



324510

Nº 324.510

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

WALLACE & TIERNAN G.m.b.H.

entidad alemana, domiciliada en Wasserburg
bei Günzburg-Donau, Alemania, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE
COMPUESTOS ORGANICOS NO SATURADOS"

=====

Inventor: Dr. Elemer Faltusz

Prioridad: Solicitud de patente alemana
W 38 990 IVd/39c de 15.4.1965



324510

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido que los compuestos olefínicos no saturados pueden ser polimerizados con ayuda de distintos catalizadores o iniciadores. Como tales son utilizados desde hace

5. largo tiempo, por ejemplo, diacilperóxidos aromáticos y alifáticos, diversos peresteres de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, alquil y aralquilhidroperóxidos, dialquil y diaralquilperóxidos, peróxidos cetónicos y diversos azo-compuestos. Del grupo de los diacilperóxidos son fabricados a escala industrial y utilizados, por ejemplo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de acetilo, de propionilo, de decanoilo y de lauroilo. Sin embargo, estos diacilperóxidos presentan numerosos inconvenientes; el peróxido de benzoilo, por motivos de seguridad, solo puede ponerse al comercio con
10. 25 % de agua o con 50 % de plastificante en forma de pasta. Prescindiendo de que en muchos casos pueden llegar al polimerizado final, junto con el catalizador, cantidades perjudiciales de plastificante, a menudo ofrece grandes dificultades la exacta dosificación y la incorporación homogénea
15. de peróxidos catalizadores en forma de sólido o de pasta en los compuestos a polimerizar. La utilización de peróxido de benzoilo para el endurecimiento de masas de resina polies-
ter no saturadas conduce además a productos que presentan
20. tendencia a volverse amarillos con la luz del día. Los pe-

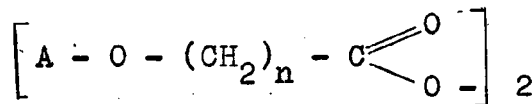
324510

7 MAR.



róxidos de acetilo y de propionilo, a causa de su peligrosidad, solo pueden ser utilizados para fines técnicos en forma muy diluída y en la mayoría de casos no ofrecen ventaja alguna frente al peróxido de benzoilo. Los peróxidos de decanoilo y de lauroilo son compuestos relativamente poco peligrosos, pero son sólidos y difícilmente solubles en determinados disolventes, utilizados en muchos procesos técnicos de polimerización. - - - - -

10. El procedimiento según la invención para la polimerización de compuestos orgánicos no saturados, mediante un catalizador de polimerización compuesto de un diacilperóxido, se caracteriza por utilizar como diacilperóxido un compuesto de la forma general:



15. en la que A significa un radical alquilo, o un radical alcoxialquilo o fenoxialquilo de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente, o un radical fenilo que por su parte puede estar sustituido con un grupo alquilo o alcoxi; n es igual a 2 ó 3; y la polimerización es efectuada a temperaturas de unos 25 a unos 150°C. Los representantes de este nuevo grupo de diacilperóxidos presentan numerosas ventajas respecto a los antecitados diacilperóxidos conocidos. Prescindiendo de que el radical alquilo A posea estructura en cadena ramificada o incluso cíclica estos di-alcoxialquilperóxidos son líquidos hasta 10 átomos de carbono, bajo condiciones ordinarias, con lo cual se facilita una buena dosificación y u-

324510



na homogénea distribución en los compuestos a polimerizar. Contrariamente al peróxido de benzoilo, estos nuevos diacilperóxidos no hacen que el producto se vuelva amarillo al ser utilizados para endurecer masas de resina poliéster. Respec

