

No. 72625  
U.S. Serial No. 512.769  
Case DC1300



330779

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 31 de agosto de 1966, con el núm. 330.779

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

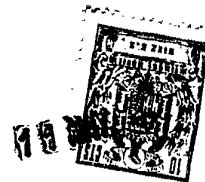
a nombre de DOW CORNING CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"METODO PARA PREPARAR UN LATEX ORGANICO".-

La presente invención se refiere a un método para hacer látex orgánicos. Más específicamente, la invención se refiere a un método para hacer látex orgánicos empleando silsesquioxanos como gérmenes de polimerización.

5 La polimerización de monómeros orgánicos en emulsión acuosa, para formar látex orgánicos, es actualmente una práctica bien establecida, especialmente en la producción de elastómeros. A veces se usa en tal polimerización una suspensión coloidal como medio de polimerización, y --

**POOR  
QUALITY**



las partículas coloidales pueden servir como punto de poli-  
merización del monómero orgánico. En estos casos, la sus-  
pensión coloidal inicial se denomina emulsión de "gérmenes".  
Un objeto de la invención es proporcionar un nuevo método  
5 para hacer látex orgánicos empleando silsesquioxanos como  
gérmenes de polimerización. El procedimiento de la inven-  
ción se puede usar para preparar polímeros resinosos, plás-  
ticos o elastómeros, en emulsión.

El procedimiento de la invención es particularmen-  
10 te útil, ya que proporciona medios por los que se pueden  
producir látex orgánicos en los que las partículas son, en  
general, de menor tamaño que las preparadas por los méto-  
dos anteriormente conocidos, y en los que las partículas  
son a menudo de un tamaño menor de 1000 Å. Tales látex or-  
15 gánicos de pequeño tamaño de partícula tienen uso particu-  
lar en la preparación de polímeros orgánicos duros coales-  
cidos. Muchos polímeros orgánicos son difíciles o imposi-  
bles de coalescer, cuando aumenta el tamaño de partícula.  
Estos látex orgánicos de pequeño tamaño de partícula son  
20 también útiles como cargas para polímeros orgánicos y de  
silicona, especialmente para elastómeros orgánicos y de si-  
licona. Los látex orgánicos producidos según el método de  
la invención son también útiles para el tratamiento de ma-  
teriales fibrosos, para comunicar a los mismos propiedades  
25 especiales. Los materiales fibrosos pueden ser de origen  
natural o sintético, y pueden estar en diversos estados,  
tales como filamentos, fibras, telas y alfombras. Son ejem-  
plos específicos de los tipos de materiales que se pueden  
tratar la lana, seda, yute, lino, algodón, amianto, rayón,  
30 nylon, acrílicos, poliacrilonitrilo, policloruro de vinili



deno, poliésteres, acetato de celulosa, vidrio, y mezclas de ellos.

Brevemente descrito, el procedimiento de la invención implica la adición de un monómero orgánico a una suspensión o emulsión coloidal de un silsesquioxano que  
5 tenga un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 1000 Å, bajo condiciones que provoquen la polimerización del monómero orgánico.

La suspensión coloidal del silsesquioxano usada  
10 en el procedimiento de la invención se puede preparar, por ejemplo, añadiendo un silano que tiene la fórmula  $\text{RSi}(\text{OR}^{\prime})_3$ , donde R es un radical monovalente elegido del grupo que consta de radicales hidrocarbonados que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, radicales halohidrocarbonados que  
15 contienen de 1 a 5 átomos de carbono, y el radical fenilo, y R' se elige del grupo que consta del átomo de hidrógeno, radicales alcoholilo que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, y radicales  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , a una mezcla de agua-agente tensoactivo, con  
20 agitación, bajo condiciones ácidas o básicas. El tensoactivo ha de ser de naturaleza aniónica o catiónica, como se define en la solicitud identificada más adelante. La cantidad de silano empleada debe ser menor del 10% en peso, basado en los pesos combinados del silano, agua y tensoactivo,  
25 aunque se puede emplear hasta 35% en peso del silano, si se añade a la mezcla de agua-tensoactivo a velocidad menor de 1 mol de silano por hora. Una descripción más detallada de cómo se pueden preparar las suspensiones coloidales de los silsesquioxanos, se encuentra en la solicitud de patente española nº 318.731, presentada el 21 de octubre 1965,  
30



por Joseph Cekada, Jr. y Donald R. Weyenberg, y titulada:  
"Un procedimiento para la preparación de una suspensión -  
coloidal de un silsesquioxano".

