

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES 460791 AI

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO
460791
FECHA DE PRESENTACION
15 JUL 1977

6 NOV 1978
PATENTE DE INVENCION

69 PRIORIDADES:		
70 NUMERO	71 FECHA	72 PAIS
P 26 32 294.1	17 de julio de 1976	República Federal Alemana
P 26 56 782.8	15 de diciembre de 1976	República Federal Alemana
73 FECHA DE PUBLICIDAD	74 CLASIFICACION INTERNACIONAL	75 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
76 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE REACCION CONTENIENDO SILILETERES OLIGOMEROS		
77 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana		
78 INVENTOR (ES)		
Heinrich Wolfers., Hans Rudolph., Hans Jürgen Rosenkranz		
79 TITULAR (ES)		
80 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

La presente invención se refiere a mezclas de reacción que se obtienen por reacción de metales no nobles con α -arilcetonas o arilaldehidos y di-, tri- ó tetracloroorgano-silanos, poliorganosilados o -siloxanos clorados, a un procedimiento para su obtención y a su empleo como iniciadores para las reacciones de polimerización radicalmente iniciables.

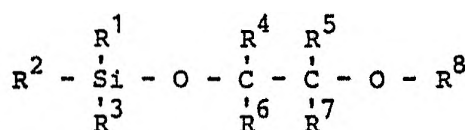
Por la publicación alemana DAS 1 216 877 y 1 219 244 así como por la publicación alemana DOS 2 131 623 y 2 164 482 se conoce que los 1,1,2,2-tetraaril-1,2-dihidroxi-
etanos sus éteres de alquilo y éteres de sililo son adecuados como iniciadores para las reacciones de polimerización radicales. Contrario a los conocidos catalizadores de peróxido se pueden manipular sin peligro alguno. El endurecimiento de las sustancias radicalmente polimerizables se puede regular en presencia de estos iniciadores por conducción de la temperatura en forma fácil y segura.

El cometido de la presente invención era poner a disposición sustancias que sean adecuadas como iniciadores para las reacciones de polimerización radicales, donde su efecto iniciador sin embargo no se base en las posibilidades de reacción de la agrupación peróxido. Las sustancias deseadas deberían ser además de buena estabilidad al almacenamiento a temperatura ambiente en los sistemas polimerizables, a temperaturas más elevadas, sin embargo superar los iniciadores libres de peróxido ya conocidos con respecto a su reactividad en concentraciones lo mas reducidas posible en el sistema capaz de polimerización.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la reacción de metales no nobles, preferentemente los metales del 1º y 2º grupo principal del sistema periódico, especialmente

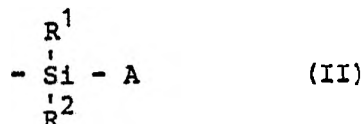
litio, sodio, potasio, magnesio ó calcio, así como aluminio con α -arilcetonas ó arilaldehidos y di-, tri- ó tetracloroorganosilanos, poliorganosilanos ó -siloxanos clorados, en un disolvente inerte conducen fácilmente y en un rendimiento muy alto a mezclas de reacción que ya en concentraciones reducidas, parcialmente ya a temperaturas a partir de 40°C, producen un endurecimiento rápido y completo de las sustancias a polimerizar. Además, los sistemas polimerizables con un contenido en mezclas de reacción iniciadoras según la presente invención se caracterizan por una estabilidad al almacenamiento relativamente alta. Otra ventaja de los iniciadores según la presente invención es que en la descomposición en radicales no liberan ninguna sustancia volátil que pudiera provocar una formación de burbujas indeseada en el polímero.

Objeto de la invención son los sililéteres oligómeros con un peso molecular, determinado como promedio numérico, de 500 hasta 5000, preferentemente de 800 hasta 2500, de fórmula I

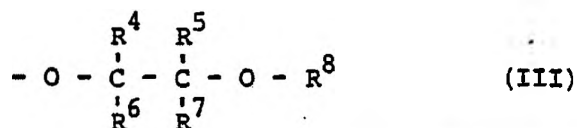


donde R^1 significa metilo, etilo, fenilo, bencilo, clorometilo, R^2 significa cloro, hidroxilo, metoxi, etoxi, R^3 ó A, R^3 significa cloro, hidroxilo ó A, R^4 y R^5 significan restos arilo, en caso dado sustituidos por C_1 - C_4 -alquilo (preferentemente metilo), metoxi, cloro ó fluor (preferentemente fenilo, tolilo, p-terc.butilfenilo, o- y p-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, naftilo, bifenililo, m-metoxifenilo), R^6 y R^7 bien significan R^4 ó bien R^5 ó restos alquilo, en caso dado susti-