- 5. to a los diacilperóxidos conocidos, que son difícilmente solubles en determinados disolventes, la destacada solubilidad constituye otra ventaja de los diacilperóxidos utilizados en el procedimiento según la invención. Además, en general, son completamente insensibles a la deflagración, por
- 10. lo cual puede prescindirse del empleo de agentes retardadores. El sustituyente A de la fórmula general antes indicada puede consistir en cualquier radical primario o secundario alquilo, alcoxialquilo, fenilo, fenoxialquilo o alcoxi fenilo de 3 a 10 átomos de carbono preferentemente. Por lo
- 15. tanto, son sustituyentes apropiados, por ejemplo, radicales n-propilo, n-butilo, n-pentilo, isoamilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 3, 5,5-trimetilhexilo, n-decilo, iso decilo, así como radicales n-butoxietilo, fenilo, metóxi fenilo, fenoxietilo. - - - - -

20. Para la obtención de los diacilperóxidos utilizables según la invención pueden ser aplicados prácticamente todos los métodos usualmente empleados para los diacilperóxidos conocidos, Convenientemente se hace reaccionar un acilhalo genuro de la fórmula



no diluido o disuelto en un disolvente apropiado, teniendo

324510

5.7 MA

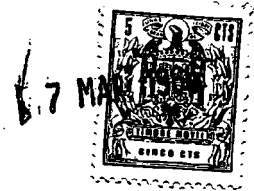


A y n la significación antes indicada y siendo X un átomo de halógeno, por ejemplo cloro o bromo, con un peróxido in orgánico, p.e. un peróxido alcalino o alcalinotérreo, en solución acuosa agitando a temperaturas de unos -15 a +25°C.

- 5. Disolventes apropiados para los acilhalogenuros antes mencionados --que pueden ser obtenidos a partir de los correspondientes ácidos carboxílicos fácilmente accesibles con los agentes usuales de cloruración, como p.e. PCl_3 o $SOCl_2$ -- lo son, entre otros, los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, el éter dietílico, o también diversos ésteres del ácido ftálico, como el ftalato de dimetilo o de dibutilo. Después de los usuales lavados de purificación se seca el producto de reacción, y el disolvente, si se desea, se separa por destilación a presión reducida. El secado y la eliminación del disolvente puede también tener lugar en una sola etapa, en caso de que el disolvente utilizado forme una mezcla azeotrópica con agua. Los rendimientos son de un 60 a un 90 % de los teóricos, dependiendo de las condiciones de ensayo elegidas y de la clase del diacilperóxido obtenido. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Como medida de la eficacia de los catalizadores es utilizado frecuentemente la vida media, siendo definida ésta como el tiempo necesario, a una temperatura dada, para que se descomponga la mitad del peróxido inicialmente existente. Según es sabido la mayoría de los peróxidos orgánicos en solución diluída en disolventes inertes presentan una reacción de descomposición monomolecular, cuya vida media es constante y en esencia depende solo de la temperatura. Un

25.



324510

método conocido para la determinación de la vida media de peróxidos orgánicos, consiste en calentar a temperatura constante una solución benzólica 0,2 molar del peróxido en cuestión. - - - - -

5. En la Tabla 1 se indican las vidas medias de algunos de los diacilperóxidos utilizables según la invención, comparativamente con diacilperóxidos conocidos. - - - - -

T A B L A 1

	Diacilperóxido	Vida media a 70°C en horas	Const. de descomposición horas ⁻¹
10.	Peróxido de acetilo	8,05	0,086
	Id. de propionilo	4,47	0,155
	Id. de decanoilo	3,40	0,204
	Id. de lauroilo	3,45	0,201
	Id. de benzoilo	13,0	0,0534
15.	t-butilperóxioctoato	15,1	0,0458
	Peróxido de di-3-hexoxipropionilo	6,82	0,1015
	Id. de di-3-decilo xipropionilo	6,66	0,1041
	Id. de di-4-fenoxibutirilo	3,65	0,1900

20. De la Tabla 1 se desprende que los nuevos diacilperóxidos descritos pueden ser utilizados como catalizadores de temperatura media; pero los mismos, con ayuda de acelerantes, como dimetil-p-toluidina, pueden ser también utilizables a temperatura ambiente, p.e. para el endurecimiento en

324510



frío de poliesteres no saturados. - - - - -

Ejemplo 1

100 partes en peso de acrilonitrilo fueron disueltas con 1 parte en peso de peróxido de di-3-hexoxipropionilo en gasolina de comprobación, mezcladas y calentadas a 70°C bajo atmósfera inerte. Después de 10 minutos se obtuvo un polimerizado blanco y pulverulento. - - - - -

Ejemplo 2

50 partes en peso de acetato de vinilo fueron mezcladas con 0,7 partes en peso de solución al 70% de peróxido de di-3-hexoxipropionilo y calentadas a 60°C bajo atmósfera inerte. Después de 17,3 horas se solidificó el acetato de vinilo dando una masa dura; en cambio, la muestra de comparación calentada en ensayo paralelo permaneció líquida. - - - - -

Ejemplo 3

50 partes en peso de estireno fueron mezcladas con 0,7 partes en peso de solución al 70% de peróxido de di-3-hexoxipropionilo y calentadas a 60°C durante 24 horas bajo atmósfera inerte. El estireno polimerizó dando una masa dura; en cambio la muestra de comparación calentada en ensayo paralelo permaneció líquida. - - - - -

Ejemplo 4

100 g de metacrilato de metilo fueron mezclados con 1

324510

7 MAR.



g de peróxido de di-3-hexoxipropionilo, y 10 g de esta mezcla fueron fundidos bajo atmósfera inerte en un tubo de ensayo y seguidamente calentados a 80°C. Después de 1,5 horas se obtuvo una pieza incolora y diáfana. - - - - -

5.

Ejemplo 5

Partidas de 100 g de metacrilato de metilo fueron mezcladas con 1,0, 0,5 y 0,25 g de peróxido de di-3-hexoxipropionilo y 100 g de cada mezcla fueron fundidos bajo atmósfera inerte en un tubo de ensayo y seguidamente calentados a 50°C. En correspondencia con las tres dosis de catalizador antes indicadas se obtuvieron, después de 5, 7 y 8 horas, piezas incoloras y diáfanas. - - - - -

10.

Ejemplo 6

Partidas de 100 g de metacrilato de metilo fueron mezcladas con 0,25 g de peróxido de di-3-butoxipropionilo y con 0,25 g de una mezcla de catalizadores compuesta de 50 % en peso de peróxido de di-3-butoxipropionilo y 50 % en peso de peróxido de di-3-hexoxipropionilo, y 10 g de las citadas mezclas de metacrilato de metilo y de diacilperóxido fueron fundidos bajo atmósfera inerte en un tubo de ensayo y seguidamente calentados a 50°C. Después de 5,5 horas se obtuvo, empleando peróxido de di-3-butoxipropionilo como catalizador, una pieza incolora y diáfana; en el segundo ensayo con catalizador en mezcla el tiempo de polimerización fué de 6,5 horas. - - - - -

20.

25.

324510



Ejemplo 7

En este ejemplo se compara el endurecimiento en caliente, por el procedimiento según la invención, de una masa de resina poliéster usual en el comercio, con el endurecimiento en caliente entonces usual, que utilizaba como catalizador peróxido de benzoilo, t-butilperoxioctoato y perbenzoato de t-butilo. Los ensayos fueron ejecutados a 82, 100 y 115°C según el conocido método general SPI; la concentración de los peróxidos utilizados fué de 1 % referido a la masa de resina. Los resultados se exponen en la Tabla 2. -

324510

T A B L A 2

Catalizador	Peróxido de benzoino	t-butilperoxioctoato	Perbenzoato de t-butilo	Peróxido de di-3-hexoxipropionilo	Peróxido de di-4-fenoxipropionilo
Temperatura del baño °C	82 100 115	82 100 115	100 115	82 100 115	82 100
Tiempo de gelificación (en minutos)	3.9 2.2 1.3	4.3 2.4 0.5	10.8 4.6	4.2 1.9 0.7	3.9 2.5
Tiempo de endurecimiento (en minutos)	5.9 3.4 2.2	5.9 3.5 1.5	13.4 5.8	5.6 3.0 1.6	5.7 3.6
Temperatura máxima °C	218 233 235	211 223 221	225 240	213 222 219	208 215
Color	incoloro	amarillento	amarillento	incoloro	incoloro

Las durezas Barcol ascendieron en todos los ensayos a 40 - 50 unidades.



