



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ELEKTROCHEMISCHE WERKE MUNCHEN AG

RESIDENCIA: 8021 HOLLRIEGELSKREUTH bei München -

ALEMANIA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZA-  
CION DE COMPUESTOS OLEFINICOS"

Prioridad: Patente holandesa n.º 6717760 del 28-12-1.967

gc.-



1            Para la polimerización radical de compuestos etilénicos  
no saturados, se emplean preponderantemente peróxidos orgá-  
nicos como iniciadores.

5            Para hacer que la polimerización de un monómero deter-  
minado discurra a una velocidad aprovechable técnicamente,  
es necesario que la velocidad de formación de radicales li-  
bres sea suficientemente alta. La mayoría de los peróxidos  
orgánicos requieren sin embargo la aportación de calor para  
una desintegración suficientemente rápida, o sea, que no son  
10           apropiados para polimerizaciones técnicas nada más que a  
temperaturas medianas a elevadas, aproximadamente a partir  
de 60° C.<sup>1</sup>

15           En el último tiempo se ha reconocido que la temperatu-  
ra de la polimerización ejerce también una influencia consi-  
derable sobre las propiedades de los polímeros obtenidos.  
Así, por ejemplo, las temperaturas más bajas originan pesos  
moleculares más altos y una linealidad más elevada de los  
polímeros, con lo que se influye de manera deseable en las  
propiedades mecánicas, tales como densidad y resistencia.  
20           Existe por lo tanto la necesidad de disponer de nuevos sis-  
temas de iniciación radicales a baja temperatura, para po-  
der obtener polímeros adaptados al fin de utilización de ca-  
da caso.

25           Un camino seguido ya desde hace mucho tiempo, especial-  
mente en el sector de la fabricación de "cold rubber" y el  
endurecimiento de resinas de poliéster y de metacrilato, pa-  
ra la polimerización a baja temperatura, consistía en la ac-  
tivación de peróxidos mediante reductores, tales como sales  
de metales pesados, aminas, mercaptanos, ácidos sulfínicos  
30           o determinados compuestos fosfóricos, tales como, por ejem-



1 plo, el ácido fenilfosfínico. Tales activadores "redox" per-  
miten que, a partir de un peróxido apropiado, se produzcan  
radicales eficaces ya a temperaturas más bajas, que lo que  
ello sería posible mediante una excitación puramente térmi-  
5 ca. El quimismo de tales sistemas "redox" es desconocido en  
alto grado. Por ello la selección de activadores apropiados  
y de peróxidos activables, así como la dosificación, están  
sometidas ampliamente a la experiencia empírica. Se ha com-  
probado que un determinado activador casi siempre proporcio-  
10 na sistemas "redox" aprovechables, cuando se emplea junto  
con determinados peróxidos. La gran amplitud de aplicación  
pretendida en la bibliografía en cuanto a los peróxidos com-  
binados, no puede confirmarse en la práctica. Un inconvenien-  
te práctico de muchos sistemas "redox", es también el cambio  
15 de color de los compuestos con ellos obtenidos.

Asimismo los sistemas "redox" son casi siempre tan sólo  
activos en la polimerización de emulsiones, cuando se encuen-  
tran en la fase acuosa. Un sistema "redox" que sea aplicable  
universalmente también en otros procedimientos de polimeri-  
20 zación y que, por ejemplo, presente una alta actividad en  
las polimerizaciones de sustancias o en bloque, no ha sido  
encontrado hasta ahora. Además resulta perjudicial en muchos  
sistemas "redox", el que sean introducidas impurezas inde-  
seables en el producto polimerizado; muchos activadores "re-  
25 dox" poseen un olor desagradable o tan sólo poca estabili-  
dad.

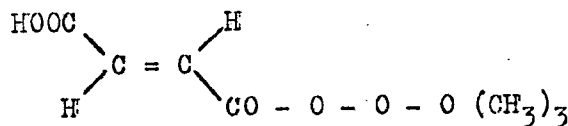
Recientemente han sido dados a conocer peróxidos de ba-  
ja temperatura, pero cuyo empleo técnico está hasta ahora  
todavía pendiente en la mayoría de los casos. Resulta des-  
30 ventajoso el que los peróxidos de baja temperatura requieran,



1 como consecuencia de su alta inestabilidad térmica, medidas  
de precaución especiales en su obtención, transporte y alma-  
cenamiento. La patente alemana nº 1.225.643 enseña que las  
moléculas de perésteres que presenten en la posición  $\alpha$  una  
5 función de oxígeno o de azufre, presentan una temperatura de  
desintegración considerablemente más baja, es decir, que re-  
presentan iniciadores de baja temperatura. Ahora bien, estos  
compuestos adolecen asimismo de los inconvenientes más arri-  
ba citados, especialmente en cuanto a la dificultad de su al-  
10 macenamiento.

El invento se ha propuesto proporcionar sistemas ini-  
ciadores de baja temperatura, que no presenten estos incon-  
venientes. Se ha comprobado, no obstante, que no es posible  
conseguir por el principio de más arriba un sistema inicia-  
15 dor empleando para ello, por ejemplo, el t-butil-percloroace-  
tato, relativamente estable, en combinación con un fenolato  
o tiofenolato, o sea, que produzca "in situ" un peróxido es-  
table. Evidentemente el intercambio del átomo de cloro por  
una función de oxígeno, azufre o también de nitrógeno, tiene  
20 lugar a una velocidad demasiado pequeña.

