

4 2 0 2 3 6

416236



P.- 54.617

BEG/LES
446/72 Sp.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en España

F.C. 21-7-75

por VEINTE años

Int. Cl.²: C08F

A nombre de AKZO N.V.

entidad holandesa

establecida en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE REACCIONES
QUIMICAS INICIADAS POR PEROXIDOS ORGANICOS"

(Clase Internacional C08j, B01j)

116236



5 La presente invención se refiere a procedimientos químicos que hacen uso de peróxidos orgánicos en calidad de iniciadores y concierne en particular a ciertos nuevos peróxidos orgánicos que son adecuados para la iniciación de reacciones químicas.

10 Es sabido que compuestos los etilénicamente insaturados, tales como etileno, estireno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo y otros ésteres vinílicos o mezclas de estos compuestos, tales como mezclas de etileno y acetato de vinilo, estireno y acrilonitrilo, o cloruro de vinilo y acetato de vinilo, pueden experimentar polimerización o copolimerización en presencia de peróxidos orgánicos generadores de radicales libres.

15 Asimismo, es sabido que la copolimerización de resinas poliéster insaturadas tiene lugar en presencia de peróxidos orgánicos generadores de radicales libres.

20 La expresión "resinas de poliéster insaturadas", tal como se emplea en esta memoria, significa mezclas de poliésteres insaturados y uno o más monómeros que contienen uno o más grupos $\text{CH}_2 = \text{C} <$; ejemplos de tales monómeros son estireno, viniltolueno, metacrilato

25

416236

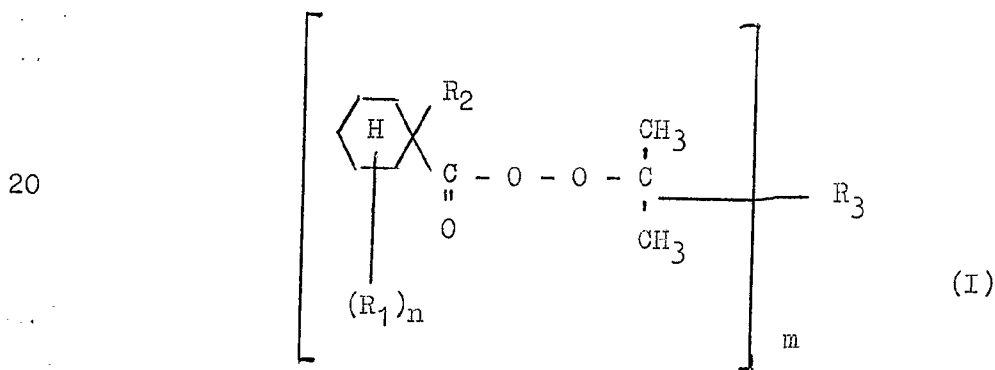


de metilo, ftalato de dialilo y divinil-benceno.

La relación en peso de monómero a poliéster insaturado está comprendida por lo general entre 30 y 50% de monómero para 70% a 50% de poliéster.

5 El poliéster insaturado se obtiene haciendo reaccionar aproximadamente cantidades equivalentes de un alcohol polivalente, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o dietilenglicol, y un ácido carboxílico dibásico insaturado, por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o los anhídridos correspondientes, 10 si se desea, en presencia de un ácido saturado, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetracloroftálico, ácido malónico, ácido adipico, ácido succínico o ácido sebácico.

15 Se ha encontrado ahora que perésteres orgánicos que tienen la fórmula general:



25 en la cual R₁ y R₂ son iguales o diferentes y cada uno

416236



de ellos representa un grupo alcoholo inferior, n es un número entero comprendido entre 0 y 6, m es 1, 2 ó 3, y en la cual:

5 cuando m es 1, R_3 es un grupo alcoholo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo; cuando m es 2, R_3 es un grupo alcoholeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo fenileno; o bien,

10 cuando m es 3, R_3 es un grupo bencenotriílo, son adecuados para uso como iniciadores en reacciones químicas iniciadas por radicales libres.