324510



Ejemplo 8

Este ejemplo muestra la aplicabilidad de los diacilperóxidos según la invención para el endurecimiento en frío de masas de resina poliéster no saturadas. Se operó como en el ejemplo 7, pero a temperaturas de 23-25°C, utilizando como acelerante 0,1 % en peso de dimetil-p-toluidina referido a la masa de resina. Los resultados quedan recogidos en la Tabla 3. - - - - -

T A B L A 3

	Catalizador	Peróxido de di-3-hexoxipropionilo
10.	Tiempo de gelificación (en minutos)	37,5
	Tiempo de endurecimiento (en minutos)	47,0
15.	Temperatura máxima °C	137,8
	Dureza Barcol	45

Ejemplo 9

Los nuevos diacilperóxidos descritos pueden también ser utilizados como catalizadores en mezcla para el endurecimiento de masas de resina poliéster. En la Tabla 4 se recogen los resultados que se obtuvieron en el endurecimiento en caliente de una masa de resina poliéster usual en el comercio según ejemplo 7 con peróxido de di-3-butoxipropionilo solo y con una mezcla de catalizadores compuesta de 50 % en peso de peróxido de di-3-butoxipropionilo y 50 % en peso de peróxido

324510



de di-3-hexoxipropionilo. La concentración de catalizador fué en cada caso de 1 % en peso referido a la masa de resina. -----

T A B L A 4

Catalizador	Peróxido de di-3-butoxipropionilo	Mezcla catalizadores
Temperatura del baño °C	82	82
10. Tiempo de gelificación (min.)	2,8	3,9
Tiempo de endurecimiento (min.)	3,8	4,9
Temperatura máxima °C	162	152
Dureza Barcol	45	45

15.

Ejemplo 10

Una solución al 1% de peróxido de di-3-butoxipropionilo en hidrocarburos es introducida en un autoclave junto con una cantidad de etileno de aproximadamente 100 veces. -----

20.

A temperaturas de 160°C y a una presión de 1200 atmósferas efectivas se obtiene un precipitado blanco de etileno polimerizado de una densidad de 0.92 aprox. -----

Habiéndose efectuado la descripción que precede,

324510



se hace constar que el objeto de la invención es el que se define en los términos de la primera de las reivindicaciones que siguen, ya sea considerada aisladamente ya sea en combinación con una o varias de las reivindicaciones restantes. - - - - -

N O T A

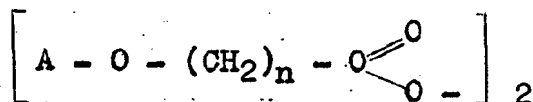
Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10.

1.- Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos no saturados, mediante un catalizador de polimerización compuesto de un diacilperóxido, caracterizado por utilizar como diacilperóxido un compuesto de la fórmula general:

15.



en la que A significa un radical alquilo, o un radical alcoxialquilo o fenoxialquilo de 3 a 10 átomos de carbono preferentemente, o un radical fenilo que por su parte puede estar substituído con un grupo alquilo o alcoxi; n es igual a 2 ó 3; y la polimerización es efectuada a temperaturas de unos 25 a unos 150°C. - - - - -

20.

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de polimerización se utiliza

324510

7 MAR



disuelto en disolventes inertes. -----

3.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de polimerización es utilizado como catalizador en mezcla. -----

5. 4.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de polimerización es utilizado en combinación con un acelerante. -----

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS ORGANICOS NO SATURADOS". -----

10.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 7 MAR. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL