



PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case No. MD/PV.17144/17492.

305906

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la estabilización de monó-  
meros acrílicos".

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a monómeros estabiliza-  
dos y, más especialmente a monómeros acrílicos y meta-  
crílicos.

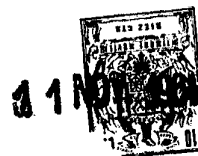
Es sabido que determinados fenoles substituidos  
5. son útiles como "antioxidantes", por ejemplo para esta-



- bilizar caucho, gasolina, productos comestibles y aceites, contra los deterioros debidos a reacciones de oxidación. Se conoce también el empleo de la hidroquinona y el 4-metoxifenol (éter monometílico de la hidroquinona) como inhibidores de la polimerización en almacenamiento o transporte de ésteres acrílicos y metacrílicos. El empleo de la hidroquinona y del 4-metoxifenol se describe, por ejemplo, en "Esteres Acrílicos Monómeros" por E.H. Riddle (Reinhold, Nueva York, 1954). Sin embargo, no todos los compuestos eficaces como antioxidantes, lo son para evitar la plimerización de monómeros durante su transporte o almacenamiento.

- Se ha comprobado que se proporciona una estabilidad excepcionalmente mejorada para el almacenamiento de los ésteres acrílicos y metacrílicos, mediante la adición de una pequeña proporción de un 4-alcoxifenol que contenga menos de 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi y lleve como substituyente en una de las posiciones 2 y 6, o en ambas, un grupo alkilo secundario o terciario, que contenga como mínimo 4 átomos de carbono. Estos estabilizadores tienen la ventaja adicional de que cuando se usan en proporciones que den lugar a una estabilidad adecuada en almacenamiento, no precisan eliminarse antes de usar el monómero en una reacción de polimerización deseada. Así, el monómero estabilizado puede usarse en reacciones de polimerización iniciadas por una gran variedad de catalizadores de polimerización, sin necesidad de un procedimiento previo de eliminación del estabilizador por medios tales como un lavado o destilación del monómero.

3359063 -



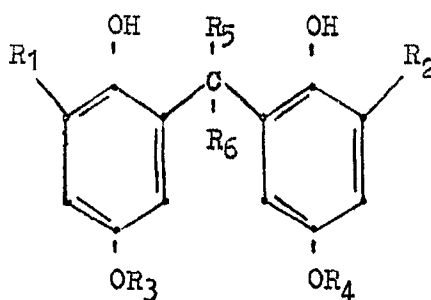
- Así, de acuerdo con este invento, se proporciona una composición perfeccionada de monómeros estabilizados, que comprende un éster acrílico o metacrílico junto con una pequeña proporción de un 4-alcoxifenol que contenga menos de 4 átomos de carbono en el grupo 4-alcoxi y lleve como sustituyente en una de las posiciones 2 y 6 o en ambas, un grupo alquilo secundario o terciario que contenga, al menos, 4 átomos de carbono.
- 5.
10. De acuerdo con otro aspecto de este invento, se proporciona un procedimiento para la polimerización de un éster acrílico o metacrílico, en presencia de una pequeña proporción de un 4-alcoxifenol que contenga menos de 4 átomos de carbono en el grupo 4-alcoxi y lleve como sustituyente en una de las posiciones 2 y 6, o en ambas, un grupo alquilo secundario o terciario que contenga por lo menos 4 átomos de carbono.
- 15.
20. El sustituyente alquilo en una o en ambas de las posiciones 2 y 6, puede contener adecuadamente, por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono.
25. Se prefiere que el sustituyente alquilo en una de las posiciones 2 y 6, o en ambas, sea un grupo alquilo terciario; se prefiere especialmente el grupo butilo terciario. Pueden usarse también otros sustituyentes por ejemplo, el grupo butilo secundario.
30. Los 4-alcoxifenol preferidos, son 4-metoxifenoles. Los 4-metoxifenoles adecuados, incluyen 2-butil-terciario-4-metoxifenol, 2,6-butil-diterciario-4-metoxifenol y 2-butil-secundario-4-metoxifenol.
30. Se obtiene una estabilidad sorprendentemente

305906 - 4 -



- mejorada, cuando el estabilizador es un 4-alcoxifenol que lleva un sustituyente alkil-terciario en la posición 2 y un sustituyente 2-hidroxi-3-alkil-terciario-5-alcoxifenilmetil en la posición 6, o sea cuando el
5. estabilizador es un 2,2'-dihidroxi-3,3'-alkil-diterciario-5,5'-dialcoxi-difenilmetano.