Ejemplos de compuestos de tipo peróxido que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son: perésteres derivados de hidroperóxido de terc.butilo
15 y los ácidos carboxílicos siguientes: ácido 1-metilciclohexano-carboxílico, ácido 1-etilciclohexano-carboxílico, ácido 1,3,3-trimetilciclohexano-carboxílico, ácido 1,3,3,5,5-pentametilciclohexano-carboxílico, y ácido 1,4,4-trimetilciclohexano-carboxílico; perésteres
20 derivados de hidroperóxido de cumilo y los ácidos carboxílicos que acaban de mencionarse; perésteres derivados de hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo y los ácidos carboxílicos acabados de mencionar;
25 perésteres bifuncionales derivados de 2,5-dihidropoxi-2,5-dimetilhexano y los ácidos carboxílicos que se

416236



acaban de mencionar; perésteres bifuncionales deriva-
dos de dihidroperóxido de meta- ó para-diisopropil-
benceno y los ácidos carboxílicos que se acaban de
mencionar; y también los perésteres trifuncionales de-
5 rivados de trihidroperóxido de 1,3,5-triisopropilbence-
no y los ácidos carboxílicos que se acaban de mencio-
nar.

Los peróxidos de acuerdo con la fórmula an-
terior (I) son excelentemente adecuados para iniciar
10 la polimerización o copolimerización de monómeros vi-
nílicos, por ejemplo cloruro de vinilo, acetato de vi-
nilo, acrilonitrilo, ésteres de acrilato y ésteres de
metacrilato, a una temperatura comprendida entre 25°
y 80°C, preferiblemente entre 35° y 70°C. Adicional-
15 mente, se pueden utilizar los mismos peróxidos en la
copolimerización de resinas poliéster insaturadas a
una temperatura superior a 30°C. Estos peróxidos se
pueden utilizar también en la polimerización a alta
presión de etileno a presiones de 1000 a 3000 atm, uti-
20 lizando temperaturas de 50° a 100°C para operación por
cargas y temperaturas de 150° a 300°C para operación
continua. Se ha encontrado que los peróxidos de acuer-
do con la invención tienen una velocidad de descomposi-
ción mayor que el perpivalato de terc.butilo, el cual
25 se ha utilizado la mayoría de las veces para los fines

416230



que se han descrito anteriormente en esta memoria.

La velocidad de descomposición de un peróxido puede venir indicada por su período de vida media, es decir, por el tiempo requerido para la descomposición de la mitad de la cantidad del peróxido de que se trate, a una temperatura dada (Modern Plastics Núm. 6, 142, 1959). Una indicación de la reactividad de un peróxido a una temperatura dada puede deducirse de la constante de velocidad de polimerización (K_p), que tiene la fórmula:

$$R_p = K_p \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

en la cual: R_p = velocidad de polimerización

K_p = constante de velocidad de polimerización

M = concentración del monómero, e

I = concentración del iniciador.

Utilizando los peróxidos de acuerdo con la invención, se consigue una polimerización o copolimerización completa del monómero a (co)polimerizar o una reticulación de la resina de poliéster insaturada, en un período de tiempo más corto que con el perpivalato de terc.butilo conocido.

En ciertos casos, los peróxidos de acuerdo con la invención pueden utilizarse con ventaja en com-

416236



binación con otros compuestos generadores de radicales, por ejemplo peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, peróxido de dialcuroílo, azobisisobutironitrilo, y peroxipivalato de terc.butilo.

5 Por ejemplo, en la polimerización del etileno, es ventajoso utilizar uno (o más) de los peróxidos de acuerdo con la invención en combinación con un peréster, p.ej., peroxibenzoato de terc.butilo, peroxiacetato de terc.butilo ó peroxi-3,5,5,-trimetilhe-
10 xoato de terc.butilo; con un peroxicarbonato, p.ej., peroxi-isopropilcarbonato de terc.butilo; con un percetal, p.ej., 1,1-di-terc.butilperoxi-3,5,5-trimetilciclohe-
 xano; o con un peróxido de dialcoholo, p.ej., peróxido de di-terc.butilo.

15 Adicionalmente, se pueden emplear aceleradores en estas polimerizaciones o copolimerizaciones. Por ejemplo, en la reticulación de resinas de poliés-
 ter insaturadas, pueden utilizarse satisfactoriamente aceleradores tales como naftenato de cobalto, isooc-
20 tato de cobalto o isononanoato de cobalto.

 La polimerización o copolimerización con ayuda de los peróxidos de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de acuerdo con las técnicas usuales en los aparatos apropiados. La cantidad de
25 iniciador a añadir depende de las condiciones de poli-

416236



merización o copolimerización, pero usualmente ascien-
de a 0,01% - 10% en peso, preferiblemente a 0,05% -
1,0% en peso, calculado sobre el peso inicial de mo-
número. La polimerización se puede llevar a cabo en
5 bloque, en suspensión o en presencia de disolventes.

