



305266

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SOLUCIONES DE PREPOLÍMEROS DE UN FTALATO DE DIALILO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Conocida es la preparación de prepolímeros de un ftalato de dialilo, como el orto-ftalato de dialilo, que todavía son solubles en los disolventes orgánicos, como cetonas inferiores, ésteres, hidrocarburos halogenados o hidrocarburos aromáticos, mediante polimerización controlada del ftalato de dialilo en substancia, en presencia de catalizadores formadores de radicales libres, como peróxidos orgánicos; precipitándose el prepolímero originado, de su solución en el monómero no reaccionado, por adición de medios en los que el monómero es soluble y en cambio el prepolímero es insoluble. Tales proce-
- 5.
- 10.



30 5210

5. dimientos se han descrito, por ejemplo, en la patente norteamericana n° 3.030.341 y en la patente austriaca n° 225.424. De esta manera, sin embargo, sólo se llegaba a grados de conversión de ftalato de dialilo en prepolímero de 25 a 30% en peso; con grados mayores de conversión, aparecía ya formación de gel y el polímero se volvía insoluble en los disolventes orgánicos.

10. Para lograr grados de conversión más elevados se propuso en la patente alemana n° 1.067.216 emplear como reguladores de la longitud de cadena alcoholes bencílicos sustituidos. La misma finalidad persigue el procedimiento descrito en la patente suiza n° 363.807, en el que se emplea como catalizador de polimerización peróxido de hidrógeno, que al mismo tiempo actúa de regulador de la longitud de cadena. Los
15. grados de conversión más elevados que aquí se conseguían eran de algo más del 50% en peso, aunque hacían falta grandes cantidades de catalizador y de regulador, como por ejemplo más de 6% en peso de peróxido de benzoílo y más del 30% en peso de regulador, en relación a la cantidad de monómero.

20. El empleo técnico del prepolímero obtenido por este procedimiento conocido, en muchos casos, como por ejemplo en la fabricación de laminados, se efectúa con ventaja en forma de soluciones en disolventes orgánicos que además contienen todavía proporciones de monómeros. Sin embargo, la
25. preparación de estas soluciones listas para el empleo técnico resultaba cara, porque hasta ahora no se había logrado llegar directamente a dichas soluciones por prepolimerización de ftalato de dialilo en un disolvente orgánico. Había que recu-



30 5200

rrir siempre al oneroso rodeo de aislar primeramente el prepolímero, por ejemplo precipitándolo de la mezcla reaccional, y luego disolverlo en el disolvente orgánico, en ocasiones junto con la cantidad deseada de monómero.

5. Ahora se ha descubierto, con extraordinaria sorpresa, que por vía barata puede llegarse directamente a soluciones, listas para el uso técnico, de prepolímeros de un ftalato de dialilo, si se efectúa la polimerización en presencia de una cetona líquida, como la acetona o la metiletilcetona, como disolvente y de un catalizador que forma radicales libres, como el peróxido de hidrógeno, al mismo tiempo que se cuida, mediante la adición de cantidades pequeñas de ácidos fuertes, de que la solución de polimerización permanezca siempre ligeramente ácida, es decir, que su pH sea de 2 a 5.
10. El nuevo procedimiento aporta la ventaja adicional de que el ftalato de dialilo se puede prepolimerizar hasta grados de conversión considerablemente más altos que con los procedimientos conocidos. Resulta extraordinariamente sorprendente que se pueda polimerizar, sobre todo con buen rendimiento, el ftalato de dialilo en un disolvente; pues con el procedimiento descrito en la patente norteamericana n.º 3.030.341 sólo podían lograrse, con tiempos de polimerización de más de 10 horas, tanto en substancia como en presencia de pequeñas cantidades de alcoholes alifáticos inferiores y con temperaturas de reacción superiores a 100°C, grados de conversión de 25 a 30%, con peróxido de hidrógeno como catalizador de polimerización; y en los grados de conversión superiores al 30-35% se presentaba ya, por este método conocido, for-
- 15.
- 20.
- 25.