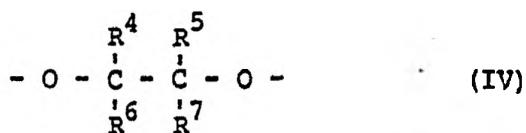
5 tuido por C₁-C₄-alquilo (preferentemente metilo), metoxi, cloro ó fluor, con 1 - 6 átomos de carbono (preferentemente metilo, etilo, isopropilo), restos cicloalquilo con 5 - 7 átomos de carbono (preferentemente ciclohexilo) e hidrógeno, R⁸ significa hidrógeno o un resto sililo de fórmula II



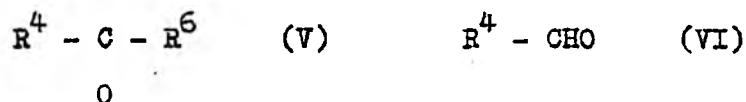
y A significa un resto de fórmula III



10 donde los compuestos de fórmula I pueden contener de una a veinte veces la estructura parcial IV



15 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de mezclas de reacción que son adecuadas como iniciadores para reacciones de polimerización radicalmente iniciables, caracterizado porque 1 mol de una α -arilcetona o de un arilaldehído de fórmulas V ó VI



donde R⁴ y R⁶ tienen los significados arriba indicados, y aproximadamente la cantidad equivalente de un metal no noble, pre

ferentemente unos 0,5 moles de un metal del 2º grupo principal del sistema periódico, tal como magnesio o calcio, ó aproximadamente 1 mol de un metal del 1º grupo principal del sistema periódico, tal como litio, sodio o potasio, o aproximadamente 1/3 moles de un metal del 3º grupo principal del sistema periódico, tal como aluminio, en un disolvente aprótico inerte, se hace reaccionar a -10 hasta +70, preferentemente -5 hasta 50°C, siempre que sea necesario bajo enfriamiento, con 0,4 hasta 0,8, preferentemente 0,5 hasta 0,6 moles de un dicloroorganosilano de fórmula VII



ó con 0,25 hasta 0,6, preferentemente 0,3 hasta 0,4 moles de un tricloroorganosilano de fórmula VIII



ó con 0,1 hasta 0,7 moles de tetraclorosilano, preferentemente poliorganosilano ó -siloxano conteniendo 2 a 6 átomos de carbono, con un peso molecular de 150 hasta 3000, preferentemente 150 hasta 1500, hasta que haya terminado la reacción exotérmica, se hidroliza, la fase orgánica se separa y el disolvente se extrae a 20° C y una presión entre 2 y 6 Torr, donde R¹ tiene el significado arriba indicado y R^{2'} representa los mismos sustituyentes como mas arriba indicados para R² pero exceptuando A.

Otro objeto de la invención son las mezclas reacción obtenibles según este procedimiento.

Los sililéteres oligómeros obtenidos de tetraclorosilanos, poliorganosilanos clorados o bien -siloxanos presentan un peso molecular, determinado como promedio numeral,

de 500 hasta 12000, preferentemente de 2000 hasta 8000. Estos contienen por regla general de una a veinte veces la estructura parcial IV.

5 Los poliorganosilanos y poliorganosiloxanos que contienen átomo de cloro a emplear según la presente invención, pueden contener 2 a 20 átomos de silicio; las valencias no saturadas por silicio, cloro y siloxi llevan grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 1 - 20, preferentemente 1 - 6 átomos de carbono, especialmente metilo, etilo, fenilo.

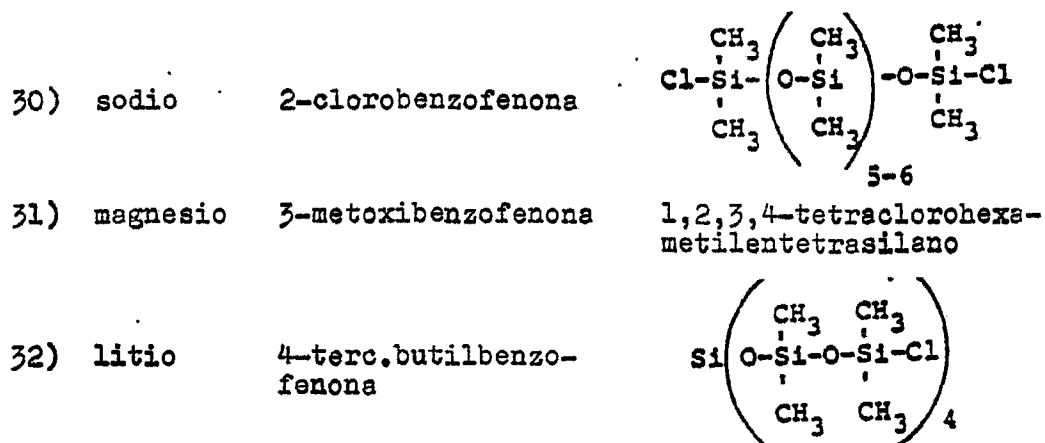
10 Otro objeto de la invención es el empleo de las mezclas de reacción según la presente invención como iniciadores para las reacciones de polimerización radicalmente iniciables.