Puede mencionarse que el percarboxilato
de terc.butil-1-metilciclohexano se ha descrito en
Chem. Berichte 104 (1971) 3429-55 y que el percarbo-
xilato de terc.butil-1,4-dimetilciclohexano se ha des-
10 crito en J. Org. Chem. 35 (1970), Núm. 6, págs. 1789-94.
Estos compuestos corresponden a la fórmula general (I)
cuando m es 1, $R_1 = R_2 = R_3 = -CH_3$ y n es 0 y 1 res-
pectivamente. No obstante, el empleo de estos compues-
tos para iniciar reacciones químicas no se menciona
15 en ninguna de las publicaciones.

Los ejemplos que siguen ilustran la inven-
ción. En estos ejemplos, cuando se hace referencia a
una resina poliéster, dicho término se refiere a una
composición "patrón" de uso general obtenida haciendo
20 reaccionar, de manera conocida, 1 mol de anhídrido
del ácido ftálico y 1 mol de anhídrido del ácido ma-
leico con 2,1 moles de propilenglicol de tal modo que
se obtenga un índice de acidez de 35 y añadiendo lue-
go, a 66 partes en peso del poliéster insaturado así
25 obtenido, mientras que se agita enérgicamente, 33 par-

416236



15

tes en peso de estireno que contienen 0,01% de hidroquinona y 0,005% de para-terc.butilcatecol.

Los peróxidos utilizados en los ejemplos se indican como sigue:

- 5 (1) carboxilato de terc.butilperoxi-1-metilciclohexano;
(2) carboxilato de terc.butilperoxi-1,3,3-trimetilciclohexano;
(3) carboxilato de cumilperoxi-1-metilciclohexano;
10 (4) 2,5-bis(1-metilciclohexilcarbonilperoxi)-2,5-dimetilhexano;
(5) carboxilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-1-metilciclohexano;
15 (6) perpivalato de terc.butilo

15 EJEMPLO I

Se llenaron ampollas de 25 ml con soluciones 0,1 molares de carboxilato de terc.butilperoxi-1-metilciclohexano en benceno. Se cerraron después herméticamente las ampollas por fusión, y se introdujeron en un
20 termostato que tenía una temperatura constante. En diversos momentos, se sacó una ampolla del termostato, se enfrió rápidamente y se determinó a continuación el contenido de peróxido en la solución. Representando gráficamente dicho contenido en función del tiempo, se
25

416236



obtuvo una línea recta. El punto de intersección de esta línea recta con la línea que indicaba un contenido de 50% indicaba el período de vida media ($t^{1/2}$) del peróxido. Repitiendo el experimento a diversas temperaturas, se obtuvieron más valores de $t^{1/2}$. La representación gráfica de $t^{1/2}$ en una escala logarítmica en función de $\frac{1}{T} \times 10^4$, dió una línea recta. Por extrapolación de esta línea recta a temperaturas superiores, se obtuvieron los valores siguientes para los peróxidos de acuerdo con la invención y para el perpivalato de terc.butilo conocido (6):

15

20

25

Peróxido	$t_{1/2}$ (°C)	
	60 seg.	10 seg.
(1)	101	120
(2)	104	123
(3)	91	110
(4)	92	110
(5)	91	109
(6)	113	132

EJEMPLO II

416236

15



Se introdujo una solución de 0,189 g de carboxilato de terc.butilperoxi-1-metilciclohexano (1) en 94,6 g de metacrilato de metilo puro en un dilatómetro en el que se hizo luego cierto vacío a presión reducida. Se introdujo luego el dilatómetro en un baño termostático que se había ajustado a la temperatura de polimerización. Subsiguientemente, se determinó la contracción de volumen durante un tiempo dado, y a partir de esto se calculó después la conversión y, posteriormente, el valor de K_p .

De un modo análogo, se determinó el valor K_p de peróxidos de acuerdo con la invención, y se comparó con el valor K_p de un peróxido conocido. Los resultados son como sigue:

15

Peróxido	Concentración, % referido a monómero	$K_p \times 10^4$		
		30°C	40°C	50°C
(1)	0,2	-	1,95	4,37
(2)	0,2	-	2,04	4,80
(3)	0,2	1,36	3,04	-
(4)	0,2	-	2,80	6,70
(5)	0,2	1,47	3,12	-
(6)	0,2	-	1,40	3,20

20

25



4167 30

EJEMPLO III

Se introdujeron 340 ml de una solución al
0,1% de un polo(alcohol vínfilico) (Elvanol 50-42) en
5 agua desmineralizada, en un autoclave de 1 litro de ca-
pacidad. Después de cerrarlo herméticamente, se hizo
el vacío en el autoclave a presión reducida. Subsiguien-
temente, se añadieron 200 g de cloruro de vinilo, en
el que se habían disuelto 120mg (5,6 milimoles) de
10 carboxilato de terc.butilperoxi-1-metilciclohexano. La
temperatura del autoclave se ajustó luego a 55°C y se
mantuvo dicha temperatura durante 8 horas. Se obtuvie-
ron 174 g de poli(cloruro de vinilo). La conversión as-
cendió a 87%.

15

EJEMPLO IV

Se añadió 1,0% en peso de un peróxido a la
resina "Patrón" descrita anteriormente en esta memoria.
20 Subsigientemente, se calentó la resina a 50°C. Se de-
terminaron el tiempo de gelificación, el tiempo míni-
mo de curado y el pico exotérmico. Los resultados ob-
tenidos se tabulan a continuación.

25

416236



	Peróxido	Tiempo de gelificación en min.	Tiempo de curado mínimo en min.	Pico exotérmico en °C.
5	(1)	8,0	12,5	213
	(2)	5,5	8,0	208
	(3)	9,8	11,1	208
	(4)	14,5	16,6	210
	(5)	9,6	10,7	216
10	(6)	29,0	33,0	200

EJEMPLO V

15

Se introdujeron 0,14 ml de una solución de 10% en peso de carboxilato de terc.butilperoxi-1-metil-ciclohexano en éter de petróleo en un reactor de acero de 100 cm³ para polimerización por cargas. Después que se hubo cerrado el reactor, se purgó con nitrógeno el aire contenido en su interior. Seguidamente, se llenó el reactor con etileno exento de oxígeno a una presión de 1000 atm y se calentó la mezcla a 75°C. El etileno consumido por polimerización se repuso continuamente. Al cabo de 35 minutos, se dió por terminada

25

4:0250



la polimerización, y se enfrió y abrió el reactor. Se obtuvieron 7,1 g de polímero de etileno de color blanco.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 7 de Julio de 1972, bajo el Número 7209462, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

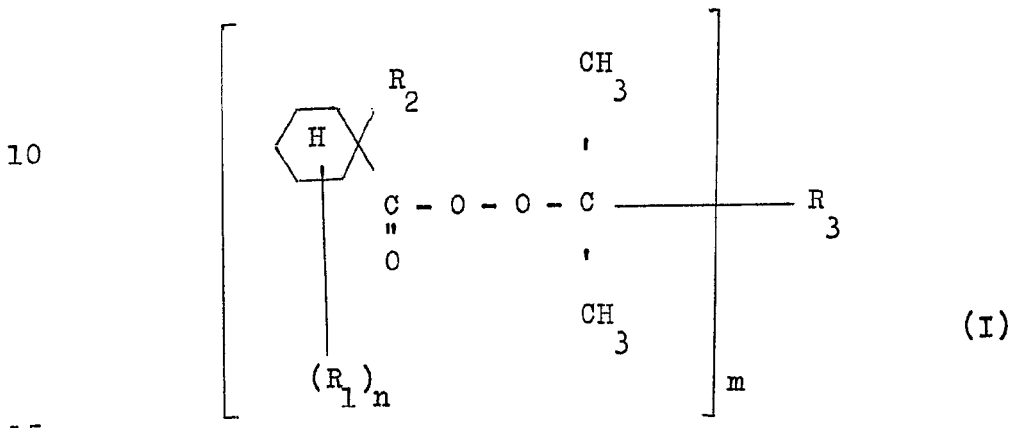
1ª.- Un procedimiento para la realización

8.2.74

416236



de reacciones químicas iniciadas por peróxidos orgánicos, en particular polimerizaciones y copolimerizaciones en que intervienen radicales, en el cual se utiliza como iniciador un peróxido orgánico que tiene la fórmula general:



en la que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa un grupo alcoholo inferior, n es un número entero comprendido entre 0 y 6, m es 1, 2 ó 3 y en la que, cuando m es 1, R_3 es un grupo alcoholo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo; cuando m es 2, R_3 es un grupo alcoholeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo fenileno; o, cuando m es 3, R_3 es un grupo benzenotriílo.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la

416236



reivindicación 1ª, en el que se utilizan uno o más de los peróxidos de fórmula (I) en asociación con uno o más de otros compuestos generadores de radicales.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, para la polimerización de etileno, en el que se utilizan uno o más de los peróxidos de fórmula (I) en asociación con un peréster, un peroxi-carbonato, un percetal o un peróxido de dialcoholo.

10 4ª.- Un procedimiento para la realización de reacciones químicas iniciadas por peróxidos orgánicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

71 MAR 1974

P.A.

Oscar G. Elizaburu
Per Poder. *[Signature]*

20

25 *[Signature]*

8.2.74

- 16 -

EAS.-