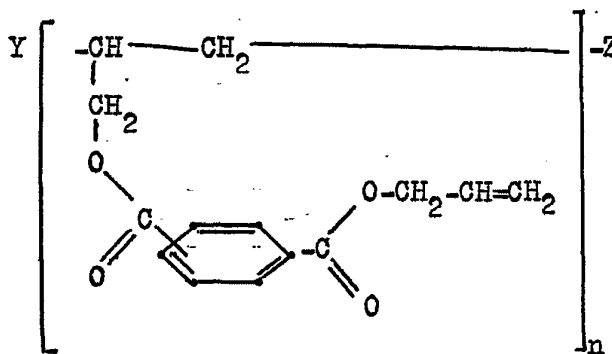
30 5266

mación de gel.

5. Todavía es más sorprendente, por lo tanto, que con el método de este invento, en el que la polimerización se efectúa en una cetona como disolvente y a temperaturas de reacción sólo poco superiores, por ejemplo, a 60° C, puedan obtenerse, con un tiempo de reacción más o menos igual, grados de conversión de más del 60%.

10. Los prepolímeros de ftalato de dialilo obtenidos por el nuevo procedimiento se distinguen de los prepolímeros obtenidos según los procedimientos conocidos por pesos moleculares medios más pequeños (alrededor de 1000). Se supone que cierta pequeña porción de la cetona se incorpora a los prepolímeros y que éstos son, por consiguiente, lo que se llama "telomerizados", de la fórmula

15.



20.

donde

25. Y y Z significan los átomos y grupos atómicos que se originan como telógeno por disociación de la cetona (Z es por lo general un átomo de hidrógeno e Y el radical de la molécula cetónica) y

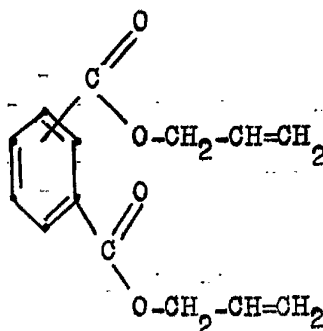


133

n significa un número entero pequeño, generalmente por valor de 2 a 50.

Los prepolimerizados o telomerizados obtenidos según el procedimiento de este invento pueden utilizarse para los mismos campos de aplicación práctica que los prepolimerizados conocidos del ftalato de dialilo. Las soluciones de los prepolímeros en cetona líquida, como por ejemplo acetona, que se obtienen en el procedimiento de este invento después de interrumpirse la polimerización poseen además la importante ventaja de que son de viscosidad muy baja y muy estables y de que pueden emplearse directamente para la elaboración de masas de moldeo y laminados, sin que sea necesario un aislamiento preliminar del prepolímero como en los procedimientos conocidos hasta ahora.

Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para preparar soluciones que contienen, disueltos en una cetona líquida a temperatura ambiente, prepolímeros de un ftalato de dialilo de la fórmula



o coprepolimerizados de esos ftalatos de dialilo con otros monómeros copolimerizables, junto con monómeros a veces no reac-



30 57

cionados.

- El procedimiento de este invento se caracteriza por hacerse reaccionar en caliente la solución de un ftalato de dialilo solo, o de un ftalato de dialilo y de otro monómero copolimerizable, en una cetona líquida a temperatura ambiente, preferentemente una cetona alifática inferior, en presencia de un catalizador que forma radicales libres, como de preferencia el peróxido de hidrógeno, así como de una pequeña cantidad de un ácido fuerte, y ello de preferencia hasta tanto que por lo menos el 60% en peso, y más ventajosamente por lo menos el 90% en peso, del monómero existente al principio en la solución reaccional se haya convertido en prepolímero.
- 5.
- 10.

- En concepto de ftalato de dialilo entran en consideración el isoftalato, el tereftalato y particularmente el orto-ftalato de dialilo.
- 15.

La cetona líquida a temperatura ambiente sirve al mismo tiempo de regulador y de disolvente para la reacción.

- Pueden emplearse cetonas aromáticas, como la acetofenona; cetonas cicloalifáticas, como la ciclopentanona, la ciclohexanona y las metilciclohexanonas; y en particular cetonas alifáticas inferiores, como la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona, la diisopropilcetona, la metilisobutilcetona y la diisobutilcetona. En ocasiones puede reemplazarse una parte de la cetona por un disolvente orgánico inerte.
- 20.

- En concepto de catalizadores de polimerización se emplean los catalizadores corrientes que forman radicales libres; cabe citar los derivados de hidrazina, por ejemplo el clorhidrato de hidrazina; los compuestos azoicos alifáticos,
- 25.