15 El peso molecular de los silinéteres según la presente invención se determina hasta un peso molecular de 3000 osmométricamente por presión de vapor, con un peso molecular superior a 3000 osmométricamente por membrana, en cada caso en acetona como disolvente. Los pesos moleculares de las distintas fracciones de las mezclas de reacción según la presente invención se pueden determinar por cromatografía de gel (mediante sustancias de calibración).

20 Como ejemplos de los aldehidos o bien cetonas y silanos a emplear como productos de partida se mencionan a continuación distintos participantes en la reacción:

25	1) magnesio	benzaldehido	triclorometilsilano
	2) magnesio	benzaldehido	triclorofenilsilano
	3) magnesio	benzaldehido	diclorometilsilano
	4) magnesio	acetofenona	triclorometilsilano
	5) sodio	acetofenona	difenildiclorosilano
30	6) magnesio	propiofenona	triclorometilsilano

	7)	litio	isopropilfenilcetona	triclorometilsilano
	8)	magnesio	ciclohexilfenilcetona	triclorometilsilano
	9)	magnesio	benzofenona	triclorometilsilano
	10)	magnesio	benzofenona	diclorometilsilano
5	11)	sodio	benzofenona	triclorofenilsilano
	12)	litio	4,4-dimetilbenzofenona	triclorometilsilano
	13)	potasio	benzofenona	diclorodifenilsilano
	14)	calcio	4-t-butilbenzofenona	triclorometilsilano
	15)	magnesio	4-clorobenzofenona	triclorometilsilano
10	16)	sodio	2-metilbenzofenona	diclorodimetilsilano
	17)	magnesio	2-clorobenzofenona	triclorometilsilano
	18)	magnesio	2,4-diclorobenzofenona	tricloroetilsilano
	19)	magnesio	3-metoxibenzofenona	dicloroetoximetilsilano
	20)	magnesio	naftilfenilcetona	triclorometilsilano
15	21)	magnesio	4-fenilbenzofenona	triclorometilsilano
	22)	magnesio	4-benzoilbenzofenona	triclorometilsilano
	23)	magnesio	benzaldehido	tetraclorosilano
	24)	aluminio	acetofenona	1,2-diclorotetrametildisilano
	25)	magnesio	acetofenona	tetraclorosilano
20	26)	aluminio	isopropilfenilcetona	$\text{Cl}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\left(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{O-Si}}}\right)_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{Cl}$
	27)	magnesio	benzofenona	tetraclorosilano
	28)	magnesio	benzofenona	1,1,2-triclorotrimetildisilano
	29)	aluminio	benzofenona	$\text{CH}_3-\text{Si}\left(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{O-Si}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{O-Si}}}-\text{Cl}\right)_3$



Disolventes apróticos inertes son, por ejemplo, los aromatos alquílicos, tales como benceno y tolueno, los éteres, tales como sietiléter, diisopropiléter, dibutililéter, anisol, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, los trialquílfosfatos, tales como trietilfosfato, tributilfosfato; las amidas N,N-disustituidas, tales como dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y tris-(dimetilamida) del ácido fosfórico. Otros disolventes adecuados se describen en Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), tomo XIII/2 a, pág. 59 - 70, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1973. Han demostrado ser especialmente adecuadas las mezclas de disolventes de 0 - 80 partes en peso de benceno o tolueno, 2 - 98 partes en peso de tetrahidrofurano y 2 - 98 partes en peso de trietilfosfato ó tris-(dimetilamida) del ácido fosfórico. Para no diluir innecesariamente la mezcla de reacción se emplea por lo general el menor disolvente posible. Por regla general es totalmente suficiente una proporción en peso entre compuesto ceto y disolvente de 1:1.

Se recomienda tener en consideración que bajo las condiciones de reacción ya es posible una descomposición parcial. En caso de que por lo tanto la mezcla de reacción de la presente invención presentase reducida reactividad, que se deba a una descomposición del compuesto que actua como iniciador

durante su preparación, se recomienda una reducción de la temperatura de reacción.

Las mezclas de reacción según la presente invención se caracterizan por alta reactividad. Así superan a los derivados de benzpinacol monomeros con respecto a su reactividad.

Las mezclas de reacción según la presente invención son parcialmente activas ya a temperaturas superiores a 40°C. Un endurecimiento total y rápido se logra por regla general empleando un 0,02 hasta 1, preferentemente un 0,05 hasta 0,8 % en peso de mezcla de reacción según la presente invención, referido a la sustancia a polimerizar.