Ante la natural sorpresa se ha descubierto que el per-  
éster del tipo del t-butilpermaleinato



25 en combinación con determinados heterocompuestos, de los que  
era de esperar que fueran capaces de una adición rápida en  
dobles enlaces carbonil-conjugados, desencadenan y mantienen  
una polimerización rápida, incluso a bajas temperaturas. Así-  
30 mismo se descubrió de manera sorprendente, que también son







1            Los activadores de acuerdo con el invento están caracterizados en general por un átomo de S, N ó P, fácilmente deformable, con al menos un par de electrones libres, por lo que están indicados como agentes reactivos nucleófilos.

5            De numerosos de los activadores apropiados para la finalidad del invento, es sabido que existen en forma tautómera, o bien se consideran para ellos estructuras tautómeras. Debe entenderse que las fórmulas indicadas para la caracterización de los activadores utilizables conforme al invento, comprenden también las estructuras tautómeras correspondientes. De igual modo debe considerarse también como comprendida dentro del marco del presente invento la inclusión en un sistema anular del elemento de estructura que determina la actividad.

15           Las cantidades precisas de heterocompuesto oscilan en la misma gama que la de los perésteres y diacilperóxidos; es especialmente ventajoso el emplearlo en cantidades al menos equivalentes, con relación al peróxido orgánico.

20           Siempre que los activadores conforme al invento dispongan también de un átomo H ácido, se puede aumentar todavía más la actividad mediante la adición de sustancias de reacción básica, como consecuencia de producirse una acción sinérgica. Son preferidas aminas terciarias alifáticas y heterocíclicas, tales como, por ejemplo, la triisopropanolamina, la piridina y sus derivados.

25           Además de los sistemas iniciadores conforme al invento, pueden ser empleados también otros iniciadores y aceleradores conocidos. Asimismo se puede llevar a cabo la polimerización también en presencia de materias auxiliares y adicionales corrientes, tales como reguladores, estabilizadores,

30



1 materias de carga, pigmentos, ablandadores, absorbentes de rayos ultravioleta y similares.

5 Compuestos olefínicos no saturados, que pueden ser homo o copolimerizados conforme al invento, son por ejemplo el etileno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, los  
10 ésteres y éteres vinílicos, el ácido acrílico o metacrílico y sus derivados; el estirolo, el divinilbenzol, compuestos alílicos, ésteres de los ácidos maleico, fumárico e itacónico, así como poliésteres no saturados. Una ventaja sustancial de los sistemas iniciadores empleados conforme al invento, estriba en que sus componentes pueden ser transportados y almacenados sin necesidad de medidas de precaución especiales. Los sistemas iniciadores conforme al invento son  
15 apropiados para la polimerización en masa, solución, suspensión y emulsión.

Los ejemplos siguientes ilustran la actividad de los sistemas iniciadores conforme al invento.

Ejemplo 1º:

Endurecimiento de resinas de poliéster no saturadas.

20 En una serie de ensayos se mezclaron en cada caso 50 g de una resina reactiva en polvo, corriente en el comercio, a 20° C, con los componentes siguientes:

- 25 a) 2,66 milimoles de uno de los peróxidos utilizables conforme al invento, eventualmente en forma de pastas o soluciones corrientes en el comercio;
- b) 2,66 milimoles de los activadores a emplear de acuerdo con el invento - enumerados individualmente en las tablas siguientes - eventualmente en forma de soluciones (según la solubilidad de los compuestos, se  
30 emplearon los disolventes siguientes: Metanol, eta-



1

nol, isopropanol, dioxano, ciclohexanona, benzol, dimetilformamida, trietilfosfato, N-metilpirrolidona, éster del ácido tereftálico o estírol);

5

c) eventualmente 2,66 milimoles de triisopropanolamina como base, en forma de una solución al 50 % en isopropanol.

10

Para la caracterización cuantitativa del curso del endurecimiento, se determinó el denominado tiempo de gelatinización ( $t_{gel}$ ), así como el tiempo hasta alcanzarse el máximo exotérmico de temperatura ( $t_{max}$ ). En algunos casos, y a pesar de una gelatinización rápida, el endurecimiento tuvo lugar lentamente, de modo que no se puede fijar exactamente un máximo; los productos polimerizados, no obstante, estaban endurecidos, en el caso extremo, al cabo de 24 horas (lo que ha sido caracterizado en las tablas mediante "f").

15

Los resultados los muestran las tablas 1 y 2.

20

25

30

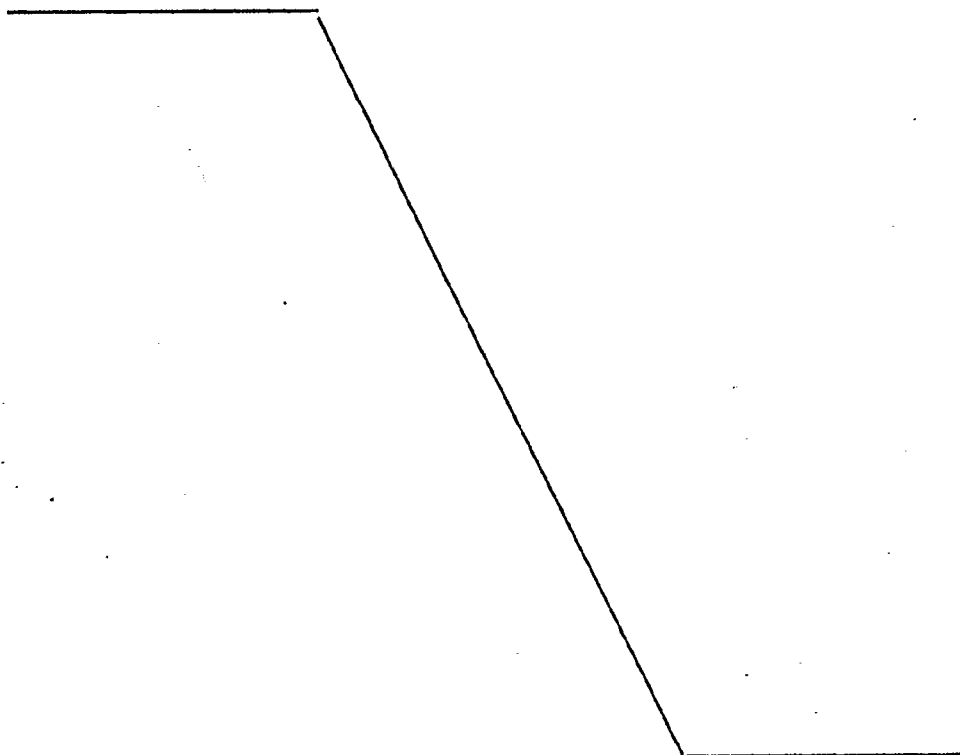


TABLA I

Endurecimiento con 2% en peso de una pasta al 50% de t-butilpermaleinato (= 2,66 milimoles)

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador	sin base		con base	
			t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>
1	n-laurilmercaptano	comparación			ninguna reacción	
2	t-octilmercaptano	"	"	"	"	"
3	piperidina	"	"	"	"	"
4	morfolina	"	"	"	"	"
5	ácido mercaptosuccínico	I	3 <sup>h</sup>	f	4 min	13 min
6	ácido tiosalicílico	I	9 min	26 min	< 1 min	1 min
7	β-hidroxi-etilmercaptano	I	3 <sup>h</sup>	f	26 min	f
8	cisteamina · HCl	I	25 min	60 min	2 min	11 min
9	cistein-etiléster + HCl	I	40 min	f	1 min	11 min
10	rodanuro amónico	IIa	60 min	f	9 min	40 min
11	ácido tioacético CH <sub>3</sub> CO-SH	IIb	9 min	25 min	1 min	5 min
12	ácido tiobenzoico C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-SH	IIb	4 min	12 min	1 min	5 min
13	tiacetamida	IIb	25 min	f	4 min	f
14	Zn-N-pentametilen-ditiocarbamato	IIc	5 <sup>h</sup>	f	18 min	f
15	pentametilenamonió-N-pentametilenditiocarbamato	IIc	7 min	f	10 min	f
16	Na-N-ciclohexil-N-etilditiocarbamato	IIc	3 min	f	2 min	f

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Endurecimiento con 2% en peso de una pasta al  
de t-butilpermaleinato (= 2,66 milimoles)

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador	
1	n-laurilmercaptano	comparación	
2	t-octilmercaptano	"	
3	piperidina	"	
4	morfolina	"	
5	ácido mercaptosuccínico	I	
6	ácido tiosalicílico	I	9
7	$\beta$ -hidroxietilmercaptano	I	
8	cisteamina · HCl	I	25
9	cisteinetiléster · HCl	I	40
10	rodanuro amónico	IIa	60
11	ácido tioacético $\text{CH}_3\text{CO-SH}$	IIb	9
12	ácido tiobenzóico $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-SH}$	IIb	4
13	tioacetamida	IIb	25
14	Zn-N-pentametilen-ditiocarbamato	IIc	
15	pentametilenamonio-N-pen- tametilenditiocarbamato	IIc	7
16	Na-N-ciclohexil-N- etilditiocarbamato	IIc	3

0 -



e una pasta al 50%  
milimoles)

dor	sin base		con base	
	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>
	ninguna reacción			
	"	"	"	"
	"	"	"	"
	"	"	"	"
	3 <sup>h</sup>	f	4 min	13 min
	9 min	26 min	<1 min	1 min
	3 <sup>h</sup>	f	26 min	f
	25 min	60 min	2 min	11 min
	40 min	f	1 min	11 min
	60 min	f	9 min	40 min
	9 min	25 min	1 min	5 min
	4 min	12 min	1 min	5 min
	25 min	f	4 min	f
	5 <sup>h</sup>	f	18 min	f
	7 min	f	10 min	f
	3 min	f	2 min	f



TABLA I (continuación)

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador	sin base		con base	
			t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>
17	N-ciclohexil-N-etil-amonio-N-ciclohexil-N-etilditiocarbamato	IIc	3 min	f	2 min	f
18	mercaptobenzotiazol	IIc	70 min	f	22 min	f
19	sal Zn del anterior	IIc	2 <sup>h</sup>	f	2 min	10 min
20	tiourea	IIId	5 min	8 min	1 min	4 min
21	aliltiourea	IIId	12 min	25 min	8 min	14 min
22	feniltiourea	IIId	19 min	40 min	4 min	11 min
23	N.N'-dietiltiourea	IIId	5 min	10 min	2 min	8 min
24	Etiltiourea	IIId	12 min	32 min	10 min	20 min
25	N.N'-diisopropil-tiourea	IIId	6 min	17 min	5 min	21 min
26	N.N'-dibutiltiourea	IIId	9 min	14 min	4 min	15 min
27	"Líquid dialcoholitioures 227" de la Pennsalt USA (mezcla eutéctica de 1,3-dietil y 1,3-dibutiltiourea)	IIId	7 min	16 min	7 min	20 min
28	N-alil-N'-( $\beta$ -hidroxil-etil)-tiourea	IIId	12 min	25 min	8 min	16 min
29	N-metil-N-feniltiourea	IIId	14 min	27 min	14 min	27 min
30	N.N'-difeniltiourea	IIId	33 min	f	21 min	f
31	ácido tiobarbitúrico	IIId	sin reacción		10 min	22 min
32	tiosemicarbazida	IIId	26 min	f	10 min	f

1

5

10

15

20

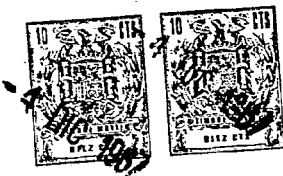
25

30

1

TABLA I (continuación)

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador
5	17 N-ciclohexil-N-etil-amonio-N-ciclohexil-N-etilditiocarbamato	IIc
	18 mercaptobenzotiazol	IIc
	19 sal Zn del anterior	IIc
10	20 tiourea	IIId
	21 aliltiourea	IIId
	22 feniltiourea	IIId
15	23 N.N'-dietiltiourea	IIId
	24 Etilentiourea	IIId
	25 N.N'-diisopropil-tiourea	IIId
	26 N.N'-dibutiltiourea	IIId
20	27 "Liquid dialcohiltioures 227" de la Pennsalt USA (mezcla eutéctica de 1,3-dietil y 1,3-dibutiltiourea)	IIId
	28 N-alil-N'-( $\beta$ -hidroxi-etil)-tiourea	IIId
25	29 N-metil-N-feniltiourea	IIId
	30 N.N'-difeniltiourea	IIId
	31 ácido tiobarbitúrico	IIId
30	32 tiosemicarbazida	IIId



I (continuación)

vador	sin base		con base	
	$t_{gel}$	$t_{max}$	$t_{gel}$	$t_{max}$
	3 min	f	2 min	f
	70 min	f	22 min	f
	2 <sup>h</sup>	f	2 min	10 min
	5 min	8 min	1 min	4 min
	12 min	25 min	8 min	14 min
	19 min	40 min	4 min	11 min
	5 min	10 min	2 min	8 min
	12 min	32 min	10 min	20 min
	6 min	17 min	5 min	21 min
	9 min	14 min	4 min	15 min
	7 min	16 min	7 min	20 min
	12 min	25 min	8 min	16 min
	14 min	27 min	14 min	27 min
	33 min	f	21 min	f
	sin reacción		10 min	22 min
	26 min	f	10 min	f



TABLA I (continuación)

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador	sin base t <sub>gel</sub> t <sub>max</sub>	con base t <sub>gel</sub> t <sub>max</sub>
33	mercaptobenzimidazol	III d	22 min f	28 min f
34	sal Zn del anterior	III d	26 min f	11 min 40 min
35	ácido O.O-dietilditiofosfórico	III e	2 <sup>h</sup> f	1 min 4 min
36	sal Na del anterior	III e	1 min 1 min	
37	sal NH <sub>4</sub> del mismo	III e	1 min 2 min	5 seg 1 min
38	dialcohiditiofosfato de cinc tecn. puro (AMOCO 195; 8,33% de cinc) III e	III e	4 <sup>h</sup> f	1 min 3 min
39	AMOCO 198 (véase 38, 8,80% de Zn)	III e	4 <sup>h</sup> f	1 min 4 min
40	ácido difenilditiofosfínico	III e	2 <sup>h</sup> f	1 min 3 min
41	benzolsulfhidrazida	III	1,5 <sup>h</sup> f	1 min 9 min
42	4-piridona	IV	53 min f	30 min f
43	trisisopropilfosfina	V	5 seg f	5 seg f
44	tributilfosfina	V	10 seg f	18 seg f
45	trioctilfosfina	V	5 seg f	5 seg f
46	trifenilfosfina	V	10 seg 40 seg	10 seg 40 seg
47	triethylfosfite	V	1 min 7 min	1 min 7 min

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I (continuación)

	Nº de ensayo	Activador	Clase de activador
5	33	mercaptobenzimidazol	IIId
	34	sal Zn del anterior	IIId
	35	ácido O.O-dietilditiofosfórico	IIe
10	36	sal Na del anterior	IIe
	37	sal NH <sub>4</sub> del mismo	IIe
	38	dialcohilditiofosfato de cinc tecn. puro (AMOCO 195; 8,33% de cinc)	IIe
15	39	AMOCO 198 (véase 38, 8,80% de Zn)	IIe
	40	ácido difenilditiofosfínico	IIe
	41	benzolsulfhidrazida	III
20	42	4-piridona	IV
	43	triisopropilfosfina	V
	44	tributilfosfina	V
	45	trioctilfosfina	V
25	46	trifenilfosfina	V
	47	triethylfosfito	V
30			



A I (continuación)

activador	sin base		con base	
	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>
Id	22 min	f	28 min	f
Id	26 min	f	11 min	40 min
Ie	2 <sup>h</sup>	f	1 min	4 min
Ie	1 min	1 min		
Ie	1 min	2 min	5 seg	1 min
Ie	4 <sup>h</sup>	f	1 min	3 min
Ie	4 <sup>h</sup>	f	1 min	4 min
Ie	2 <sup>h</sup>	f	1 min	3 min
II	1,5 <sup>h</sup>	f	1 min	9 min
I	53 min	f	30 min	f
	5 seg	f	5 seg	f
	10 seg	f	18 seg	f
	5 seg	f	5 seg	f
	10 seg	40 seg	10 seg	40 seg
	1 min	7 min	1 min	7 min