- como el alfa, alfa'-azoisobutirodinitrilo; y los peróxidos o persales orgánicos, como por ejemplo el ácido peracético, el peróxido de acetilo, el peróxido de cloroacetilo, el peróxido de tricloroacetilo, el peróxido de benzoílo, el peróxido de clorobenzoílo, el peróxido de benzoilacetilo, el peróxido de propionilo, el peróxido de fluorocloropropionilo, el peróxido de laurilo, el hidroperóxido de cumol, el hidroperóxido de butilo terciario, el peróxido de dibutilo terciario, el peróxido de diamilo terciario y el hidroperóxido de para-metano;
5. se emplea con preferencia el peróxido de hidrógeno.
- 10.

Se utiliza con ventaja alrededor de 0,05 a 10% en peso de catalizador en relación al peso total del monómero o de los monómeros, y la cantidad total de catalizador se agrega al principio o bien, en porciones, durante el curso de la prepolimerización.

15.

- La reacción debe efectuarse en medio débilmente ácido, de conveniencia en la gama de pH de 2 a 4. Con tal fin se agrega una pequeña cantidad, preferentemente 0,05 a 5% en peso en relación al peso total del monómero o de los monómeros, de un ácido fuerte, como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido bencensulfónico o, en particular, ácido p-toluensulfónico.
- 20.

- La reacción se efectúa a temperatura elevada, de preferencia en el intervalo de temperatura de 50 a 150° C.
25. Se actúa con presiones tales que los componentes de la reacción permanezcan en fase líquida. El procedimiento puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua,

Como otros monómeros que en ocasiones se prepo-

24 OCT 1966



30 5200

- limerizan junto con el ftalato de dialilo, entran en consideración los que contienen una ligadura doble de carbono-carbono, en particular un grupo $H_2C = C$; cabe citar las olefinas polimerizables, como por ejemplo el buteno, el isobutileno, el amileno, el hexileno y el butadieno; las olefinas halogenadas, como el fluoruro de vinilo, el fluoropreno, el fluoruro de vinilideno, el difluoroetileno, el trifluoroetileno, el tetrafluoroetileno, el difluoromonocloroetileno, el dicloromonofluoroetileno, el trifluorocloroetileno, el difluorodichloroetileno, el perfluoropropeno y el perfluorobuteno; el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el tricloroetileno, el cloropreno, el tetracloroetileno y el percloropropeno; los éteres vinílicos, como el éter vinilmetílico, el éter viniletílico y el éter vinilfenílico; los compuestos vinil-arílicos, como el estireno, el alfa-metilestireno y otros estirenos substituidos; asimismo, los compuestos de la serie del ácido acrílico, como los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico y alcoholes o fenoles, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de metilo, nitrilo de ácido acrílico, nitrilo de ácido metacrílico, amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico; derivados análogos del ácido alfa-fluoroacrílico, del ácido alfa-cloroacrílico, del ácido crotonico, del ácido maleico o del ácido fumárico; y compuestos alílicos distintos de los ftalatos de dialilo, como ^{por} ejemplo el succinato de dialilo, el cianurato de trialilo y el acetato de cloroalilo.

Como es lógico, pueden prepararse también copolímeros ternarios, cuaternarios, etc., mediante prepolimeri-



30 5266

zación de ftalatos de dialilo con otros dos o más monómeros distintos. Asimismo pueden prepararse coprepolímeros mediante prepolimerización de diversos ftalatos de dialilo.

5. Las soluciones de prepolímeros obtenidas de acuerdo con este invento pueden utilizarse para los más diversos fines tal cual están.

10. Sirven muy particularmente para preparar masas de moldeo y laminados, en cuyo caso se añaden, de manera conocida, endurecedores de peróxido, materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, pigmentos, colorantes, estabilizadores y en ocasiones otros monómeros y/o prepolímeros.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. La viscosidad se ha medido a 20°.