El comienzo de la polimerización se logra mediante calentamiento de una mezcla de la sustancia a polimerizar y mezcla de reacción según la presente invención por encima de una temperatura de iniciación fácilmente a determinar en cada caso individual. El endurecimiento de los sistemas radicalmente polimerizables se efectúa por regla general entre 60 y 200°C

El endurecimiento se puede efectuar en forma continuada, si se desea, sin embargo, también escalonadamente. (véase patente británica 1 041 641).

Mediante una simple reacción de color es posible determinar la temperatura de arranque de las mezclas de reacción del iniciador de la presente invención: Los radicales que se forman en la descomposición térmica son capaces de descolorar los colorantes quinoides. Para la realización del ensayo se disuelve una pequeña cantidad de colorante quinoide, por ejemplo, azul de metileno, tionina o rojo neutro, en un disolvente que esté libre de oxígeno molecular, por ejemplo, glicol, xileno, y se agrega una cantidad como mínimo equivalente de la mezcla de reacción según la presente invención. La temperatu-

ra bajo la cual descolorea el colorante es la temperatura de arranque de la mezcla de reacción iniciadora.

La temperatura de arranque depende en gran escala de la estructura de los compuestos según la fórmula I. Los iniciadores con muchos restos (por ejemplo, arilo) rellenos de espacio se caracterizan (especialmente en los restos arilo orto-sustituidos) por una temperatura de arranque relativamente baja; los iniciadores donde R^6 y R^7 están por grupos alquilo o hidrógeno, se descomponen a temperaturas más altas y bajo circunstancias son aun estables hasta los 80°C en la sustancia a polimerizar.

Como sustancias cuya polimerización se puede iniciar por las mezclas de reacción según la presente invención entran en consideración todos los compuestos o mezclas polimerizables en forma radical, por ejemplo, tanto los dienos conjugados como butadieno, isopreno, cloropreno; cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno; compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno, divinilbenceno; ésteres de vinilo, especialmente acetato de vinilo y propionato de vinilo; éteres de vinilo, tales como vinilpropiléter, vinilisobutiléter; ácido acrílico y ácido metacrílico y sus derivados, tales como ésteres, especialmente con alcoholes alifáticos con 1 a 5 átomos de carbono, nitrilos, amidas, etc.; di(vinilfenil)carbonatos; dialilftalato, dialilcarbonato, dialilfumareto; di(alilfenil)carbonatos; polio-poli(met)acrilatos; N,N'-metilen-bis(met)acrilamida.

Sustancias especialmente adecuadas para la iniciación de la polimerización con las mezclas de reacción a emplear según la presente invención son las resinas de poliéster insaturadas, es decir, las soluciones de poliéster α, β -etilénicamente insaturado en monómeros copolimerizables con él.

Poliésteres α, β -etilénicamente insaturados adecuados son los productos de policondensación usuales de como mínimo un ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado con, por regla general, 4 ó 5 átomos de carbono ó sus derivados formadores de éster, por ejemplo, sus anhídridos, en caso
5 dado en mezcla con hasta 200 moles-%, referido al componente ácido insaturado, de un ácido dicarboxílico alifático saturado con 4 - 10 átomos de carbono ó de un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 - 10 átomos de carbono, o de sus deriva-
10 dos formadores de éster con como mínimo un compuesto polihidroxi, especialmente un compuesto dihidroxi con 2 - 8 átomos de carbono, esto es, poliésteres tal y como se describen en J. Björkstén et al., "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York 1956.

15 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados a emplear con preferencia son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y ácido fumárico. Se pueden emplear sin embargo también, por ejemplo, ácido mesacoico, ácido citraoico, ácido itacoico o ácido cloromaléico. Ejemplos de los ácidos dicar-
20 boxílicos alifáticos saturados y cicloalifáticos a emplear y de sus derivados son el ácido ftálico o anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- ó tetrahidroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometilente-
trahidroftálico o su anhídrido, ácido succínico ó bien anhídri-
25 do de ácido succínico y éster de ácido succínico y los cloruros del mismo, ácido adípico, ácido sebácico. Para obtener resinas de difícil inflamación se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometilente-tetrahidroftálico (ácido Het), ácido tetracloroftálico ó ácido tetrabromoftálico. Como alcoholes di-
30 valentes se pueden emplear etilenglicol, propandiol-1,2, pro-

pandiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, hexandiol-1,6, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, bisfenol bis-oxialquilado A, perhidrobisfenol y otros. Con preferencia se emplean etilenglicol, 5 propandiol-1,2, dietilenglicol y dipropilenglicol.

Otras modificaciones son posibles por la incorporación de alcoholes mono-, tri- y tetraivalentes con 1 - 6 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, butanol, alcohol alílico, alcohol bencílico, ciclohexanol y alcohol tetrahidro- 10 furfurílico, trimetilolpropano, glicerina y pentaeritrita, así como mono-, di- y trialiléteres y benciléteres de alcoholes tri- y polivalentes con 3 - 6 átomos de carbono según la publicación alemana DAS 1 024 654, así como mediante la incorporación de ácidos monobásicos, tal como ácido benzoico, o ácidos 15 grasos insaturados de cadena larga, tal como ácido oléico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de ricino.

