

335332



335332

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHIMANN

RESIDENCIA: 10, rue du Général Foy, PARIS. (8e)

FRANCIA

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION A TEM-
PERATURA AMBIENTE DE ESTERES ACRILICOS Y ME-
TACRILICOS"

Prioridad: Patente francesa n.º PV.45.034 del 6-1-66



335332

El presente invento se refiere a un procedimiento de polimerización de los ésteres acrílicos y metacrílicos.

La polimerización de estos ésteres, obtenida habitualmente bajo la acción de peróxidos orgánicos que actúan como catalizadores, es delicada en razón de la volatilidad de los monómeros y de la exotermicidad de la reacción. La temperatura de ebullición se alcanza a menudo en el núcleo de las piezas y se forma en tal caso de numerosas burbujas muy perjudiciales para su calidad y comercialización.

Para remediar este inconveniente se puede bien aumentar la temperatura de ebullición de los monómeros trabajando a presión u operar a una temperatura inferior al punto de ebullición. La polimerización efectuada a temperatura ambiente sería interesante en varios aspectos puesto que resultaría más económica en su realización y permitiría obtener piezas polimerizadas más sanas y de mejor calidad. No obstante, los peróxidos orgánicos que constituyen los catalizadores corrientemente empleados no son suficientemente reactivos en la temperatura ambiente y es necesario asociarles otros productos que actúen como activadores o promotores.

Entre los diversos productos susceptibles de acelerar la descomposición de los peróxidos, la solicitante ha procurado utilizar las aminas, los mercaptanos, el octoato de cobalto, las sales de amonio cuaternarias, pero ninguno de estos productos ha proporcionado los resultados apetecidos, bien sea en razón de su falta de reactividad, bien como consecuencia de las coloraciones parásitas que confieren al producto polimerizado. En cambio, ha puesto en evidencia que los halogenofosfatos de alquilo permiten efectuar la polimerización de los ésteres acrílicos y metacrílicos en buenas condiciones a temperatura ambiente. También ha observado que la presencia de un fosfato de alquilo halogenado en el curso de la polimerización evita la coloración amarillenta de los productos polimerizados.

335332



El presente invento, debido a los trabajos de M. Jean-Pierre ROBERT, se refiere por tanto a un procedimiento de polimerización, a temperatura ambiente, de los ésteres acrílicos y metacrílicos monómeros y de sus mezclas con otros monómeros copolimerizables. Se aplica igualmente a los diversos jarabes constituidos por una solución de los polímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos en sus monómeros, o las mezclas de estos monómeros con otros monómeros compatibles y copolimerizables.

Este procedimiento consiste en asociar al peróxido orgánico que actúa como catalizador un agente promotor constituido por al menos un halogenofosfato de alquilo y un agente decolorante constituido por al menos un fosfato de alquilo halogenado que actúa como acelerador de reacción sinérgica y, llegado el caso, un agente de reticulación.

Entre los peróxidos orgánicos susceptibles de aplicación según el procedimiento, pueden citarse, sin que la enumeración sea limitativa, los peróxidos de laurilo, de bencilo, de 2-4 diclorobencilo, de paraclorobencilo, de ciclohexanona, de metil-etil-cetona, etc. Pueden utilizarse a razón de 0,05 a 5% y con preferencia de 0,05 a 2% según la masa de las piezas a realizar.

Entre los halogenofosfatos de alquilo, pueden indicarse, a título de ejemplo, el diclorofosfato de fenilo. La cantidad a utilizar depende de la actividad del catalizador peroxidico escogido, del monómero, de la mezcla de monómeros o de la composición de los jarabes. La solicitante ha obtenido resultados satisfactorios con el diclorofosfato de fenilo, a razón de 0,1 a 2% en el caso del metacrilato de metilo monómero, y de 0,05 a 1% en jarabes del mismo monómero que contengan 30% de polimetacrilato de metilo disuelto.

Entre los fosfatos de alquilo halogenados utilizables según el invento, puede mencionarse a título de ejemplo el fosfato de



335332

tricloroetilo. La cantidad a utilizar depende de la calidad de la pieza a obtener y en particular de sus cualidades ópticas. En el caso del fosfato de tricloroetilo oscila entre 50 y 200% de la cantidad de diclorofosfato de fenilo.

El procedimiento de polimerización según el invento presenta numerosas ventajas. Una de las más importantes es la de permitir efectuar la polimerización de los ésteres acrílicos y metacrílicos y de sus mezclas con otros monómeros a la temperatura ambiente, lo cual suprime los aparatos de caldeo habituales necesarios sin dejar de conservar una cadena normal de producción.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el procedimiento según el invento. Indican al experto los medios de escoger una fórmula adecuada: catalizador - promotor - decolorante, a fin de llegar al resultado deseado. Los agentes promotores y decolorantes según el invento poseen, en efecto, una acción complementaria. Si se aumenta la cantidad relativa del primero provoca una amarillez creciente de las piezas polimerizadas y si se aumenta la cantidad del segundo se disminuye cada vez más la velocidad de reacción. Los ejemplos muestran el interés en utilizar una cantidad bastante reducida de fosfato de alquilo halogenado y en compensar la disminución de la velocidad de reacción que se produce como resultado de ello actuando sobre una adición de mercaptano y sobre la concentración de éste.

EJEMPLO 1

Se operó sobre jarabes obtenidos por disolución de poli-metacrilato de metilo en polvo de peso molecular medio en metacrilato de metilo monómero desestabilizado. El jarabe contenía 30% de polímero, y su viscosidad se elevaba a 14 poises a 20°C.

En una primera prueba se observó el efecto del diclorofosfato de fenilo en presencia o no de lauril mercaptano, siendo el catalizador de polimerización el peróxido de metil-etil-cetona al 50% en

335332



ftalato de dibutilo. El jarabe, al que se añadieron los diversos agen-
tes indicados, sirvió para preparar cubos de 100 cm³ aproximadamente
que fueron polimerizados a la temperatura ambiente de 23°C. La mate-
ria en curso de polimerización fue protegida de inhibición por oxige-
no bien por medio de una atmósfera de nitrógeno o por medio de una pe-
lícula de celofán. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla
I a continuación.

TABLA I

Peso del jarabe	Peroxido de metil etil cetona	Lauril mercap- tano	Dicloro- fosfato fenilo	Tiempo polime- rización	Aspecto de los polimeros
100 g	1%	0,3 %	0	en 48 h.	- ninguna polimeriz.
100 g.	1%	0	0,5 %	7 H.	ligeramente amarillo
100 g	1,5%	0,5 %	0,5 %	2 H.	reacción violenta amarillo, burbujas
100 g	1%	0,3 %	0,1 %	10-18 H.	incoloro transparente
100 g	1%	0,3 %	0,2 %	7 H.	ligeramente amarillo
100 g	1%	0,3 %	0,5 %	4 H.	amarillo, numerosas burbujas

Se observa que:

- el diclorofosfato de fenilo permite efectuar la polimerización y la acelera cuando se utiliza en crecidas cantidades; sin embargo los po-
límeros muestran una tendencia a la amarillez que crece en el mismo
sentido;
- la presencia de lauril mercaptano permite acelerar la reacción en
presencia del diclorofosfato de fenilo;
- la coloración amarilla de los polímeros crece con el porcentaje de
peróxido.



335332

EJEMPLO 2

Con el mismo jarabe que el del ejemplo I y en las mismas condiciones de polimerización, se estudió el efecto conjugado del diclorofosfato de fenilo y del fosfato de tricloro-etilo en ausencia de lauril mercaptano. Los resultados se indican en la tabla II que sigue

TABLA II

Peso del jarabe	Peróxido de metil- <u>etil</u> -cetona	Dicloro fosfato de fenilo	Fosfato de tri-cloro etilo	Tiempo polimerización	Aspecto polímeros
100 g	1 %	0,5 %	0,2 %	8 H.	amarillo
100 g	1 %	0,5 %	0,5 %	10 H.	ligeramente amarillo
100 g	1 %	0,5 %	1 %	18 H.	prácticamente incoloro

La tabla muestra que el fosfato de tricloroetilo atenúa muy sensiblemente la coloración amarilla producida por el diclorofosfato de fenilo, pero que disminuye de forma no menos sensible la velocidad de reacción.

EJEMPLO 3

Se operó en las mismas condiciones y con el mismo jarabe que en el ejemplo I, añadiendo al jarabe:

- 1 % de peróxido de metil-etil-cetona al 50% en ftalato de butilo;
- 0,3 % de lauril mercaptano;
- 0,1 % de diclorofosfato de fenilo;
- 0,1 % de fosfato de tricloroetilo;
- 2 % de dimetacrilato de etileno glicol como agente reticulante.

Los polímeros obtenidos eran prácticamente incoloros; la presencia del agente reticulante no aportó ninguna perturbación a la polimerización.

EJEMPLO 4



335332

Se operó como en el ejemplo I partiendo de 100 g de metacrilato de metilo a los cuales se añadió:

- 1% de peróxido de metil-etil-cetona al 50% en ftalato de butilo;
- 0,1% de diclorofosfato de fenilo;
- 0,1% de fosfato de tricloroetilo;
- 0,3% de lauril mercaptano.

Se obtuvieron después de 36 horas de polimerización a temperatura ambiente polimeros de polimetacrilato de metilo incoloros.

EJEMPLO 5

Se efectuó la polimerización de una mezcla de monómeros constituida por:

- 80 partes de metacrilato de metilo,
- 20 partes de itaconato de dimetilo,

a la cual se añadió:

- 0,1 % de diclorofosfato de fenilo,
- 0,1 % de fosfato de tricloroetilo,
- 0,3 % de lauril mercaptano,

1 % de peróxido de metil-etil-cetona al 50% en ftalato de dibutilo.

La polimerización se efectuó en 30 horas a 20°C. Se obtuvo un polímero transparente, incoloro.

EJEMPLO 6

Se efectuó la polimerización de una mezcla de monómeros constituida por:

- 70 partes de metacrilato de metilo,
- 30 partes de ftalato de dialilo,

a la cual se añadió:

- 0,1 % de diclorofosfato de fenilo,
- 0,1 % de fosfato de tricloroetilo,



335332

0,3 % de lauril mercaptano,

1 % de peróxido de metil-etil-cetona al 50% en ftalato de dibutilo.

La polimerización se efectuó en 36 horas a 20°C. Se obtuvo un polimero transparente, incoloro.

EJEMPLO 7

En este ejemplo se polimerizó, en 10 horas a 20°C, una mezcla constituida por:

10 partes de itaconato de dimetilo,

90 partes de un jarabe de metacrilato de metilo monómero que contenía 30% de polimetacrilato de metilo de peso molecular medio,

a la cual se añadió:

0,1 % de diclorofosfato de fenilo,

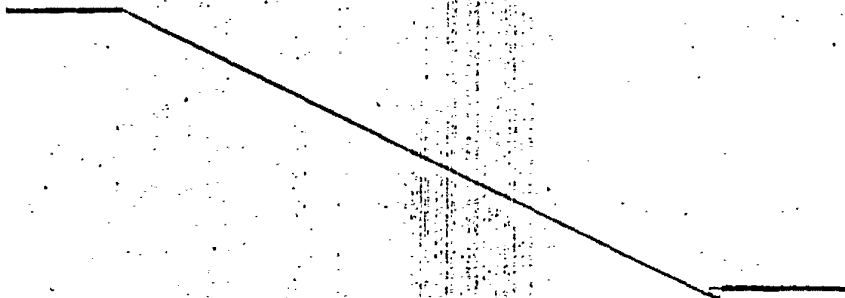
0,1 % de fosfato de tricloroetilo,

0,3 % de lauril mercaptano,

0,6 % de peróxido de metil-etil-cetona al 50% en ftalato de dibutilo.

La polimerización se efectuó en 10 horas a 20°C. Se obtuvo un polimero duro, transparente e incoloro.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





335332

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización a temperatura ambiente de ésteres acrílicos y metacrílicos, que consiste en asociar a un peróxido orgánico que actúa como catalizador un agente promotor constituido por al menos un halogenofosfato de alquilo, y un agente decolorante constituido por al menos un fosfato de alquilo halogenado, pudiendo estar acompañados estos dos agentes por un mercaptano y, llegado el caso, por un agente de reticulación.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se polimeriza una mezcla de monómeros de ésteres acrílicos o metacrílicos con otros monómeros copolimerizables.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se polimerizan los jarabes obtenidos por disolución de polímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos en sus monómeros o la mezcla de monómeros con otros monómeros compatibles y copolimerizables.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se utiliza el diclorofosfato de fenilo como agente promotor y el fosfato de tricloroetilo como agente decolorante.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION A TEMPERATURA AMBIENTE DE ESTERES ACRILICOS Y METACRILICOS".

Tod conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 de enero 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.