15. EJEMPLO 1

20. Agitando y en reflujo a una temperatura interna de 81° se calentó en ebullición durante 9 horas una mezcla de 1127 g de o-ftalato de dialilo, 984,5 g de metiletilcetona 3,7 g de ácido p-toluensulfónico y 16,6 g de peróxido de hidrógeno (al 65%). Al cabo de 2, 4, 6 y 8 horas se agregaron todavía 2 g de peróxido de hidrógeno (al 65%) cada vez. Luego se enfrió la mezcla reaccional. Se obtuvieron 2143 g de una solución de color amarillo. En esta solución puede observarse un precipitado después de añadir 0,9 cc de metanol a 3 g de la mezcla reaccional. La viscosidad de la solución era de 90 centipoises. Se evaporó en vacío una muestra de es-

25.



- ta solución y quedó una substancia sólida, flexible y algo pegajosa. La solución obtenida no contiene ya más que un poco de ftalato de dialilo sin polimerizar y puede utilizarse tal cual es para la preparación de laminados o polvos de moldeo.
5. Si se quiere, puede neutralizarse antes del uso la solución acetónica obtenida, sacudiéndola con PaCO_3 precipitado y filtrándola luego.

E J E M P L O 2

- Agitando y en reflujo a temperatura interna de
10. 68° se calentó en ebullición durante 13 horas una mezcla de 980 g de o-ftalato de dialilo, 856 g de acetona, 3,2 g de ácido p-toluensulfónico y 9,6 g de peróxido de hidrógeno (al 65%). Al cabo de 2, 4, 6 y 10 horas se agregaron todavía 8 g de peróxido de hidrógeno (al 65%) cada vez. Luego se enfrió la mezcla reaccional.
15. Se obtuvieron 1764 g de una solución de color amarillo. En esta solución se observó un precipitado después de agregar 0,9 cc de metanol a 3 g de la mezcla reaccional. La viscosidad de la solución obtenida era de 34 centipoises. Evaporando en vacío una muestra se obtuvo una substancia sólida, elástica y pegajosa.
20. La solución puede utilizarse tal cual para la preparación de laminados o polvos de moldeo.



E J E M P L O 3

Agitando y en reflujo a temperatura interna de 67° se calentó en ebullición durante 12 horas una mezcla de 220,5 g de o-ftalato de dialilo, 24,5 g de éster metílico de ácido metacrílico (estabilizado con hidroquinona), 214 g de acetona, 5. 0,8 g de ácido p-toluensulfónico y 2,4 g de peróxido de hidrógeno (al 65 %). Al cabo de 2, 4, 6, 8 y 10 horas se agregó todavía 1 g de peróxido de hidrógeno (al 65%) cada vez. Después de interrumpir la reacción mediante enfriamiento, se obtuvieron 10. 398 g de una solución de color amarillo y 45 centipoises de viscosidad. En esta solución se observó un precipitado después de agregar 1,2 cc de metanol a 3 g de la mezcla reaccional. La solución puede utilizarse tal cual para preparar laminados y polvos de moldeo.

15. E J E M P L O 4

Agitando y en reflujo a temperatura interna de 65° aproximadamente se calentó en ebullición durante 15 horas una mezcla de 245 g de ftalato de dialilo, 214 g de acetona, 0,7 g de ácido perclórico (al 70%) y 4,8 g de peróxido de hidrógeno (al 65%). Al cabo de 2, 4, 6, 8 y 10 horas se agregó 20. todavía 1 g de peróxido de hidrógeno (al 65%) cada vez. Luego se enfrió la mezcla reaccional. Se obtuvieron 480 g de una solución de color amarillito. En esta solución pudo observarse un precipitado después de agregar 0,9 cc de metanol a 3 g 25. de la mezcla reaccional. La viscosidad de la solución era de



30

5. 20 centipoises. Evaporando la solución a 70° y en vacío se obtiene una resina pegajosa, prácticamente sólida. La solución obtenida puede utilizarse tal cual para la preparación de laminados; si es preciso se la puede neutralizar con carbonato sódico antes del uso.

EJEMPLO 5

10. Agitando y en reflujo a temperatura interna de 65° se calentó en ebullición durante 5 horas una mezcla de 1078 g de isoftalato de dialilo, 942 g de acetona, 3,59 g de ácido p-toluensulfónico y 21 g de peróxido de hidrógeno (al 65%). Al cabo de 4 horas se agregaron todavía 4 g de peróxido de hidrógeno (al 65 %). Después del enfriamiento se obtuvieron 2010 g de una solución amarilla, límpida y poco viscosa. En esta solución se observó un precipitado cuando se añadió 1,0 cc de
15. metanol a 3 g de la mezcla reaccional. La viscosidad era de 15 centipoises. Esta solución no es ilimitadamente estable. Al cabo de una semana, la viscosidad había subido a 27 centipoises. La solución puede utilizarse tal cual para preparar laminados.

20. EJEMPLO 6

Agitando, se calentó a 100°, durante 2 horas, una mezcla de 245 g de ftalato de dialilo, 214 g de di-is-butil-cetona, 0,8 g de ácido p-toluensulfónico y 3,6 g de peróxido



- de hidrógeno (al 65%). Al cabo de una hora se añadió todavía 1 g de peróxido de hidrógeno (al 65%). Con el enfriamiento se obtuvo una solución viscosa, límpida y ligeramente amarillenta. En esta solución se observó un precipitado cuando se añadieron 0,8 cc de metanol a 3 g de la mezcla reaccional. El prepolímero puede precipitarse de esta solución por medio de metanol. La solución puede utilizarse también tal cual para la preparación de laminados.
- 5.

E J E M P L O 7

10. Agitando, se calentó a 65°, durante 15 horas, una mezcla de 245 g de ftalato de dialilo, 214 g de ciclohexanona, 0,8 g de ácido p-toluensulfónico y 4,8 g de peróxido de hidrógeno (al 65%). Al cabo de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 horas se añadió 1 g de peróxido de hidrógeno (al 65%) cada vez. Después del enfriamiento, se obtuvo un líquido amarillo y viscoso, que contenía un poco de agua. Evaporando la solución, se obtuvo una resina sólida con un rendimiento de 120% (en relación al ftalato de dialilo utilizado), de lo que se desprende que en la polimerización quedó incorporada cierta cantidad de ciclohexanona. También este producto puede emplearse para la preparación de laminados.
- 15.
- 20.



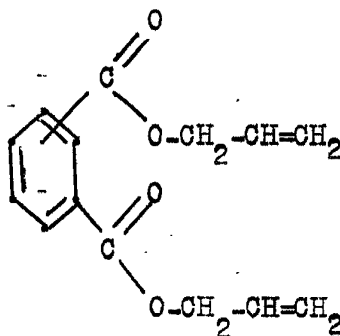
32 5226

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 13136/63 del 25.10.63 y 10729/64 del 17.8.64, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para preparar soluciones de prepolímeros de un ftalato de dialilo que contienen, disueltos en una cetona líquida a temperatura ambiente, prepolimerizados de un ftalato de dialilo de la fórmula

10.



15.

o coprepolimerizados de tales ftalatos de dialilo con otros monómeros copolimerizables, junto con monómeros en ocasiones no reaccionados, las cuales sirven directamente, o sea sin aislamiento preliminar del prepolímero, para la preparación de masas de moldeo y laminados, que se caracteriza por hacer-

20.



30 5266

- se reaccionar en caliente la solución de un ftalato de dialilo solo, o de un ftalato de dialilo y de otro monómero copolimerizable, en una cetona líquida a temperatura ambiente, en presencia de un catalizador formador de radicales libres y de una pequeña cantidad de un ácido fuerte como acelerador de la reacción.
- 5.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por emplearse como disolvente una cetona alifática inferior.
- 10.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que se caracteriza por emplearse como disolvente acetona o metiletiletetona.
- 15.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse en concepto de ftalato de dialilo el orto-ftalato de dialilo.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por emplearse como catalizador peróxido de hidrógeno.
- 20.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por emplearse como acelerador de la reacción ácido p-toluensulfónico.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por el hecho de que el ácido fuerte empleado como acelerador de la reacción se utiliza en cantidad



30 5266

de 0,05 a 5% en peso en relación al peso total del monómero o de los monómeros.

5. 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por efectuarse la prepolimerización en el intervalo de temperatura de 50 a 150°C.

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por hacerse reaccionar hasta tanto que por lo menos el 60% en peso del monómero presente al principio en la solución reaccional esté convertido en prepolímero.

10. 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, que se caracteriza por hacerse reaccionar hasta que a lo menos el 90% en peso del monómero presente al principio en la solución reaccional se haya convertido en prepolímero.

15. 11. Procedimiento para preparar soluciones de prepolímeros de un ftalato de dialilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Octubre de 1964

p. a.

JAIME ISERN

D. P.