Los índices de acidez de los poliésteres se encuentran generalmente entre 1 y 100, preferentemente entre 20 y 70, los índices OH entre 10 y 150, preferentemente entre 20 y 20 100, y los pesos moleculares, determinados como promedio nume- ral M_n entre unos 500 y 5000, preferentemente entre unos 1000 y 3000 (medido por osmometris de presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferenciados se considera el mas bajo como el correcto).

25 Como compuestos de vinilo y vinilideno copolimerizables con los poliésteres insaturados son adecuados los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres que preferentemente llevan grupos vinilo α -sustituidos ó grupos alilo β -sustituidos, preferentemente estireno; pero 30 también, por ejemplo, los estirenos clorados y alquilados o bien

alquienilizados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo con-
 tener 1 - 4 átomos de carbono, por ejemplo, viniltolueno, divi-
 nilbenceno, α -metilestireno, terc.butilestireno, cloroestire-
 nos; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos
 5 de carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpiridina,
 vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido meta-
 crílico y/o sus ésteres (preferentemente éster de vinilo, de
 alilo y metalilo) con 1 - 4 átomos de carbono en el componente
 alcohol, sus emidas y nitrilos, anhídrido, semi- y diéster de
 10 ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente
 alcohol, semi- y diamidas del ácido maléico ó las imidas cícli-
 cas tales como N-metilmaleinimida ó N-ciclohexilmaleinimida;
 los compuestos de alilo tales como alilbenceno y alilésteres,
 tales como acetato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalado
 15 de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos alílicos, carbona-
 tos dialílicos, fosfato trialílico y cianurato trialílico.

Los ejemplos, a continuación, explican la invención:

Las partes indicadas a continuación son partes en
 peso, las indicaciones de porcentajes se indican en % en peso.

20 Ejemplo 1

En una mezcla de disolventes de 500 partes de to-
 lueno, 100 partes de tris(dimetilamida) de ácido fosfórico y
 50 partes de tetrahidrofurano se introducen 24 g de magnesio y
 364 g de benzofenona. A una temperatura de 25 - 40°C se gotean
 25 lentamente 110 g de triclorometilsilano con lo que el magnesio
 se disuelve totalmente. Después de agitar durante 4 horas a
 30°C se vierte el preparado en un 1 litro de hielo. La fase
 orgánica se lava algunas veces con agua y a continuación se
 concentra a 40°C en vacío a la trompa de agua. Como residuo

queda un líquido altamente viscoso que, después de reposar un tiempo largo, solidifica a un cuerpo sólido vidrioso.

La cromatografía de gel se realizó con una combinación de columnas separadoras de bajo peso molecular, llenada con estiragel de distinto ancho de poros (Técnica de medición de Waters); como eluyente se empleó tetrahidrofurano. La graduación se efectuó con benzofenona, acetofenona y benzpicanol. Corregido así se obtiene la siguiente distribución del peso molecular.

Componente	Peso molecular	Porcentaje de superficie
1	182	1,4
2	366	5,2
3	520	2,3
4	940	8,4
5	1400	31,0
6	1700	29,0
7	2100	15,7
8	2460	6,8

M_n (osmométricamente): 1400

20 Ejemplo 2

El ejemplo 1 se modifica: En lugar de la benzofenona se emplean 240 g de acetofenona. Después de la elaboración queda una resina sólida.

Cromatografía de gel:

Componente	Peso molecular	Porcentaje de superficie
1	120	2,5

	2	242	1,9
	3	700	7,5
	4	980	28,7
	5	1800	38,0
5	6	2400	13,2
	7	3600	8,2

Ejemplo 3

En una mezcla de disolventes de 250 cc de tetra-
hidrofurano absoluto y 50 cc de trietilfosfato se introducen
a presión 23 g de sodio en hilos. A -5 hasta 10°C se gotea a
esto una solución de 196 g de 2-metilbenzofenona y 66 g de
diclorodimetilsilano en 200 cc de tetrahidrofurano absoluto.
Después de haberse disuelto totalmente el sodio se sigue agi-
tando aún durante 3 horas y el preparado se hidroliza a con-
tinuación con 600 g de hielo. Después de lavar varias veces
con agua de hielo se concentra la fase orgánica en vacío a
la trompa de agua a 20°C .