Si la suspensión coloidal del silsesquioxano es  
5 ácida o básica después de su preparación, se puede neutra-  
lizar con un material adecuado, tal como ácido clorhídrico,  
ácido acético, hidróxido amónico, hidróxido sódico o bicar-  
bonato sódico. Se prefiere el hidróxido amónico para neu-  
tralizar suspensiones ácidas, debido a que son algo sensi-  
10 bles a los iones sodio, e incluso pueden ser destruidas --  
por ellos, si no se hace la neutralización muy cuidadosa--  
mente. En algunos casos, esta neutralización será esencial,  
debido a que la polimerización de algunos monómeros orgáni-  
cos no se puede efectuar bajo condiciones ácidas o básicas.  
15 Un ejemplo son los acrilatos, que se han de polimerizar ba-  
jo condiciones neutras. Desde luego, hay otros monómeros or-  
gánicos que han de ser polimerizados, o que deberían polime-  
rizar bajo condiciones ácidas o básicas. Las condiciones de  
polimerización necesarias e ideales para los monómeros orgá-  
nicos que se pueden polimerizar por el procedimiento de la  
20 invención son bien conocidas por las personas versadas en -  
la materia, y ellas determinarán si la suspensión coloidal  
del silsesquioxano empleado es ácida, básica o neutra.

A la suspensión coloidal del silsesquioxano se aña-  
25 de un catalizador de radicales libres y un monómero orgáni-  
co, y luego se calientan las suspensiones hasta la tempera-  
tura de activación del catalizador. Aparte de este calenta-  
miento, y de la agitación, desde luego, no hay limitaciones  
críticas en el procedimiento, por lo que se sabe en este --  
30 momento.



Son ejemplos específicos de catalizadores adecuados de radicales libres que se pueden emplear aquí, los --  
peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, --  
persulfato amónico, persulfato potásico, y similares; los  
5 diversos catalizadores peroxi orgánicos, tales como los pe  
róxidos de dialcoholo, por ejemplo peróxido de dietilo, pe  
róxido de diisopropilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de  
dioleilo, peróxido de diestearilo, peróxido de di-(terc-bu-  
tilo), peróxido de di-(terc-amilo), peróxido de dicumilo y  
10 similares; los peróxidos ácidos de alcoholo, tal como hi-  
droperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, -  
hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tetralina, hidro-  
peróxido de diisopropilbenceno, y similares; los peróxidos  
de diacilo simétricos, por ejemplo peróxido de acetilo, pe  
15 róxido de propionilo, peróxido de lauroilo, peróxido de es  
tearóilo, peróxido de malonilo, peróxido de succinóilo, pe  
róxido de ftaloilo, peróxido de benzoilo; peróxido de ceto-  
na tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de ci-  
clohexanona, y similares; peróxidos de ácido de aceite gra  
20 so, tal como peróxidos del ácido del aceite de coco, y si-  
milares; los peróxidos de diacilo asimétricos o mixtos, tal  
como peróxido de acetilbenzoilo, peróxido de propionilben-  
zoilo, y similares; los compuestos azo tales como 2-azo-bis  
(isobutironitrilo), 2-azo-bis-(2-metilbutironitrilo), 1-azo-  
25 bis-(1-ciclohexanonarbonitrilo), y similares, y otros cata-  
lizadores que generan radicales libres, tales como los di-  
sulfuros.

Se puede añadir inicialmente toda la cantidad de -  
catalizador, o se puede añadir por incrementos o continua-  
30 mente, como sea más adecuado para la reacción particular. -



La cantidad de catalizador empleada no es crítica, dentro de lo razonable, siempre que se use el suficiente para -- promover la polimerización del monómero orgánico.

El monómero orgánico se añade, con agitación, a  
5 la suspensión coloidal de silsesquioxano que contiene el catalizador de radicales libres. El monómero se puede añadir igual que antes se ha dicho para el catalizador, es decir, se puede añadir inicialmente toda la cantidad de monómero, o en incrementos o continuamente, según se determine que es más adecuado para las necesidades individuales y técnicas de polimerización para polímeros individuales. Desde luego, la cantidad de monómero orgánico a añadir también tiene importancia.

Los monómeros orgánicos que se pueden emplear --  
15 aquí son materiales bien conocidos, se dispone fácilmente de ellos, y se definen como aquellos que tienen uno o más enlaces carbono-carbono insaturados polimerizables. Los ejemplos de tales materiales se indican con más detalle en la Patente EE.UU. nº 3.144.426, expedida en 11 de agosto de 1964, en la columna 5, línea 34, hasta la línea 48 de la columna 7.