Constituyen 2,2'-dihidroxi-3,3'-alkil-diterciario-5,5'-dialcoxidifenilmetanos adecuados los representados por la fórmula



10. en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alkilo-terciario que pueden ser iguales o distintos;  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alcoxi o grupos alcoxi-sustituidos y pueden ser iguales o distintos y  $R_5$  y  $R_6$  son átomos de hidrógeno o grupos alkilo, y pueden ser iguales o distintos.
15. Se prefiere especialmente utilizar 2,2'-dihidroxi-3,3'-butil-diterciario-5,5'-dimetoxi-difenilmetano, que puede considerarse como dos moléculas de 2-butilditerciario-4-metoxi-fenol enlazadas entre sí, en sus posiciones 6, por un grupo metileno.
20. La proporción del estabilizador a emplear, puede ser por ejemplo del orden de 0,25 a 100 partes en



- peso, por millón de partes en peso del monómero. Sin embargo, proporciones inferiores a las citadas, pueden proporcionar una mejora útil en la estabilidad, en algunos casos. Pueden utilizarse proporciones superiores a las indicadas, cuando se precise una estabilidad extremadamente elevada en almacenamiento, pero estas proporciones más elevadas pueden interferir en cierto grado la ulterior reacción de polimerización. En general se prefiere emplear de 0,5 a 5 partes en peso de estabilizador, por millón de partes en peso del monómero.
- 5.
- 10.

- Los 4-alcoxifenoles substituidos, tal como se definen en este caso, son especialmente ventajosos cuando el monómero es el metacrilato de metilo, pero pueden usarse también en la estabilización de otros acrilatos o metacrilatos alifáticos o alcoxialifáticos.
- 15.

- En procedimientos para la polimerización de monómeros en presencia de una proporción reducida de un estabilizador tal como se define en este caso, pueden usarse una gran variedad de catalizadores de polimerización, incluyendo peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, (por ejemplo peróxidos de benzoilo), peróxido de laurilo, hidroperóxidos de butilo-terciario, azo-catalizadores en los que las valencias del grupo azo se acoplan a átomos de carbono diferentes, no-aromáticos, con preferencia terciarios (por ejemplo  $\alpha, \alpha$ -azo-di-isobutironitrilo) y los fosfatos y peróxidos solubles en agua (por ejemplo persulfato amónico, persulfato potásico y peróxido de hidrógeno).
- 20.
- 25.

30. Los catalizadores solubles en el monómero, se



3059061

utilizan en la polimerización en masa y en los procesos de polimerización granular; los catalizadores solubles en agua, se emplean en procedimientos de polimerización de emulsiones acuosas.

5. Este invento se aclara, sin limitarse, por los Ejemplos siguientes en los que las partes son ponderales.

EJEMPLO 1 - Se destiló metacrilato de metilo, y se añadió una parte de 2,6-butilditerciario

10. -4-metoxifenol como estabilizador a un millón de partes del monómero recién destilado. Muestras del monómero estabilizado se almacenaron a 45°C en tubos de vidrio cerrado, dejándose un espacio de aire en el tubo cerrado. La estabilidad en almacenamiento, medida en relación con el tiempo transcurrido antes de la presencia de un aumento acusado en la viscosidad de la muestra, que indicaba la iniciación de la polimerización, fué de entre 6 y 9 semanas.

20. Por vía de comparación, se añadió una parte de hidroquinona a un millón de partes de otra porción del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 45°C fué de 10 días.

25. También por vía de comparación, se añadió una parte de 4-metoxifenol a un millón de partes de otra porción del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 45°C, fué de 14 días.

EJEMPLO 2 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que las muestras se almacenaron a 35°C.

30. Se añadió una parte de 2,6-butilditerciario-4-



1964

- 7 -

305906

metoxifenol a un millón de partes de una porción del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 35°C. fué de 15 semanas.

5. Por vía de comparación, se añadió una parte de hidroquinona a un millón de partes de otra porción del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 35°C, fué de 4 semanas.

10. También por vía de comparación, se añadió una parte de 4-metoxifenol a un millón de partes de otra porción del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 35°C, fué de 6 semanas.

- EJEMPLO 3 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se añadieron cinco partes de 2,6-butil-diterciario-4-metoxifenol a un millón de partes del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 45°C fué de 20 semanas.

20. Como comparación, se agregaron cinco partes de hidroquinona a un millón de partes de otra porción del metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 45°C, fué de 3 semanas. También como comparación, se añadieron cinco partes de 4-metoxifenol a un millón de partes de otra porción de metacrilato de metilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 45°C fué de entre 6 y 8 semanas.

25. EJEMPLO 4 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se añadió una parte de 2,2'-dihidroxi-3,3'-butil-diterciario-5,5'-dimetoxi-difenilmetano a un millón de partes del metacrilato de metilo destilado, en ausencia de cualquier otro estabilizador añadido. La
30. estabilidad en almacenamiento a 45°C, fué de entre 90

11 NOV.



305906

y 100 días.

5. EJEMPLO 5 - Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se añadieron cinco partes de 2-butyl-secundario-4-metoxifenol a un millón de partes del metacrilato de metilo destilado, en ausencia de cualquier otro estabilizador añadido. La estabilidad en almacenamiento a 45°C, fué de 24 semanas.
10. EJEMPLO 6 - Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se añadió una parte de 2-butyl-terciario-4-metoxifenol a un millón de partes del metacrilato de metilo destilado, en ausencia de cualquier otro estabilizador añadido. La estabilidad en almacenamiento a 45°C, fué de entre 100 y 120 días.
15. EJEMPLO 7 - Se destiló metacrilato de n-butilo, y se añadió, como estabilizador, una parte de 2,6-butyl-diterciario-4-metoxifenol, a un millón de partes del monómero destilado.
20. La estabilidad en almacenamiento a 45°C, medida como se describe en el Ejemplo 1, fué de entre 120 y 135 días.
- Como comparación, se añadió una parte de hidroquinona a un millón de partes de otra porción del metacrilato de n-butilo destilado. La estabilidad en almacenamiento, a 45°C fué de 7 días.
25. También como comparación se añadió una parte de 4-metoxifenol a un millón de partes de otra porción del metacrilato de n-butilo destilado. La estabilidad en almacenamiento a 45°C, fué de 40 días.
30. EJEMPLO 8 - Se destiló acrilato de etilo, y como estabilizador se añadió una parte de 2,6-butyl-

305906



diterciario-4-metoxifenol, a un millón de partes del monómero destilado. La estabilidad en almacenamiento, medida a 80°C, fué de 12 horas.

5. Por comparación, la estabilidad en almacenamiento del monómero no-estabilizado, medida a 80°C, fué de 4 horas.

EJEMPLO 9 - Se destiló acrilato de n-butilo, y como estabilizador se añadió una parte de 2,6-butil-diterciario-4-metoxifenol, a un millón de partes del monómero destilado. La estabilidad en almacenamiento, medida a 100°C, fué de 75 minutos.

10. Por vía de comparación, la estabilidad en almacenamiento del monómero no-estabilizado, medida a 100°C, fué de 30 minutos.

15. EJEMPLO 10 - Los efectos de estabilizadores en un procedimiento para la polimerización de metacrilato de metilo, se valoraron como sigue:

20. Una masa para fundición, que contenía 5 partes en peso de polímero de metacrilato de metilo disueltas en 100 partes en peso de metacrilato de metilo monómero, se polimerizó en una cubeta de vidrio para proporcionar una lámina de 3,18 mm de espesor utilizándose peróxido de benzoilo (0,1% en peso de la masa) como iniciador de la polimerización. La temperatura inicial
25. de la masa era de 60°C. El tiempo necesario para que en las condiciones normales la temperatura del contenido de la cubeta llegará al máximo, se tomó como medida del ritmo de la polimerización. Cuando el metacrilato de metilo monómero, contenía 5 partes en peso
30. de 2,6-butil-diterciario-4-metoxifenol por millón de



partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó después de 268 minutos.

5. Por comparación, cuando el monómero de metacrilato de metilo contenía 5 partes en peso de hidroquinona por millón de partes en peso del monómero, la temperatura máxima se alcanzó solamente después de 337 minutos.

10. También como comparación, cuando el monómero de metacrilato de metilo no contenía estabilizador añadido, la temperatura máxima se alcanzó después de 246 minutos.

15. EJEMPLO 11 - Como se describe en el Ejemplo 10, excepto que las planchas resultantes tenían 9,53 mm de espesor y la temperatura inicial era de 36 °C, se polimerizaron masas para fundición.

20. Cuando el monómero de metacrilato de metilo contenía 5 partes en peso de 2,6-butil-diterciario-4-metoxifenol, por millón de partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó después de 26 horas.

25. Por vía de comparación, cuando el monómero de metacrilato de metilo contenía 5 partes en peso de hidroquinona por millón de partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó solamente al cabo de 49 horas.

30. También por comparación, cuando el monómero de metacrilato de metilo no contenía estabilizador añadido, la temperatura máxima se alcanzó después de 23 horas.

30. EJEMPLO 12 - Se polimerizaron masas para la fundición, como se describe en el ejemplo 10, excepto



305906

que las planchas resultantes tenían 6,36 mm de espesor, y la temperatura inicial era de 49°C.

5. Cuando el monómero de metacrilato de metilo contenía 5 partes en peso de 2,2'-dihidroxi-3,3'-butil-diterciario-5,5'-dimetoxi-difenilmetano, por millón de partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó después de 10 horas.

10. Por vía de comparación, cuando el monómero de metacrilato de metilo contenía 5 partes en peso de hidroquinona, por millón de partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó solamente al cabo de 14 horas.

15. También por vía de comparación, cuando el metacrilato de metilo monómero no contenía estabilizador añadido, la temperatura máxima se alcanzó al cabo de 10 horas.

EJEMPLO 13 - Se polimerizaron masas para fundición, como se describe en el Ejemplo 10 excepto que la temperatura inicial era de 54°C y que se utilizó como iniciador de polimerización  $\alpha, \alpha$ -azo-diisobutironitrilo (0,1% en peso de la masa).

20. Cuando el metacrilato de metilo monómero contenía 5 partes en peso de 2,6-butilditerciario-4-metoxifenol por millón de partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó después de 292 minutos.

25. Por vía de comparación, cuando el monómero contenía 5 partes en peso de hidroquinona, por millón de partes en peso de monómero, la temperatura máxima se alcanzó después de 335 minutos.

30.



305906

También por vía de comparación, cuando el monómero no contenía estabilizador añadido, la temperatura máxima se alcanzó al cabo de 278 minutos.

NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento se refiere a unas Solicitudes de Patentes, presentadas en Inglaterra con fecha 12 de noviembre de 1963, nº 44620/63 y 29 de abril de 1964 nº 17786/64; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE MONOMEROS ACRILICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
  - 1ª.- "Procedimiento para la estabilización de monómeros acrílicos", especialmente un éster acrílico o metacrílico, caracterizado porque comprende adicionar al éster acrílico o metacrílico, una pequeña proporción de un 4-alcoxifenol que contiene menos de 4 átomos de carbono en el grupo 4-alcoxi y lleva como substituyente en una de las posiciones 2 y 6 o en ambas, un grupo alkilo-secundario o terciario que contenga, por lo menos, 4 átomos de carbono.
  - 2ª.- Procedimiento para la estabilización de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

305906



monómeros acrílicos, especialmente un éster acrílico o metacrílico, caracterizado porque comprende la polimerización del éster acrílico o metacrílico con una pequeña proporción de un 4-alcoxifenol como estabilizador que contiene menos de 4 átomos de carbono en el grupo 4-alcoxi y lleva como sustituyente en una de las posiciones 2 y 6 o en ambas, un grupo alquilo-secundario o terciario que contenga, por lo menos, 4 átomos de carbono.

5. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2, en la que el 4-alcoxifenol es un 4-metoxifenol.
- 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1 a 3, en la que el grupo alquilo en una o ambas posiciones 2 y 6, es un grupo alquilo-terciario.
10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 4 en la que el grupo alquilo es un grupo butilo-terciario.
- 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el 4-alcoxifenol es 2-butil-terciario-4-metoxifenol.
15. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el 4-alcoxifenol es 2,6-butil-diterciario-4-metoxifenol.
- 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1 a 4, en la que el 4-alcoxifenol es un 2,2'-dihidroxi-3,3'-alkil-diterciario-5,5'-dialcoxidifenilmetano.
20. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, 5 y 6, en la que el 4-alcoxifenol es 2,2'-dihidroxi-3,3'-butil-diterciario-5,5'-dimetoxi-difenilmetano.
25. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1
- 30.

305906



a 3, en la que el 4-alcoxifenol es 2-butyl-secundario-4-metoxifenol.

5. 11a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la proporción de 4-alcoxifenol es de 0,25 a 100 partes en peso por millón de partes del éster acrílico o metacrílico.

10. 12a.- Procedimiento según reivindicación 11, en la que la proporción de 4-alcoxifenol es de 0,5 a 5 partes en peso por millón de partes en peso del éster acrílico o metacrílico.

13a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el éster es metacrílico de metilo.

15. 14a.- Procedimiento para la estabilización de monómeros acrílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

11 NOV. 1964

20.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