Cromatografía de gel:

Componente	Peso molecular	Porcentaje de superficie	
20	1	450	0,8
	2	470	5,0
	3	1000	33,5
	4	1450	25,4
	5	1900	24,1
25	6	2700	11,0

Ejemplo 4

Un poliéster insaturado, obtenido de anhídrido de

ácido ftálico, 11 partes, 47 partes de anhídrido de ácido maléico y 42 partes de propilenglicol-1,2 a 200°C (índice de acidez 20, índice OH 30, viscosidad a 20°C: 1500 cP) se disuelve al 66 % en estireno, se estabiliza con 0,01 partes de hidroquinona y en cada caso se mezcla con 0,3 partes de los iniciadores 2, 4, 8, 9, 14, 16, 17 (véase 7) ó benzpinacol. Una hora después de la adición del iniciador se llenan 20 g del preparado de resina en una probeta de 16 mm de diámetro. Un termoelemento de hierro-constantan, que está unido con un registro de temperatura-tiempo, se introduce 3 cm dentro de la resina y la probeta llenada en 8 cm se coloca después de conectar el aparato de medición en un baño de aceite provisto de termotato. Análogo a DIN 16 945 se determinan los tiempos de endurecimiento t_H (tiempo hasta alcanzar la temperatura punta deducido el tiempo hasta sobrepasar la línea 65°C) y la temperatura punta (T_m).

Con las temperaturas de baño indicadas se obtienen los siguientes valores:

Iniciador	2		4		8		9		14		16		17		Benzpinacol	
	t_C	T_m	t_C	T_m	t_C	T_m	t_C	T_m	t_C	T_m	t_C	T_m	t_C	T_m	t_C	T_m
Temperatura del baño [°C]																
70													14.4	160		
80							14.0	190	13.0	190	12.2	175	9.9	195		
90							9.0	220	8.6	225	8.0	190	6.5	210		
100					8.8	215	5.0	250	4.9	>250	4.6	210	4.3	235	12.5	225
110			7.5	220	5.8	235	3.7	>250	3.7	>250	3.2	235	3.2	250	7.5	240
120	9.0	230	5.0	240	4.3	250	2.8	>250	2.8	>250	2.7	>250	2.8	>250	4.5	250
130	6.3	245	3.8	250	3.3	>250	2.2	>250	2.2	>250	2.2	>250	2.4	>250	3.6	>250
140	5.0	250	3.2	>250	2.8	>250	1.9	>250	1.9	>250	1.9	>250	2.1	>250	3.2	>250

Ejemplo 5

El ejemplo 4 se repite con la modificación de que los preparados de resina mezclados con los iniciadores 2, 4, 8, 9 y 14 antes del endurecimiento se almacenan durante 4 días a 60°. Las mediciones efectuadas a continuación no dieron ninguna variación de las temperaturas de punta ni de los tiempos de endurecimiento.

Ejemplo 6

Una resina de poliéster insaturada, obtenida de 11 partes de anhídrido de ácido ftálico, 47 partes de anhídrido de ácido maléico y 42 partes de propilenglicol-1,2 hasta 200°C (índice de acidez 20, índice OH 30, viscosidad a 20°C: 1500 cP) se disuelve al 66 % en estireno y se estabiliza con 0,01 partes de hidroquinona.

100 partes de esta resina se mezclan con 100 partes de creta, 4 partes de estearato de cinc y en cada caso con los siguientes iniciadores:

Ensayo a: 0,2 partes Iniciador 9 (véase pág. 7)

b: 0,4 partes " 9

20 c: 0,8 partes " 9

d: 0,75 partes terc.butilperbenzoato

Los preparados de resina se espesan primeramente durante 5 horas a 50°C y después durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se endurece en muestras de 7,5 g cada uno en una prensa de laboratorio a 140°C. Los tiempos de endurecimiento así como los contenidos en estireno residual de los bloques polimerizado se determinan.

Ensayo	Tiempo de endurecimiento	Contenido residual de estireno %/
--------	--------------------------	-----------------------------------

a	1,41	0,8
b	1,25	0,3
c	1,15	0,2
d	1,40	0,4

Ejemplo 7

El ejemplo 4 se repite con la diferencia de que como iniciador se emplean mezclas de peróxido benzóico y del iniciador 9.

Los tiempos de endurecimiento t_H (min) y las temperaturas máximas T_m ($^{\circ}C$) se determinan.

Mezcla de iniciador

Temperaturas del baño

Partes peróxido	Partes 9	80 $^{\circ}C$		90 $^{\circ}C$		100 $^{\circ}C$		110 $^{\circ}C$	
		t_H	T_m	t_H	T_m	t_H	T_m	t_H	T_m
0,15		-	-	10,5	225	5,5	250	3,4	>250
0,15	0,1	15	210	6,0	240	4,0	>250	2,8	>250
0,15	0,3	10	215	5,1	240	3,2	>250	2,2	>250
0,25		15	210	7,5	235	4,5	>250	2,8	>250
0,25	0,1	13	215	4,8	245	3,5	>250	2,3	>250
0,25	0,3	9	225	4,0	>250	2,7	>250	1,9	>250
0,5		10	220	4,8	245	3,2	>250	2,2	>250
0,5	0,1	8	228	4,0	>250	2,7	>250	2,0	>250
0,5	0,3	7	235	3,5	>250	2,3	>250	1,8	>250
1,0		6	235	3,4	250	2,6	>250	1,6	>250
1,0	0,1	5	245	2,3	>250	1,9	>250	1,5	>250

Ejemplo 8

Soluciones al 33,3 % de acrilato de butilo en tolueno se mezclan en cada caso con 0,1 partes de los iniciadores 9, 10, véase pág. 7) o benzpinacol y en varias porciones de 30 g cada una se calienta a las temperaturas indicadas. Después de periodos de tiempo determinados se toman muestras que se mezclan con 1 cc de una solución al 4 % de hidroquinona en acetato de etilo y después se vierten en una bandeja abierta. Los disolventes se evaporan calentando durante 16 horas a 100°C y los monómeros residuales se retiran tratando térmicamente el residuo a 160°C en el armario secador de vacío (200 Torr).

La determinación gravimétrica de los residuos da las siguientes proporciones en sustancia polimerizada [% del peso de la muestra]

15 Temperatura de polimerización: 100°C

Iniciador	Tiempos de polimerización (min)				
	15	30	60	120	240
Benzpinacol	0	16	41	51	87
Iniciador 9	2	35	60	84	96
20 Iniciador 10	4	28	54	76	91

Temperatura de polimerización: 120°C

Iniciador	Tiempos de polimerización (min)				
	15	30	60	120	240
Benzpinacol	15	33	58	75	96
25 Iniciador 9	27	48	72	84	99
Iniciador 10	24	42	68	82	97

Temperatura de polimerización: 140°C

	Iniciador	Tiempos de polimerización (min)				
		15	30	60	120	240
	Benzpinacol	21	38	59	77	97
5	Iniciador 9	31	60	96	98	99
	Iniciador 10	30	62	88	94	99

Ejemplo 9

100 partes de estireno se mezclan con 0,2 partes de un iniciador y se polimeriza en un baño de aceite provisto de termostato a 80°C ó bien 110°C. La reacción se interrumpe después de periodos de tiempo determinados mediante enfriamiento de la solución y el estireno polimerizado se precipita diluyendo con cinco veces su volumen de metanol.

Después de 1 hora se separa el polímero por succión, se lava varias veces con metanol y a continuación se seca en el armario secador de vacío durante la noche a 60°C.

Se obtienen las siguientes cantidades de estireno polimerizado (% de poliestireno).

Temperatura de polimerización: 80°C

	Iniciador	Tiempo de polimerización (min)			
		30	60	120	240
	Iniciador 9	0,7	3,8	10,0	17,3
	Iniciador 10	2,5	7,0	14,0	20,2
	Benzpinacol	-	-	0,2	0,4
25	sin iniciador	-	-	-	-

Temperatura de polimerización: 110°C

Iniciador	Tiempos de polimerización (min)			
	10	15	20	30
Iniciador 4	0,3	1,4	3,4	9,6
5 Iniciador 9	8,5	14,7	24,3	37,8
Iniciador 10	8,8	15,0	22,8	34,5
Benzpinacol	0,9	2,8	8,9	24,8
sin iniciador	-	-	-	0,3

Ejemplo 10

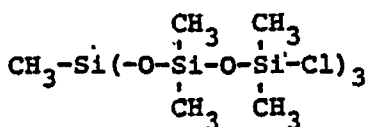
10 En una mezcla de disolventes de 500 partes de to-
lueno, 100 partes de tris-(dimetilsamida) de ácido fosfórico y
50 partes de tetrahidrofurano se introducen 24 g de magnesio
y 364 g de benzofenona. A una temperatura de 25 - 40°C se go-
tean lentamente 95 g de tetraclorosilano con lo que se disuel-
15 ve totalmente el magnesio. Después de agitar durante 4 horas
a 30°C se vierte el preparado en 1 litro de hielo. La fase or-
gánica se lava algunas veces con agua y a continuación se con-
centra a 40°C en vacío a la trompa de agua. El residuo se se-
ca después de extraer varias veces con isopropanol calentado
20 a 50°C y a continuación se analiza espectroscópicamente por
IR y cromatográficamente por gel.

La cromatografía de gel se efectuó con una combi-
nación de columna separadoras de bajo peso molecular, llena-
das con estiragel de distintos anchos de poros (técnica de
25 medición de Waters); como eluyente se empleó tetrahidrofurano.
La graduación se efectuó con benzofenona y banzpinacol.
Comprobado con ellos se obtiene la siguiente distribución de
los pesos moleculares:

Componente	Peso molecular	Proporción [%]
1	aprox. 350	15 (benzpinacol)
2	aprox. 520	6
3	950	9
5 4	1350	22
5	1800	27
6	2220	16
7	3000	5

Ejemplo 11

10 Se repite el ejemplo 10; en lugar del tetraclorosilano se emplea sin embargo un siloxano de la siguiente estructura:



Después de la elaboración queda un aceite de baja viscosidad.
15 : 420 cP a 22°C.

Aplicación

20 Un poliéster insaturado, obtenido como en el ejemplo 4, se disuelve al 66 % en estireno, se estabiliza con 0,01 partes de hidroquinona y en cada caso se mezcla con 0,3 partes de los iniciadores según los ejemplos 10 ó bien 11 ó benzpinacol.

Las mediciones se efectúan según el mismo método como en el ejemplo 4.

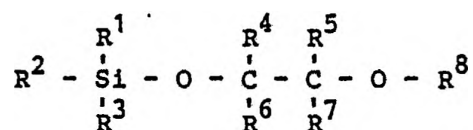
Bajo las temperaturas del baño indicadas se obtienen los siguientes valores:

Temperatura del baño	Iniciador segun Ejemplo 10		segun Ejemplo 11		Benzpinacol	
	t_H (min)	T_m ($^{\circ}C$)	t_H (min)	T_m ($^{\circ}C$)	t_H (min)	T_m ($^{\circ}C$)
5 110	6,5	250	5,6	240	7,5	240
120	3,6	250	3,9	250	4,5	250
130	2,6	250	3,0	250	3,6	250
140	2,1	250	2,4	250	3,2	250

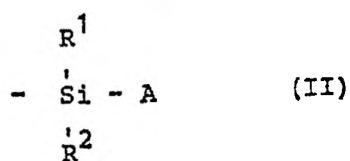
10 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

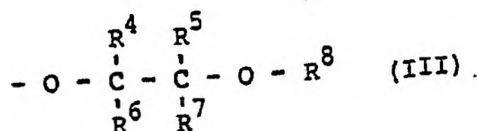
1. Procedimiento para la obtención de mezclas de reacción conteniendo sililéteres oligómeros, adecuadas como iniciadores para reacciones de polimerización radicalmente iniciables, con un peso molecular determinada como promedio numeral de 500 hasta 5000, de fórmula I



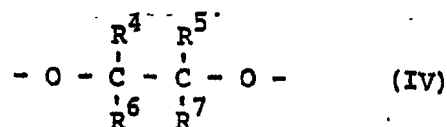
- donde R^1 significa metilo, etilo, fenilo, bencilo, clorometilo, R^2 significa cloro, hidroxilo, metoxi, etoxi, R^1 ó A, R^3 significa cloro, hidroxilo ó A, R^4 y R^5 significan restos alquilo, en caso dado sustituidos por C_1-C_4 -alquilo, R^6 y R^7 significan R^4 ó bien R^5 ó restos alquilo, en caso dado sustituidos por C_1-C_4 -alquilo, metoxi, cloro ó fluor, con 1 - 6 átomos de carbono, restos cicloalquilo con 5 - 7 átomos de carbono e hidrógeno, R^8 significa hidrógeno ó un resto sililo de fórmula II



y A significa un resto de fórmula III



pudiendo los compuestos de fórmula I contener una a veinte veces la estructura parcial IV



5 caracterizado porque 1 mol de una -arilcetona o de un aril-aldenido de fórmulas V ó VI

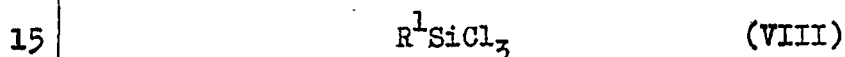


O

10 donde R^4 y R^6 tienen los significados arriba indicados y aproximadamente la cantidad equivalente de un material no noble se hacen reaccionar en un disolvente aprótico inerte a -10 hasta +70°C, si es necesario bajo enfriamiento, con 0,4 hasta 0,8 moles de un dicloroorganosilano de fórmula VII



o con 0,25 hasta 0,6 moles de un tricloroorganosilano de fórmula VIII



o con 0,1 hasta 0,7 moles de tetraclorosilano, poliorganosilano ó -siloxano conteniendo 2 a 6 átomos de cloro, con un peso molecular de 150 hasta 3000, preferentemente 150 hasta 1500, hasta que haya terminado la reacción exotérmica, se hidroliza y la fase orgánica se separa, y el disolvente se extrae a 20°C y una presión entre 2 y 6 Torr, teniendo R^1 el

20

significado arriba indicado y $R^{2'}$ significa los mismos sustituyentes como mas arriba indicados para R^2 , pero exceptuando A.

5 2. Procedimiento para la obtención de mezclas de reacción conteniendo sililéteres oligómeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 JUL. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p.p. Firmada en Alejandra Calle López