobre.

10 La porción del desactivador del metal (a) que comprende sales metálicas de ciertos ácidos orgánicos puede prepararse partiendo de linolatos, resinatos, naftenatos, acetatos, benzoatos aromáticos, octoatos, tallatos, estearatos y análogos de metales entre los que figuran aluminio, calcio, cesio, cromo, cobalto, hierro, plomo, manganeso, níquel, estaño, titanio, vanadio, cinc y circonio. Pueden emplearse juntamente dos o más sales metálicas para formar esta porción del desactivador del metal de esta invención.

15 La otra porción de la composición catalítica de curado comprende un compuesto que contenga nitrógeno heterocíclico, que tiene la fórmula



donde cada R se selecciona del grupo constituido por hidrógeno,

2 4553 7



halógeno, nitro, sulfuro, hidroxilo, carbonilo, carboxilo, y radicales hidrocarbonados alifáticos monovalentes. Preferiblemente, R es un radical alifático, pudiendo ser primario, secundario o terciario por ejemplo, metilo, etilo, butilo, isopropilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, hexilo y análogos. Los radicales alifáticos sustituidos sobre la estructura anular pueden ser iguales o diferentes. Se obtienen resultados particularmente satisfactorios cuando R es primario y contiene de 1 a 8 átomos de carbono por molécula. Se han obtenido resultados excelentes utilizando 1,10-fenantrolina, siendo éste el compuesto preferido en la práctica de la invención.

Como ejemplos de composiciones insaturadas capaces de polimerización de tipo vinilo que pueden polimerizarse, incluso en presencia de iones cobre, empleando el desactivador del metal de la presente invención, figuran los compuestos que contienen por lo menos un grupo etilénicamente insaturado  $>C=C<$  capaz de polimerización de tipo adición. Los ejemplos de compuestos adecuados de este tipo incluyen monoestireno, alfa-metil-estireno, 2,4-dicloroestireno, parametilestireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de metalilo, ftalato de dialilo, succinato de dialilo, maleato de dialilo, adipato de dialilo, alcohol metálico, acrilonitrilo, metilvinilcetona, éter dialílico, cloruro de vinilideno, metacrilato de butilo, acrilato de alilo, crotonato de alilo, 1,3-cloropreno, divinilbenceno, oxalato de dialilo, diglicolato de dialilo, citrato de trialilo, carbonil bis-(alil lactato), bis-(alil lactato) de maleico, bis-(alil lactato) de fumarilo, bis-(alil lactato) de succinilo, bis-(alil lactato) de adipilo, bis-(alil lactato) de sebacilo, bis-(alil lactato) de ftalilo, bis(alil glicolato) de fumarilo, bis-(alil glicolato) de carbo-

2 4553 7



nilo, bis-(alil salicilato) de carbonilo, silicato de tetra-(alil glicolato), y silicato de tetra-(alil lactato). Estos monómeros líquidos pueden utilizarse solos o en mezclas de dos o más.

5           Otras numerosas composiciones insaturadas pueden polimerizarse en presencia de cobre empleando los desactivadores del metal de esta invención. Entre estas composiciones figuran resinas poliester insaturados y mezclas de las mismas, con monómeros líquidos polimerizables insaturados que tienen este grupo

10            $>C=C<$ . Se han conseguido resultados particularmente favorables empleando como resinas poliester el producto de reacción de un polialcohol y un ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, o un anhídrido del mismo, tal como por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido

15           monocloromaleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico y anhídrido citracónico. Los ácidos o anhídridos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados que pueden utilizarse solos o en mezclas de dos o más, se calientan con un polialcohol, por ejemplo, etilenoglicol, glicerol o pentaeritritol, o mezclas

20           de los mismos, o un alcohol insaturado, tal como alcohol alílico o alcohol metilítico. Por ejemplo, se ha empleado satisfactoriamente aceite de ricino en reacciones con anhídrido maleico, y el ester maleato de aceite de ricino resultante se ha mezclado con el monómero insaturado polimerizable, por ejemplo, monoestireno.

25           tireno.

Los compuestos vinílicos, cuando se mezclan con el desactivador del metal de esta invención, se polimerizarán dando productos sólidos, incluso en presencia de cobre, por adición de un catalizador de radical libre. Puede utilizarse calor para

30           acelerar la polimerización.



2 45537

Entre los ejemplos convenientes de tales catalizadores figuran: peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de dibutilo (terciario), ascaridol, perbenzoato de butilo terciario, diperftalato de dibutilo (terciario), 2,2-di-terc.-butilperoxibutano, hidroperóxido de cumeno, y peróxido de dicumilo. Estos catalizadores pueden utilizarse solos o en mezclas de dos o más. En general, tales catalizadores o mezclas de catalizador se emplean en cantidad comprendida aproximadamente entre 0,1 % y 2 %, en peso, aunque se pueden utilizar, si se desea, cantidades algo mayores o menores.

Las composiciones pueden curarse también, en ausencia de catalizadores, sometiéndolas a luz ultravioleta o irradiación, incluyendo rayos gamma o radiación de haces electrónicos, pudiendo obtenerse esta última con un generador Van de Graaf, o partiendo de un material radiactivo, tal como cobalto radiactivo, que aplicará electrones y rayos gamma sobre las mismas. Las composiciones pueden someterse a radiación de haces de electrones de por lo menos 0,05 mev para aplicar desde 2 a 50 mega REP para producir polímeros sólidos termoendurecidos.

Las composiciones insaturadas de esta invención pueden mezclarse con cargas de varias clases, tales como sílice, alúmina hidratada, dióxido de titanio, fibras de vidrio, harina de madera, mica, grafito y silicato cálcico. En algunos casos, pueden incorporarse a la mezcla fibras sintéticas finamente divididas determinadas, tales como nailon, orlon, dacron y análogos. Naturalmente, se sobrentenderá que pueden utilizarse cargas solas o en combinación de 2 o más.

La invención es aplicable también a composiciones que contienen compuestos vinílicos polimerizables que tienen peque-



2 4553 7

5  
10  
15  
20  
25  
30

mas cantidades de inhibidores de polimerización incorporados en los mismos para prevenir la polimerización prematura de las composiciones durante el almacenaje y el transporte. Entre los inhibidores que se han usado de modo general para este fin figuran fenoles sustituidos y aminas aromáticas. Más específicamente, son ejemplos de tales inhibidores: hidroquinona, resorcinol, tanino, alfa, beta naftilamina simétrica, p-fenilendiamina y análogos.

10  
15  
20  
25  
30

Para indicar incluso con más detalle las ventajas y posibilidades de los desactivadores metálicos de la presente invención, se explican a continuación los siguientes ejemplos específicos. Las partes se refieren a peso, mientras no se indique lo contrario.

#### EJEMPLO I

15  
20  
25  
30

(A) Una mezcla de aproximadamente 5 moles de 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano y aproximadamente 9 moles de una solución acuosa al 40 % de hidróxido sódico se calienta a reflujo a una temperatura de aproximadamente 80-85° C., y se agregan unos 7 moles de etileno clorohidrina durante un periodo de unos 30 minutos. Se continúa calentando durante 3 horas y media más, después de lo cual se lava la mezcla con agua y el producto se obtiene de la mezcla destilándola en vacío.

25  
30

(B) Se colocan en una vasija de reacción aproximadamente 5,5 moles del hidroxialquiléter así preparado. Se hace burbujear una corriente de gas nitrógeno a razón de un litro por minuto, a través del material, para que se produzca un riego en el mismo, y se calienta y agita, Cuando la temperatura del material que se está agitando ha alcanzado aproximadamente 125°C, se introducen en la vasija de reacción unos 4 moles de ácido adípico. La mezcla resultante se calienta luego a una tempera-



2 4553 7

tura de 150-160° C., aproximadamente y se mantiene así durante unas 3 horas, siendo expulsada el agua de reacción que se forma durante la esterificación, por el gas que hace de riego.

(C) El producto de esterificación así obtenido se enfría  
5 luego a 125° C., después de lo cual se introduce en la vasija de reacción un mol de anhídrido maleico. La mezcla resultante se calienta luego a una temperatura de unos 200° C. durante un periodo de unas 9 horas, con agitación.

El producto obtenido así es un poliéster insaturado resinoso viscoso que puede mezclarse con un monómero insaturado reactivo líquido, tal como monoestireno. Se prepara una composición resinosa polimerizable adecuada mezclando aproximadamente 15 % en peso del poliéster resinoso así preparado con 85 %, aproximadamente, en peso de monoestireno. La composición obtenida de este  
15 modo, cuando se cataliza con 0,5 % en peso de peróxido de benzoino en ausencia de cobre, tiene un tiempo de gel de 7 minutos 48 segundos a 90° C. Después de post-curado durante 16 horas a 80° C. y 4 horas a 135° C., el copolímero presenta un índice de dureza de 85 en la escala del Shore Durometer "D", a la temperatura ambiente (26° C).  
20

Se introduce una tira de alambre de cobre rectangular desnudo que mide 2,5 mm x 8 mm., en otra muestra de la composición monoestireno-poliéster catalizada indicada arriba, y se deja en reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente. Después de  
25 reposo durante 25 minutos a 90° C., una capa de la composición de resina adyacente a las superficies de cobre se ha convertido en un gel de color verde. Después de reposo durante 16 horas a 80° C., la resina tiene un color verde intenso y está inhibida de tal manera que no se polimeriza más allá de un estado de gel,  
30 no pudiendo determinarse un índice de dureza.

2 45537



Una tercera muestra de la composición de resina se mezcla con 0,004 % en peso de 1,10-fenantrolina. La mezcla se deja en reposo 24 horas a la temperatura ambiente con una tira análoga de cobre introducida en la misma. La resina gelifica en 10 minutos 20 segundos sin señales de producción de color verde.

Una cuarta muestra de la composición de resina se mezcla con 0,018 % de 1,10-fenantrolina, más 0,0215 % de naftenato de plomo. Se deja la mezcla en reposo 24 horas a la temperatura ambiente con una tira análoga de cobre introducida en la misma. El tiempo de gel del copolimerizado es 8 minutos 5 segundos sin señales de producción de color verde. Al cabo de 16 horas a 80° C., la resina resultante completamente endurecida y curada acusa el índice de 85 en un Shore Durometer "D". No se aprecian señales de coloración verde y la composición de resina sólida está firmemente adherida al cobre.

#### EJEMPLO II

Se agregan 10 gramos de dietoxitrioviniltrifeniltrisiloxano en cada uno de dos tubos de ensayo. El material se cataliza con 1 % en peso de perbenzoato de butilo terciario. Se ponen en forma de U dos piezas de tira de cobre rectangular cada una de 24,5 cm. de longitud y de un peso de 38 gramos. Una de las piezas se introduce en el siloxano catalizado en cada uno de los tubos, de manera que la mitad de la pieza formada quede expuesta al aire. Se agrega solamente a uno de los tubos de ensayo el siguiente desactivador del metal de esta invención: 0,02 % de 1,10-fenantrolina más 0,012 % de naftenato de cinc. El desactivador es completamente compatible con el siloxano. Al otro tubo no se añade desactivador. Al cabo de 16 horas a 135° C., la muestra que está en el tubo sin desactivador del metal está tan intensamente inhibida por el cobre que no se polimeriza y un calentamiento adicional a 150° C. no polimeriza el siloxano. El tubo que contiene

2 4553 7



el desactivador de cobre se ha polimerizado completamente y con rapidez dando un homopolímero denso, duro.

### EJEMPLO III

5 Se prepara una composición de resina estireno-maleato de aceite de ricino calentando aproximadamente 30 partes de aceite de ricino y 10 partes, aproximadamente, de anhídrido maleico, a una temperatura comprendida entre los límites de 100-140° C., aproximadamente durante 2 a 4 horas. Se mezclan aproximadamente 65 % en peso de este ester viscoso con 35 %, aproximadamente, en 10 peso, de moncestireno. Como esta composición, según se prepara, es completamente ácida en comparación con otras resinas, se pone de color verde al cabo de solo unos pocos minutos de contacto con cobre. Después de unas pocas horas de exposición, la composición resinosa está tan intensamente inhibida que no puede polimerizarse para dar un sólido. Sin embargo, otra muestra que contenía 15 desactivador de metal, en este caso 0,2 % de 1,10-fenantrolina más 0,04 % de naftenato de cinc, no se puso de color verde y se polimerizó dando un polímero duro, firmemente curado, en presencia del cobre.

20 Las composiciones de esta invención son particularmente aplicables como revestimientos para alambres, cintas, varillas, enrollamientos, bobinas y análogos de cobre, eléctricamente conductores. Las composiciones se polimerizan directamente con el cobre y se adhieren al mismo de una manera tenaz. La invención, 25 por consiguiente, evita la necesidad de envolver el cobre con tela o aplicar revestimientos de esmalte o barniz antes de aplicar la resina aislante, como era necesario hasta ahora.

Aunque la presente invención se ha descrito con relación a lo que en la actualidad se considera como el aspecto preferido 30 de la misma, se sobrentenderá que pueden hacerse ciertos cambios,



245537

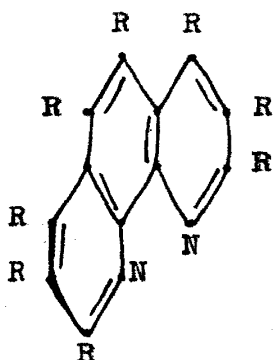
modificaciones, sustituciones y análogos sin apartarse de su verdadero alcance.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Diciembre de 1957, bajo el Núm. 704.018, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1º. - Un procedimiento de polimerizar composiciones insaturadas que tienen el grupo  $>C = C<$  en presencia de cobre, caracterizado porque se realiza la polimerización en presencia de una cantidad comprendida entre 0,002 % y 2 % en peso, calculada con relación al peso de la composición insaturada, de un compuesto que contiene nitrógeno heterocíclico de fórmula



donde cada R está escogido entre hidrógeno, halógeno, nitro, sulfo, hidroxilo, carbonilo, carboxilo y radicales hidrocarbo-



245537

nados alifáticos monovalentes.

5 2º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza, además, en presencia de una cantidad comprendida entre 0,001 % y 0,5 % en peso, calculado sobre el peso de la composición insaturada, de por lo menos una sal metálica de un ácido orgánico, por lo menos, seleccionado entre ácidos alifáticos saturados e insaturados, ácidos cíclicos y ácidos aromáticos.

10 3º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto heterocíclico es 1,10-fenantrolina.

15 4º. - Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la sal metálica se selecciona entre linolatos, resinatos, naftenatos y estearatos de metales seleccionados entre aluminio, calcio, cesio, cromo, cobalto, hierro, plomo, manganeso, níquel, estaño, titanio, vanadio, cinc y circonio.

20 5º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 4, caracterizado porque la sal metálica es naftenato de cobalto.

6º. - Un procedimiento de polimerizar composiciones insaturadas.

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

25 Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

P. A.

DG/.