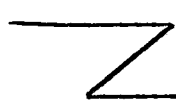
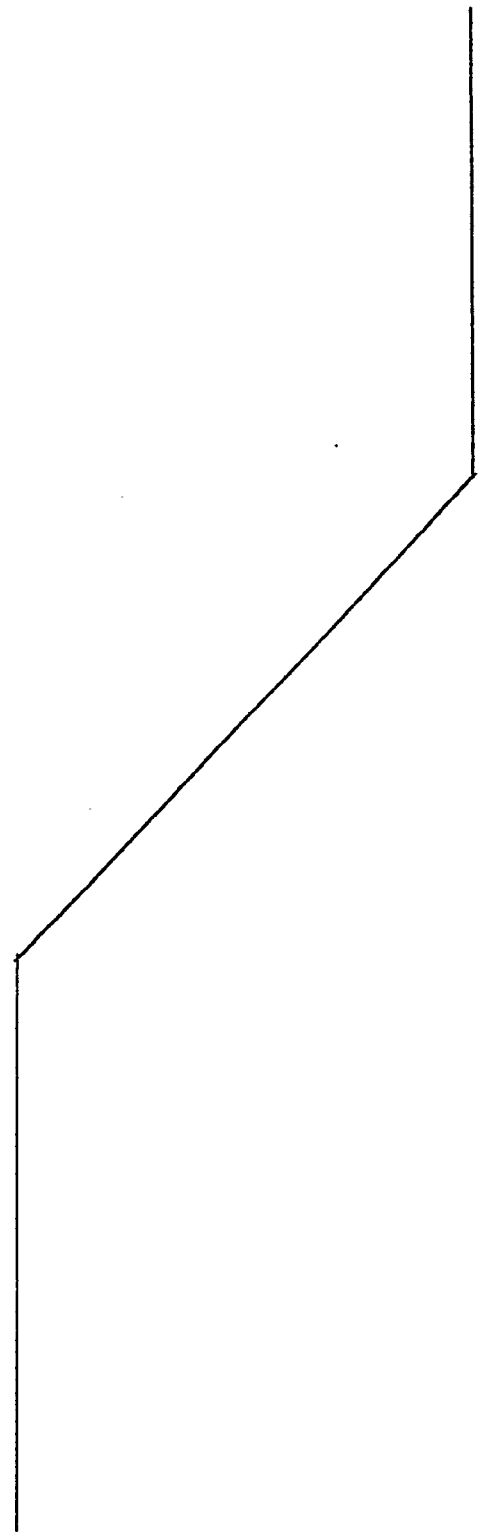




TABLA 2

Endurecimiento con 2,66 milimoles de t-butil-peretil-fumarato contenido en 2 ml de solución de trietil-fosfato

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador	sin base		con base	
			t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>
48	ácido mercaptosuccínico	I	4 <sup>h</sup>	f	9 min	47 min
49	ácido tiosalicílico	I	70 min	f	4 min	19 min
50	cisteamina · HCl	I	60 min	f	12 min	40 min
51	N.N'-dietiltiourea	IIIa	3 <sup>h</sup>	f	75 min	f
52	Na-O-dietilditiofosfato	IIIe	34 min	f	11 min	f
53	benzolsulfobidrazida	III	4 <sup>h</sup>	f	2,5 <sup>h</sup>	f
54	4-piridona	IV	4 <sup>h</sup>	f	75 min	f
55	trifenilfosfina	V	3 min	24 min	3 min	24 min



1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA 2

Endurecimiento con 2,66 milimoles de t-bu fumarato contenido en 2 ml de solución de tri

Nº de ensayo	Activador	Clase de activador
5	48 ácido mercaptosuccínico	I
	49 ácido tiosalicílico	I
	50 cisteamina · HCl	I
10	51 N.N'-dietiltiourea	IIId
	52 Na-O-O-dietilditiofosfato	IIe
	53 benzolsulfhidrazida	III
15	54 4-piridona	IV
	55 trifenilfosfina	V

20

25

30

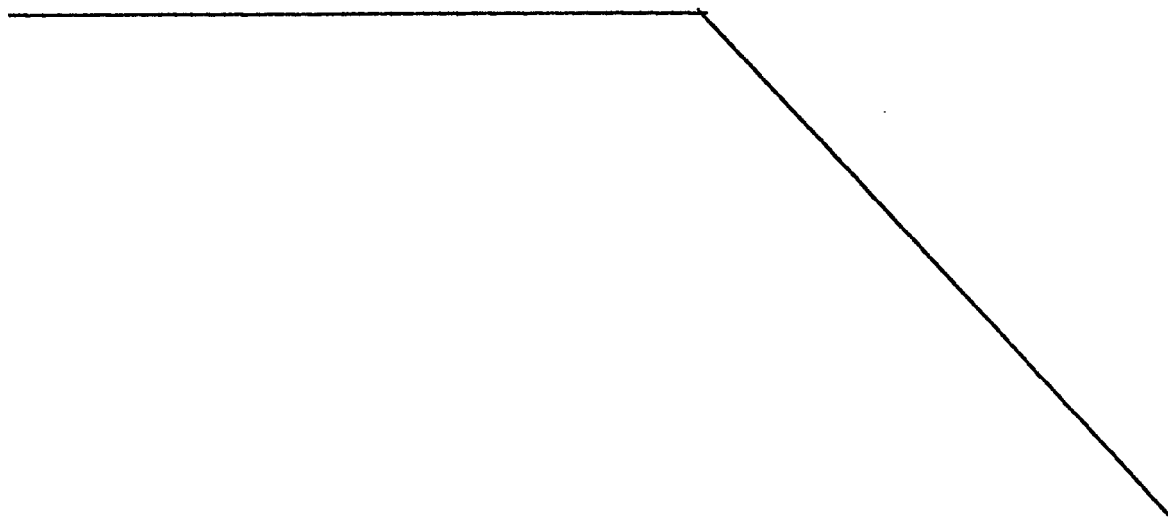
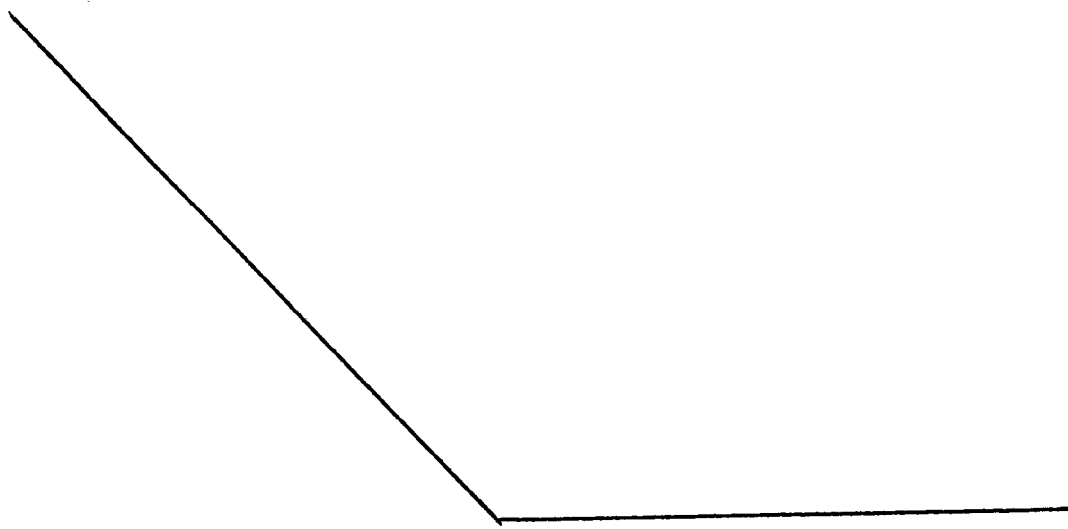




TABLA 2

2,66 milimoles de t-butil-peretil-  
ml de solución de trietil-fosfato

activador	sin base		con base	
	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>gel</sub>	t <sub>max</sub>
	4 <sup>h</sup>	f	9 min	47 min
	70 min	f	4 min	19 min
	60 min	f	12 min	40 min
	3 <sup>h</sup>	f	75 min	f
	34 min	f	11 min	f
	4 <sup>h</sup>	f	2,5 <sup>h</sup>	f
	4 <sup>h</sup>	f	75 min	f
	3 min	24 min	3 min	24 min





1 Ensayo 56:

Empleando 2,66 milimoles de trifenilfosfina y 2,66 milimoles de bisetilfumaroilperóxido se observa, sin base, un tiempo de gelatinización de 28 minutos, y el endurecimiento tiene lugar al cabo de 24 horas. La adición de una base, no tiene ningún efecto.

5 Los ejemplos demuestran que, al emplearse las combinaciones conforme al invento, se produce siempre una reacción, pero que ésta no tiene lugar por el contrario, por ejemplo, cuando se emplean otros compuestos conocidos en sí como "aceleradores", a base de mercaptanos simples o de aminas cíclicas secundarias (compárense los ensayos 1 - 4) en combinación con los peróxidos conforme al invento.

10 Ejemplo 2º:

15 Polimerización de monómeros a temperatura ambiente (20°)

En tubos de ensayo de 200 x 30 mm, se mezclaron 30 g de monómero con los componentes siguientes:

- a) 1,5 milimoles de peróxido conforme al invento;
- b) 1,5 milimoles de un compuesto adicionable conforme al invento;
- 20 c) eventualmente 1,5 milimoles de triisopropanolamina, como base.

Los tubos de ensayo se lavaron seguidamente en forma concienzuda con nitrógeno, dejándose después reposar cerrados, a temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas se examinó el producto polimerizado producido. Los resultados los muestran las tablas 3 - 6; la calificación se hizo de acuerdo con las características siguientes:

- = ninguna reacción, + - = vestigios de polimerizado,
- 30 + = polimerizado en cantidad precipitable;
- ++ = marcado aumento de la viscosidad de la muestra ;



1     +++ = solidificado (o prácticamente terminado de polimerizar)

          ) A continuación significan:

- 5     S<sub>1</sub>    = N,N'-dietiltiourea  
       S<sub>2</sub>    = ácido tiosalicílico  
       N<sub>1</sub>    = benzolsulfhidrazida  
       N<sub>2</sub>    = 4-piridona  
       P<sub>1</sub>    = trietilfosfito  
       P<sub>2</sub>    = trifenilfosfito  
 10     TBM    = butilpermaleinato terciario  
       TBPAP<sup>''</sup> = butilperetilfumaroato terciario  
       AFP<sup>''</sup>   = bis-(etilfumaroil-)peróxido.

15     Tabla 3a    Polimerización en sustancia de metilmetacrilato  
           El examen respecto a polimerizado precipitable, se realizó  
           incorporando 1 ml de la muestra a 5 ml de metanol.-

Acti- vador	sin peróxido		TBM		TBPAP <sup>''</sup>		AFP <sup>''</sup>	
	con base	sin base	con base	sin base	con base	sin base	con base	sin base
20    sin	-	-	-	-	-	-	-	-
S <sub>1</sub>	-	-	+++	+++	-	+		
S <sub>2</sub>	-	-	+++	+++	+	++	+	++
N <sub>1</sub>	-	-	-	+	-	++		
N <sub>2</sub>	-	-	++	++	++	++	+	++
25    P <sub>1</sub>	-	-	++	++	+++	+++	++	++
P <sub>2</sub>	-	-	++	++	+++	+++		

30



1      Tabla 4ª    Polimerización en sustancia de estírol  
El examen respecto a polimerizado precipitable, se realizó  
incorporando 1 ml de la muestra en 5 ml de metanol.-

5

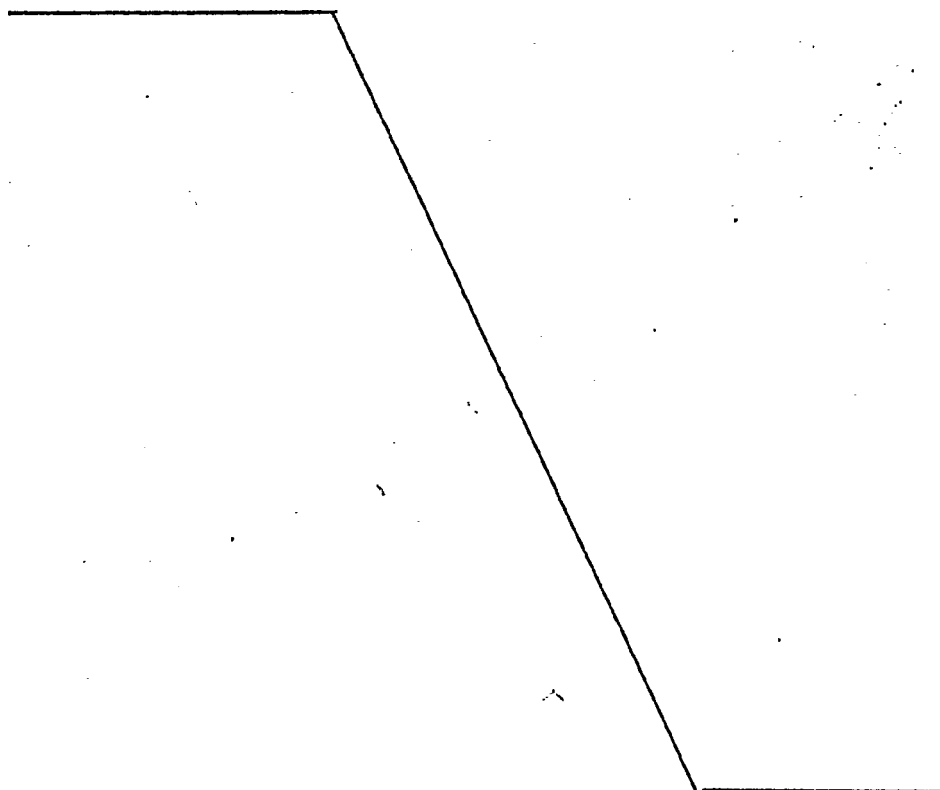
Activador	sin peróxido		TBPM	
	sin base	con base	sin base	con base
SIN	-	-	-	-
S <sub>1</sub>	-	-	++	++
S <sub>2</sub>	-	-	++	++
10    N <sub>1</sub>	-	-	+ -	+
N <sub>2</sub>	-	-	++	++
P <sub>1</sub>	-	-	+ -	+ -
P <sub>2</sub>	-	-	++	++

15

20

25

30





1 Tabla 5ª Polimerización en sustancia de acrilonitrilo  
 +++ significa aquí polimerización completa bajo deflagración, casi siempre ya al cabo de 1 hora

5

Activador	sin peróxido		TBPM		AFP	
	sin base	con base	sin base	con base	sin base	con base
sin	-	-	-	-	-	-
S <sub>1</sub>	-	-	+++	+++		
S <sub>2</sub>	-	-	+++	+++		
10 N <sub>1</sub>	-	-	+-	+	++	++
N <sub>2</sub>	-	-	++	++		
P <sub>1</sub>	-	-	++	++	+	+
P <sub>2</sub>	-	-	++	++		

15 Tabla 6ª Polimerización en sustancia de vinilacetato  
 La calificación se realizó incorporando a una solución saturada de sal común

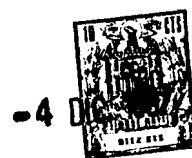
20

Activador	sin peróxido		TBPAF	
	sin base	con base	sin base	con base
sin	-	-	-	-
P <sub>1</sub>	-	-	++	+

25 Los ejemplos demuestran, que únicamente las combinaciones conforme al invento proporcionan éxito.

Los ensayos en blanco indicados, en los que faltan, o bien el peróxido conforme al invento, o bien las adiciones conforme al invento, no muestran ninguna reacción.

30 Tampoco proporcionaron reacción los ensayos en que, en lugar de los próxidos conforme al invento, se empleó el butilperbenzoato terciario normal.



1 Ejemplo 3º

Polimerización de monómeros a distintas temperaturas.

5 Los ensayos se realizaron de manera análoga al ejemplo 2º, y al cabo de 24 horas se comprobó el consumo mediante titulación volumétrica del contenido residual de monómero, o bien por determinación gravimétrica del producto polimerizado.

Tabla 7ª Polimerización de metilmetacrilato

10 La determinación del contenido residual de monómero se llevó a cabo por análisis volumétrico.

	Peróxido	Activador	Contenido residual de monómero en % al cabo de 24 horas a		
			20°	10°	0°
15	TBPM	S <sub>2</sub>	1,7	1,4	
	TBPM	N <sub>2</sub>	2,7	1,9	3,5
	TBPM	P <sub>1</sub>	1,6	1,9	
	TBPÄF	N <sub>2</sub>	0,7	56,6	
	TBPÄF	P <sub>1</sub>	4,5		

20 Tabla 8ª Polimerización de una solución al 50% de acrilonitrilo en dimetilformamida a 20°.

La parte de polímero se determinó, después de precipitar por medio de metanol, por vía gravimétrica.

	Iniciador	TBPM + S <sub>2</sub>	TBPM + N <sub>2</sub>	TBPÄF + N <sub>2</sub>	TBPÄF + P <sub>1</sub>
25	% de polimerizado al cabo de 24 horas	18,9	26,6	34,7	28,1

30 Ejemplo 4ª

Polimerización de metilmetacrilato

En esta serie de ensayos, un sistema conforme al inven-



1 to se compara en la polimerización en sustancia de en cada caso 150 g de metilmetacrilato, con el iniciador "clásico" lauroilperóxido.

5 A este particular se emplearon en todos los casos cada vez 7,5 milimoles de sustancia activa.

Se determinó el porcentaje de polímeros formados al cabo de distintas duraciones, a las temperaturas indicadas:

Iniciador	Temp. °C	% de polimerizado al cabo de				
		1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
10 TBPM/S <sub>2</sub>	20		2,4	6,0	9,5	15,6
Lauroil-	20		0,12	0,19	0,26	0,31
peróxido	40	2,0	4,2	6,5	9,8	12,8

15 Los ensayos demuestran que, al emplearse lauroilperóxido, hay que elegir las temperaturas aproximadamente 20° más altas, para conseguir el mismo consumo que con el sistema conforme al invento.

Ejemplo 5°

Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo

20 En estos ensayos se polimerizó cloruro de vinilo en suspensión acuosa (proporción: VC : H<sub>2</sub>O = 1 : 2), en presencia de 0,3% de alcohol polivinílico como agente auxiliar de la suspensión, a 30° C.

Iniciador	Consumo al cabo de 7 horas
25 0,5 % de lauroilperóxido	11,5 %
0,25 % de lauroilperóxido + 0,1 % de TBPM / P <sub>2</sub>	17,0 %

30 A pesar de que en el segundo caso se empleó tan sólo la mitad de la cantidad de lauroilperóxido, resulta un consumo



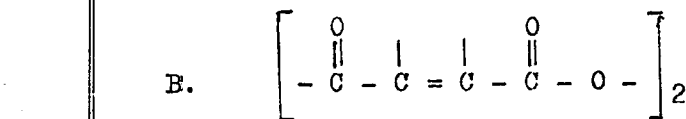
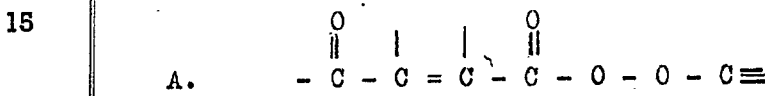
1 de polimerización claramente superior.

Los ejemplos muestran claramente la alta actividad de los sistemas conforme al invento, incluso en combinación con iniciadores corrientes.

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

- REIVINDICACIONES -

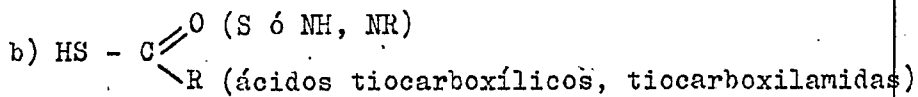
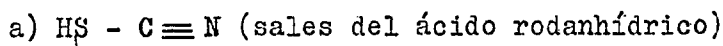
1. Un procedimiento para la polimerización de compuestos olefínicos no saturados una o varias veces, o bien de sus mezclas, caracterizado porque para el desencadenamiento de la polimerización se seleccionan combinaciones de uno o varios perésteres o diacilperóxidos, eventualmente en forma de sus sales y derivados de ácidos  $\alpha, \beta$ -no saturados- $\gamma$ -carbonilcarboxílicos de las fórmulas generales A y B



20 con heterocompuestos de las clases

I. compuestos sulfhidrúlicos polifuncionales, tales como ácidos mercaptocarboxílicos, hidroxí y aminomercaptanos, así como ácidos mercaptoamínicos y sus ésteres, con una distancia entre grupos de 2 - 4 átomos de carbono;

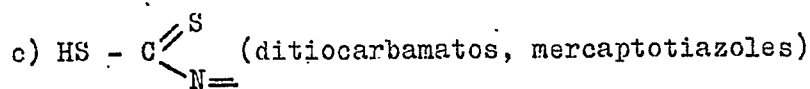
25 II. compuestos con grupos sulfhidrúlicos en enlaces múltiples heterogéneos de las fórmulas generales



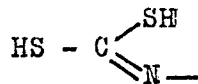


1367

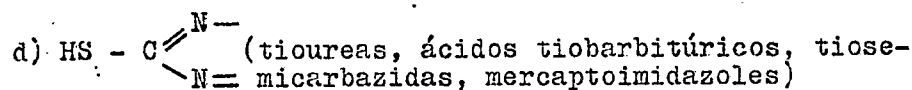
1



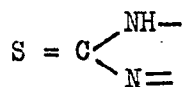
o respectivamente



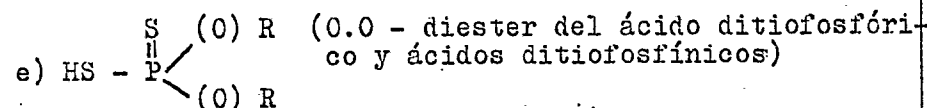
5



o respectivamente



10



III. Alcohol y arilsulfonilhidrazidas  $\text{R} - \text{SO}_2 - \text{NHNH}_2$ ;

IV. 4-hidroxipiridinas o de las 4-piridonas tautómeras;

15

V. fosfinas  $\text{R}_3\text{P}$  y fosfitos terciarios  $(\text{RO})_3\text{P}$ , significando R en las fórmulas de más arriba radicales alcoholes inferiores con preferentemente 1 - 6 átomos de carbono, o bien un radical arilo.

20

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse adicionalmente una base orgánica, preferentemente una amina terciaria, alifática o heterocíclica.

25

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse al mismo tiempo varios de los peróxidos conforme al invento y/o activadores.

4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por agregarse todavía otros iniciadores y/o "aceleradores" en sí conocidos.

30

5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse t-butilpermaleinato



1 y/o bis-(etilfumaroil-)peróxido en calidad de peróxido.

5 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse resinas de poliéster no saturadas, etileno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estírol, divinilbenzol, ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico.

10 7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por trabajarse en presencia de sustancias auxiliares usuales, tales como disolventes, emulgentes, reguladores, estabilizadores, materias de carga, pigmentos, inhibidores o similares.

15 8.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS OLEFINICOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria, que consta de veintidós páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de diciembre de 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30