Para que las personas versadas en la materia puedan comprender mejor cómo se puede llevar a la práctica -- la presente invención, se dan los siguientes ejemplos a título de ilustración, y no a título de limitación. Todas  
25 las partes y tantos por ciento indicados son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

#### Ejemplo 1

30 Se preparó una emulsión neutra al 5,5% de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$



que tenía un tamaño de partícula de 125 Å, mezclando rápidamente 89,5% de agua destilada, 0,5% de ácido dodecilbenzenosulfónico y 10% de  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Después de mezclar durante 5 horas, la emulsión se neutralizó con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

5           Se pusieron 100 g de la anterior emulsión de silsesquioxano en un matraz de 500 ml, provisto de condensador, agitador, termómetro y embudo de adición, se calentó a 70-75°C, y luego se purgó con nitrógeno. Después de purgar se añadieron 5 g de peróxido de hidrógeno al 30%,  
10 y 20 min después se añadieron 11 g de metacrilato de metilo. La emulsión se calentó durante 25 min a 85°C, se añadieron 2 g más de peróxido de hidrógeno, y luego se continuó el calentamiento durante otros 30 min, para completar la polimerización del acrilato monómero. El examen de la  
15 emulsión por resonancia magnética nuclear indicó que no había acrilato monómero presente.

### Ejemplo 2

En un matraz de 500 ml, equipado como antes, se añadieron 100 g de una suspensión coloidal neutra de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$   
20 que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 1000 Å, habiendo aproximadamente 5,5% de sólidos de silsesquioxano en la suspensión. Se inició la purga de nitrógeno y la agitación del contenido del matraz, se calentó la suspensión a 70-75°C, luego se añadieron 0,4 g de peróxido de hidrógeno al 30%, y luego se añadieron 11 g de acrilato de etilo,  
25 gota a gota, por el embudo de adición, durante un período de 20 min. Una vez terminada la adición del acrilato, el contenido del matraz se calentó a 80°C durante otros 30 min. Se obtuvo una emulsión transparente azulada que contenía aproximadamente 14,6% de sólidos, siendo poliacrilato de etilo  
30



el 61,5% de estos sólidos, y  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  el 38,5%. La transparencia de la emulsión indicó que el tamaño de las partículas era menor de 1000 Å.

#### Ejemplo 3

5                   200 g de la emulsión de metilsilsesquioxano preparada en el Ejemplo 1 se pusieron en un matraz de 500 ml, equipado como antes, y se calentaron a 70-75°C. Después de purgar con nitrógeno se añadió 1 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, y 25 min. después se añadieron 11 g de acrilato de etilo. La emulsión se calentó a 80-90°C durante 40 min., al cabo del cual tiempo la emulsión tenía un color azulado transparente y contenía aproximadamente 10% de sólidos, habiéndose polimerizado el número orgánico.

15

#### Ejemplo 4

                  100 g de una emulsión neutra al 3,5% de un fenilsilsesquioxano que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 1000 Å se pusieron en un matraz de 500 ml, equipado como antes, y se calentaron a 80°C. Después de purgar con nitrógeno, se añadieron 0,7 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, y 20 min después se añadieron 7 g de acrilato de etilo. Se continuó durante 30 min el calentamiento de la emulsión a 70-80°C, al cabo del cual tiempo la polimerización del acrilato monómero -  
25                   fué esencialmente total.

#### Ejemplo 5

En un matraz de 500 ml, equipado como antes, se



calentaron 100 g de la emulsión de metilsilsesquioxano --  
del Ejemplo 1, a 80-85º C, al tiempo que se purgaba con -  
nitrógeno. Luego se añadieron 4 gotas de una solución de  
peróxido de hidrógeno al 30%, y 15 min después se añadie-  
5 ron 5,5 g de metacrilato de metilo. Se continuó durante 1  
horas el calentamiento a 80º C. Se obtuvo una emulsión --  
azulada transparente de polimetacrilato de metilo que te-  
nía un tamaño de partícula de aproximadamente 125 Å.

#### Ejemplo 6

10 200 g de la emulsión de metilsilsesquioxano del  
Ejemplo 1 se pusieron en un matraz de 500 ml, equipado co  
mo antes, y se calentaron a 70-75º C, mientras se purgaba  
con nitrógeno. Luego se añadieron 0,74 g de una solución  
de peróxido de hidrógeno al 30%, seguidos 25 min más tar-  
15 de por la adición de 11 g de estireno. Se continuó el ca-  
lentamiento durante 2 horas a 70-80º C. Se obtuvo una emul-  
sión blanca de poliestireno.

#### Ejemplo 7

En un matraz de 500 ml, equipado como antes, se  
20 calentaron a 70-80º C 200 g de una emulsión al 3% de vinil  
sesquioxano, que tenía un tamaño de partícula comprendido  
entre 10 y 1000 Å, al tiempo que se purgaba con nitrógeno.  
Luego se añadieron 0,3 g de azo-bis-isobutironitrilo, y 10  
min después se añadieron 6 g de estireno. Se continuó el -  
25 calentamiento a 100º C durante 1 hora. Se obtuvo una emul-  
sión blanca de poliestireno.

#### Ejemplo 8

En un matraz de 500 ml, equipado como antes, se



calentaron a 50<sup>o</sup> C 200 g del metilsilsesquioxano del Ejem  
plo 1, se añadieron luego 0,066 g de persulfato amónico,  
en forma de solución acuosa al 1%, y después se añadieron  
22 g de estireno. Se continuó durante 16 horas el calenta  
5 miento a 50<sup>o</sup> C. Se obtuvo una emulsión blanca de poliesti  
reno.

Ejemplo 9

Se repitió el método del Ejemplo 8, salvo en que  
se usó una purga de nitrógeno y 44 g de estireno. Se obtu  
10 vieron resultados esencialmente idénticos.

Ejemplo 10

Se repitió el método del Ejemplo 9, salvo en que  
se usaron 0,132 g de persulfato amónico, y en que el ca--  
lentamiento se continuó durante 19 horas después de haber  
15 se añadido el persulfato y el estireno. Se obtuvieron re-  
sultados esencialmente idénticos.

Ejemplo 11

En un matraz de 500 ml, equipado como antes, se  
añadieron 89,5 g de agua destilada y 0,5 g de ácido dode-  
20 cilbencenosulfónico. Luego se añadieron 10 g de viniltri-  
metoxisilano, en un período de aproximadamente 2 horas, -  
produciendo una emulsión transparente de vinilsilsesquio-  
xano que tenía un tamaño de partícula comprendido entre -  
10 y 1000 Å. La emulsión de silsesquioxano se neutralizó  
25 con NH<sub>4</sub>OH, se purgó el sistema con nitrógeno, se añadie--  
ron 5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% y  
luego se calentó la emulsión a 50-60<sup>o</sup> C. Después de 15 --



min se añadieron 10,6 g de metacrilato de metilo, haciendo que la temperatura se elevase a 822 C. Se continuó el calentamiento durante 3 horas a 60-702 C. Se obtuvo una emulsión translúcida del polimetacrilato de metilo.

5           Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 9 de diciembre de 1965, bajo el número 512.769, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

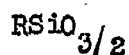
#### N O T A

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

15

12. - Método para preparar un látex orgánico, -- que comprende añadir al menos un monómero orgánico que -- tiene uno o más enlaces carbono-carbono insaturados polimerizables, a una suspensión coloidal de un silsesquioxano, que tiene la fórmula unitaria:

20



25           donde R es un radical monovalente elegido del grupo que -- consta de radicales hidrocarbonados que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, radicales halohidrocarbonados que -- contienen de 1 a 5 átomos de carbono, y el radical fenilo, -- teniendo dicho silsesquioxano un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 1000 Å, conteniendo dicha suspensión --



un catalizador de radicales libres, y polimerizar luego el material monómero orgánico.

22. - Método según el punto 1, donde R es un --  
miembro elegido del grupo que consta de radicales metilo,  
5 etilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo, y el silsesquioxano  
no tiene un tamaño de partícula comprendido entre 50 y --  
500 Å.

32. - Método según el punto 2, donde el monómero  
orgánico es un acrilato.

10 42. - Método según el punto 3, donde el monómero  
orgánico es acrilato de etilo o metacrilato de metilo.

52. - Método según el punto 2, donde el monómero  
orgánico es un alquienilbenceno.

15 62. - Método según el punto 2, donde el monómero  
orgánico es estireno.

72. - Método según el punto 2, donde el monómero  
orgánico es una mezcla de cloruro de vinilo e isopreno, o  
de butadieno y estireno.

82. - Método para preparar un látex orgánico.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a má-  
quina por una sola de sus caras.

11 MAY 1962

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder