

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	478850	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21 MAR. 1979	

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

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 28 17 754,0	22-4-1978	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F 2/42, 4/34	

54 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la polimerización parcial de monómeros de vinilo.

71 SOLICITANTE (S)

ROHM G.m.b.H. (sociedad alemana).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6100 DARMSTADT 1 (ALEMANIA FEDERAL) Kirchentalles.

72 INVENTOR (ES)

1) Peter BORGLE, 4) Wilhelm ROSSKOPF,
2) Karl MAURER, 5) Franz WENZEL,
3) Manfred MUNZER. (Todos de nacionalidad alemana).

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. CARLOS ROES UNGENEER.

POOR QUALITY

1 El invento se refiere a un procedimiento para la polimerización parcial de monómeros de vinilo por iniciación de la polimerización mediante un peróxido orgánico y con interrupción mediante un inhibidor de polimerización.

5 La polimerización parcial de monómeros de vinilo tiene importancia técnica para la fabricación de resinas líquidas endurecibles bajo polimerización. Frente a polímeros de vinilo puros se polimerizaban las mezclas que contienen su polimerizado, al lado de monómeros de vinilo no polimerizados, con menor desarrollo de calor, en parte también en un tiempo esencialmente mas breve. Los monómeros parcialmente polimerizados que, en forma libre de disolvente, se designan como jarabes de polimerizado, pueden servir, por ejemplo, de medios de revestimiento o de medios de ligamiento para materiales granulados o fibrosos. Encuentran una utilización preferente en la fabricación de vidrio orgánico, terminándose de polimerizar en forma de una capa en placas de plástico duras.

10

15

20 Los jarabes de polimerizado o mezcla comparables, que contienen, unos al lado de otros, monómeros de vinilo no polimerizados y su polimerizado, del modo más económico se fabrican por polimerización parcial de un monómero de vinilo. Se han desarrollado diferentes procedimientos para detener la polimerización en la reacción deseada.

25

30 Estos procedimientos no permiten alcanzar de manera satisfactorias las propiedades deseadas de jarabes de polimerizado. En general, los jarabes de polimerizado deben presentar un contenido lo más elevado posible de polime-

1 rizado, pero al mismo tiempo una viscosidad lo más baja posible. Además, deberán ser endurecibles por iniciadores usuales y deben permitir la fabricación de polimerizados de alto valor molecular.

5 De la memoria expositiva de patente alemana 1.083.057 se conoce la fabricación de un jarabe de polimerizado con una viscosidad de 0,5 - 50 Poise (50 - 5.000 mPa. s) que contiene aproximadamente 35% de polimetilmetacrilato en forma disuelta, así como no más de 20 ppm de un iniciador de polimerización y un medio de estabilización. Tal jarabe es suficientemente estable a temperatura ambiente contra 10 ulterior polimerización para poderle manipular a escala industrial y para la fabricación de lunas de vidrio acrílico fundidas o de sus productos de polimerización. La 15 exigencia de un elevado contenido de polimerizado y de una baja viscosidad sólo puede cumplirse por un peso molecular relativamente bajo del polimerizado disuelto. Los polimerizados en los jarabes conocidos tienen una viscosidad interna de 0,25 hasta 1,0, lo que corresponde (según Makromol. 20 Chemie, 1952, VII/3, página 294) a un peso molecular entre 40.000 y 250.000. Los pesos moleculares en este alcance se forman por polimerización en presencia de medios transmisores de cadena especialmente de mercaptanos. Su presencia en el jarabe hace que también en su 25 ulterior elaboración se produzca un polimerizado de peso molecular relativamente bajo. Para las propiedades de técnicas de aplicación del polimerizado, por el contrario, es 30 ventajoso un alto peso molecular.

1 Según la memoria de publicación de patente alemana 27 04
768 se obtienen jarabes de polimerizado por polimerización
de metilmetacrilato en presencia de iniciadores-azo y de
diésteres de ácido tiodicarboxílico. Para la interrupción
5 de la polimerización en muy breve tiempo tiene que enfri-
arse por debajo de la temperatura de descomposición del
iniciador, lo que a escala técnica, en general no es po-
sible.

Los polimerizados de bajo peso molecular como es conocido
10 pueden producirse también en presencia de reguladores,
por polimerización bajo una elevada corriente radical.
Sin embargo, con los iniciadores, usuales en la técnica de
la polimerización, no se consigue interrumpir la alta co-
rriente radical al alcanzar la reacción deseada. El fuerte
15 desarrollo de calor en la polimerización hace imposible
una refrigeración repentina desde el exterior. Por el con-
trario, si se utiliza un iniciador, que se consume total-
mente hasta alcanzar la reacción deseada de prepolimeri-
zación, entonces disminuye la corriente radical paulati-
20 namente en este plazo de tiempo y hacia el final de la
prepolimerización produce un polimerizado de peso molecu-
lar muy alto que aumenta la viscosidad del jarabe de ma-
nera indeseada.

25 Este inconveniente existe, por ejemplo, en el procedimien-
to de memoria expositiva de patente alemana 1.255.128.
Se añaden a una mezcla a polimerizar continuamente peque-
ñas cantidades de un iniciador que, de un modo práctica-
30 mente espontáneo se descompone a la temperatura reinante

1 de polimerización. En la aplicación práctica de este pro-
cedimiento, sin embargo, se depende de la utilización de
5 iniciadores, cuyo tiempo de calor medio, bajo condiciones
de polimerización, no baja esencialmente del orden de va-
lores de alrededor de 1 minuto. Hasta el consumo total del
10 iniciador, últimamente agregado, transcurren todavía va-
rios minutos, en los que se forma polimerizado, cuyo peso
molecular aumenta a la medida en que disminuye paulatina-
mente la corriente radical. Los jarabes de polimerizado
de la deseada baja viscosidad, por lo tanto, no pueden
prepararse según este procedimiento sin la utilización
simultánea de reguladores.

15 Se han impuesto límites a la interrupción de una polimeri-
zación, que transcurre con una alta corriente radical sin
los efectos inconvenientes de una fase de disminución por
adición de inhibidores de polimerización. Si bien en al-
gunos casos se consigue detener la polimerización por adi-
20 ción de inhibidores como hidroquinona, benzocatequina o
fenoles con refrigeración exterior simultánea y por adi-
ción de monómeros fríos (memoria expositiva de patente
alemana 1.175.439). Sin embargo, el procedimiento sólo
puede ejecutarse en una magnitud de producto previo limi-
25 tada y con suficiente superficie de refrigeración, así
como con una moderada corriente radical, lo que, a su vez,
hace necesaria la utilización simultánea de reguladores.

30 Si se trabaje sin regulador, con una alta corriente radi-
cal, entonces se necesitaría una cantidad tan grande del
inhibidor, que ya no sería posible un endurecimiento pos-

1
5
10
15
20
25
30

terior del jarabe por polimerización radical.
De la memoria expositiva de patente alemana 1.645.203 se
conoce la polimerización parcial de monómeros de vinilo
en grandes cantidades iniciales de producto sin utiliza-
ción simultánea de reguladores. La interrupción se efec-
túa en este procedimiento por insuflación de oxígeno y
refrigeración simultánea. En la fase de interrupción se
forman cantidades considerables de un peróxido polimérico,
que se descompone a las temperaturas, en que se elaboran
usualmente los materiales plásticos, producidos a partir
de los jarabes. Se produce en ellos, en medida considera-
ble, la depolimerización y otros fenómenos de descompo-
sición incontrolados, que pueden traer consigo la decolo-
ración del polimerizado o propiedades mecánicas empeora-
das.
El invento tiene como base el problema de polimerizar
parcialmente monómeros de vinilo e interrumpir la polime-
rización sin rápida refrigeración exterior, de tal manera
que, durante la fase ^{de} interrupción, no se presente ningún
aumento indeseado de viscosidad y la mezcla parcialmente
polimerizada pueda endurecerse por polimerización radical
en polimerizados de alto peso molecular y buenas propie-
dades mecánicas y térmicas.
La solución del problema propuesto por el procedimiento,
caracterizado en las reivindicaciones, reside en una rea-
cción específica entre el éster de ácido percarbónico
empleado como iniciador de polimerización y un tioéter,
disulfuro orgánico o mercaptano. De una publicación de

1 L. Horner y E. Jürgens (Liebigs Annalender Chemie, volumen
602 (1956) página 135) se conoce que los peróxidos de
5 diacilo reaccionan con tio-ésteres para formar correspon-
dientes sulfóxidos, por una parte, y tio-ésteres acilados,
por otra parte. Como esta reacción ya se produce a tempe-
raturas moderadas, primeramente parecía ser adecuada pa-
ra descomponer diacil-peróxidos en una mezcla a polimeri-
zar con el objeto de la interrupción de la polimerización.
10 Mediante la utilización del dibenzoilperóxido empleado
por Horner y Jürgens y de otros iniciadores de peróxido
usuales, sin embargo, demostró ser la iniciación de la
polimerización radical como la reacción preferida, frente
a la reacción con tioésteres; la polimerización radical
15 transcurre en presencia de tioésteres prácticamente sin
perturbación. Sorprendentemente esto no ocurre en el caso
de ésteres de ácido percarbónico. Su reacción con tio-
ésteres, disulfuros orgánicos y mercaptanos transcurre
bajo condiciones de descomposición, de tal manera que ya
20 no se produce el comienzo de la polimerización radical.
Una polimerización iniciada por éster de ácido percarbó-
nico, por lo tanto, puede interrumpirse espontáneamente
por adición de los mencionados compuestos de azufre, pero
puede proseguirse sin perturbación en todo tiempo después
25 de adición de otros iniciadores formadores de radicales.
El procedimiento según el invento sigue en primera línea
para la fabricación de jarabes de polimerizado por poli-
merización parcial de monómeros de vinilo en sustancia,
30 es decir sin adición de medios no polimerizables de di-

1 solución o dilución. Sin embargo, el procedimiento tam-
bién puede realizarse con otras mezclas, en las que el
éster de ácido percarbónico se encuentra en una fase lí-
quida y allí puede reaccionar espontáneamente con el com-
5 puesto de azufre añadido. En presencia de líquidos, que
son capaces de disolver, tanto el monómero de vinilo, como
también el éster de ácido percarbónico y el compuesto de
azufre, utilizado para la interrupción, puede ejecutarse
las polimerizaciones de disolución o de precipitación y
10 pueden interrumpirse al alcanzar la reacción deseada.

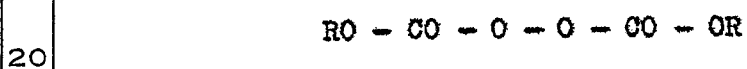
Preferentemente se efectúa la interrupción después de un
volumen de producción de reacción del monómero de vinilo
de por lo menos 20% de peso. La viscosidad de un jarabe
de polimerizado, producido según el invento, está situada
15 preferentemente no por encima de 100 segundos, medido a
20°C, en el vaso de 6 mm. según la norma DIN 53211. El
peso medio molecular de los polimerizados en los jarabes
preferidos está situado debajo del límite de $M_w = 500.000$,
20 especialmente en el alcance desde 200.000 hasta 300.000.

Para que el peso molecular medio, respectivamente la vis-
cosidad del jarabe, permanezcan por debajo de los límites
deseados, se elige para la interrupción en un instante
de tiempo en que la corriente radical es todavía elevada
25 y la concentración de iniciador ha descendido todavía
más desde aproximadamente la mitad hasta un cuarto de la
concentración original o conservada por suministro poste-
rior de iniciador.

30 Según el procedimiento, del invento pueden polimerizarse

1 parcialmente todos los monómeros de vinilo polimerizables
por peróxidos orgánicos y sus mezclas. La mezcla a poli-
merizar deberá formar por lo menos bajo las condiciones
de reacción hasta la interrupción de la polimerización,
5 una fase líquida. Entran en consideración como monómeros
de vinilo, por ejemplo, éster de ácido acrílico y meta-
acrílico, los nitrilos y las amidas de estos ácidos, esti-
rol, viniltoluenol, éster de vinilo de ácidos carboxílicos
alifáticos y cloruro de vinilideno. Preferentemente el
10 procedimiento sirve para la polimerización de metilmeta-
acrilato o de una mezcla compuesta por lo menos de 80% de
peso de metilmetacrilato y en la parte restante de otros
monómeros no polimerizables en mezcla con el mismo, es-
pecialmente para la fabricación de jarabes de polimeri-
15 zado libres de disolvente, en esta base.

Como ésteres de ácido peroxocarbónico se utilizan con prefe-
rencia compuestos de la fórmula



20 en que R es un resto de cadena recta, ramificado o ciclí-
co, alifático con 2 a 20 átomos de C. Ejemplos para tales
dicarbonatos de peróxido son peroxidicarbonato de diiso-
propilo, di-n-butilo, di-(2-etil-hexil), dicitclohexilo,
25 di-(4-terciario-butil-ciclohexilo), di-cetilo, di-miris-
tilo y di-isotridecilo, que pueden obtenerse todos como
productos comerciales. Los mismos tienen un tiempo de
valor medio de alrededor de 1 hora a 56°C. Si se quiere
30 controlar, a través de la cantidad de iniciador, el peso

1 molecular de polimerizado producido, entonces se determina
en un ensayo previo la cantidad requerida, interrumpiendo,
por ejemplo, por vertido de introducción de un producto
previo de prueba en una solución fría de inhibidor, la
5 polimerización y se determina el peso molecular de la por-
ción de polimerizado (respectivamente su viscosidad in-
terna) según métodos conocidos. Ejerce una cierta influen-
cia sobre el curso de la polimerización, sin embargo, la
magnitud del producto previo, la capacidad refrigerante
10 y otras propiedades del equipo de aparatos técnicos de
polimerización de modo que en la transferencia desde el
producto previo de laboratorio a la escala técnica pueden
hacerse necesarias pequeñas correcciones de la cantidad de
15 iniciador. En general está situada la necesidad de inicia-
dor a límites de 0,05 hasta 1% de peso referido a los mo-
nómeros. La polimerización se realiza en general por pro-
ductos previos en una caldera de agitación con dispositivo
calentador y refrigerador. Puede colocarse previamente el
20 monómero de vinilo respectivamente la mezcla de monóme-
ros de vinilo, eventualmente de modo adicional con un con-
tenido en medios disolventes o diluyentes, conjuntamente
con el iniciador en el recipiente de reacción y poner en
marcha la polimerización por calentamiento a temperaturas
25 de 40 hasta 80°C. En general, no es suficiente la capaci-
dad refrigeradora para mantener constante la temperatura
en la caldera. Por ello aumenta la temperatura en el trans-
curso de la prepolimerización hasta temperaturas de 90 a
30 95°C. La creciente temperatura compensa la disminución de

1 la concentración de iniciador, de modo que la corriente radical apenas desciende durante la prepolimerización, sino que más bien todavía sube.

5 En el método de trabajo preferido el monómero de vinilo conteniendo iniciador desde un recipiente de reserva se deja introducirse, fluyendo paulatinamente en el recipiente de reacción. Por el hecho de que se deja entrar frío el monómero y se refrigera al mismo tiempo desde el exterior el recipiente de reacción, puede mantenerse la temperatura de polimerización también en productos previos a escala técnica, por debajo de 100°C, de modo que, por ejemplo, metilmetacrilato no llega a hervir. Tan pronto se ha alcanzado el volumen de producción deseado de reacción la polimerización se interrumpe por adición de un tioéter, de un disulfuro orgánico o mercaptano. La distribución del medio de interrupción se facilita si se añade mezclado con una parte del monómero de vinilo.

15 Los compuestos de azufre, utilizados según el invento como medios de interrupción, no son equivalentes totalmente entre sí. Se diferencian por su acción sobre el curso de la polimerización en la elaboración del jarabe de polimerizado. Los mercaptanos, como es conocido tienen una fuerte acción reguladora, es decir, que rebajan el peso molecular del polimerizado producido en su presencia. Los disulfuros tienen una acción reguladora esencialmente menor y los tioéteres, prácticamente ninguna. Como, en general, se trata de obtener elevados pesos moleculares, se prefieren disulfuros y tioéteres, y estos

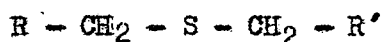
20

25

30

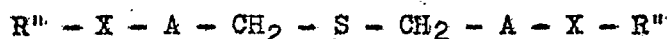
1 últimos se emplean con especial preferencia. El resto del
compuesto de azufre, que permanece en el producto final
tiene un claro efecto termo-estabilizador, que tiene efectos
5 ventajasos, tanto en la elaboración termoplástica de
masas moldeables, como también en la termo-moldeación de
placas, tubos y semejantes. El indeseado efecto regula-
dor puede suprimirse porque del compuesto de azufre,
actuante de modo regulador, solo se emplea tanto como se
10 consume en la reacción de interrupción, es decir, la can-
tidad equivalente al contenido de peroxidicarbonato en
el instante de la interrupción. Puede determinarse empí-
ricamente en un ensayo previo.

15 Los tioéteres, utilizados preferentemente, pueden repre-
sentarse por la fórmula



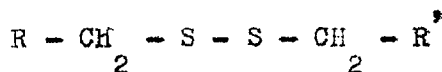
20 en que R y R' significan restos orgánicos iguales o dife-
rentes con 2 a 30 átomos de C. Los restos orgánicos pue-
den ser de naturaleza alifática, aromática o mixta alifática
aromática y pueden contener eventualmente eteroátomos y
diferentes grupos funcionales.

25 Un grupo preferido de tioéteres corresponde a la fórmula



30 En ello significa A, un grupo alquileno inferior, prefe-
rentemente un grupo metileno o etileno, R'' un resto ali-
fático, aromático o aralifático con 20 átomos de C y X
el grupo éster -CO-O- en lo que el átomo de oxígeno

1 bifuncional puede estar enlazado, bien sea en A ó en R".
 Pueden mencionarse como ejemplos metiléster de ácido tio-
 bis-propiónico o lauril éster de ácido tio-bis-propiónico,
 metiléster de ácido tio-bis-isobutírico y sulfuro de di-
 5 (3,5-di-terciario-butil-4-hidroxifenil-propioniloxietilo).
 Disulfuros adecuados son, por ejemplo, los de la fórmula
 general



10 en que R y R' pueden tener el mismo significado, que se
 ha indicado arriba. Preferentemente son R y R' restos ali-
 fáticos con 1 a 20 átomos de C. Puede emplearse, por ejem-
 plo, dietildisulfuro, dibutildisulfuro, dicitclohexildisul-
 15 furo, dioctildisulfuro o di-terciario-dodecildisulfuro.
 Como mercaptanos son adecuados los compuestos usuales
 como reguladores, como n-dodecilmercaptano, terciario-do-
 decilmercaptano, éster de ácido tioglicólico de alcoholes
 mono ó polivalentes con 1 a 20 átomos de C, como por ejem-
 20 plo los ésteres de metil eritrita, butil eritrita, octil
 eritrita, etilenglicol-eritrita o pentaeritrita o ésteres
 del ácido pentaeritrit-tetra ξ -mercapto caprónico.

25 En general, ya durante la prepolimerización se refrigera
 desde el exterior. Si no se hiciera lo más tarde después
 de la adición del medio interruptar, debería comenzarse
 con ello para preservar el monómero parcialmente polime-
 rizado hasta su ulterior utilización a una temperatura
 30 por debajo de 25°C ante ulterior polimerización indeseada.

1 Cuanto más baja sea la temperatura, tanto más prolongada-
mente puede conservarse la mezcla sin peligro de polimeri-
zación.

5 El material parcialmente polimerizado, de manera conocida
en sí, puede endurecerse con iniciadores usuales, como
por ejemplo dibenzoilperóxido o azo-bis isobutironitrilo,
a las temperaturas de polimerización usuales para ello.

En la utilización como medio de revestimiento también pue
de endurecerse por una irradiación activadora adecuada.

10 De las mezclas de revestimientos, que contienen disolvente
no polimerizables, éstos pueden volatizarse durante el
endurecimiento.

15 Preferentemente, las mezclas parcialmente polimerizadas
se utilizan en forma de un jarabe de polimerizado para
la fabricación de vidrios orgánicos, endureciéndose el
jarabe en forma de una capa para formar una placa. Es de
importancia especial la fabricación de vidrio acrílico.

20 La influencia ventajosa de un exceso en el tioéter, uti-
lizado como medio interruptor, se demuestra en la tempe-
ratura de reblandecimiento Vicat. La misma, después de
terminar el endurecimiento definitivo, está situada a
112°C y desciende, después de carga térmica de 1/2 hora
a 160°C, sólo por 7°, a 105°C. Por el contrario, descien-
de la temperatura de reblandecimiento de Vicat en un
25 material de comparación sin tioéter, con la misma carga
térmica, a 100°C. Esta diferencia es importante en mu-
chos casos de utilización.

30 Ejemplo 1

1 60 partes de una mezcla de 99,8% de peso de metilmeta-
crilato y 0,2% de peso de percarbonato de isopropilo se
depositan previamente en un recipiente de reacción con
5 agitador y se calientan a 90°C. En el plazo de 15 minu-
tos se añaden uniformemente otras 40 partes de la misma
mezcla, manteniéndose la temperatura de 90°C. Inmediata-
mente después de ello se añaden 0,5 partes de dilaurilés-
ter de ácido tiodipropiónico, disuelto en metilmetacri-
lato, por lo que la polimerización se detiene inmedia-
10 tamente. Seguidamente se enfría a temperatura ambiente.
Se obtiene un jarabe con un tiempo de salida de 30 se-
gundos en el vaso de salida de 6 mm. según la norma DIN
53211 (20°C). La proporción de polímero importa aproxi-
15 madamente 25% de peso. Su peso molecular importa $M_w =$
250.000.

Para la fabricación de placas de vidrio acrílico se mez-
cla el jarabe con 0,05% de peróxido de dilaurilo y se
termina de polimerizar entre lunas de vidrio a 50°C. En
20 el producto final se determinó un peso molecular $M_w =$
1.000.000.

Cuando el dilauriléster de ácido tiodipropiónico sólo
se añade 5 minutos después de la terminación de la apor-
tación de monómero se produce un jarabe con un tiempo de
25 salida de 80 segundos (vaso de 6 mm - DIN, 20°C) con con-
tenido de polímero poco variado.

Se obtiene aproximadamente iguales resultados, si en lu-
gar de
30 0,2 partes de percarbonato de isopropilo

1 se aplican en cada caso, 0,4 partes de dicitclohexilper-
carbonato ó 0,55 partes de dicetilpercarbonato.

Ejemplo 2.

5 En lugar de metilmetacrilato en el procedimiento del Ejem-
plo 1, se empleó una mezcla de este éster con metilacri-
lato en la proporción de peso de 9:1. Se obtuvo un jarabe
aproximadamente con iguales propiedades.

Ejemplo 3.

10 El procedimiento se repitió según el Ejemplo 1 con esti-
rol en lugar de metilmetacrilato. El jarabe obtenido coin-
cidió en el contenido de polimerizado en el tiempo de sa-
lida y en las propiedades de polimerización con él del
Ejemplo 1 ampliamente.

15 Ejemplo 4.

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero al final de la
adición de monómero se añadieron 0,5 partes de dodecil-
mercaptano en lugar del tioéter. La polimerización ter-
minó después de breve tiempo. Se obtuvo un jarabe con 20
20 a 25% de peso de contenido de polimerizado y un tiempo
de salida de 20 segundos (vaso DIN- de 6 mm., 20°C).

Ejemplo 5.

25 Se procedió como en el Ejemplo 1, pero al final de la
adición de monómero se añadieron 0,5 partes de disulfu-
ro de dietilo en lugar del tioéter. La polimerización se
detuvo inmediatamente. Se obtuvo un jarabe de 20-25%
de peso de contenido de polimerizado con un tiempo de
salida de 40 segundos (vaso DIN de 6 mm., 20°C).

1

Ejemplo 6.

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero la polimerización se interrumpió con 0,08 partes de bis-(2-metoxicarbonilpropil)-sulfuro. Se produjo un jarabe con 24-25% de peso de un polimerizado con $M_w = 188.000$.

5

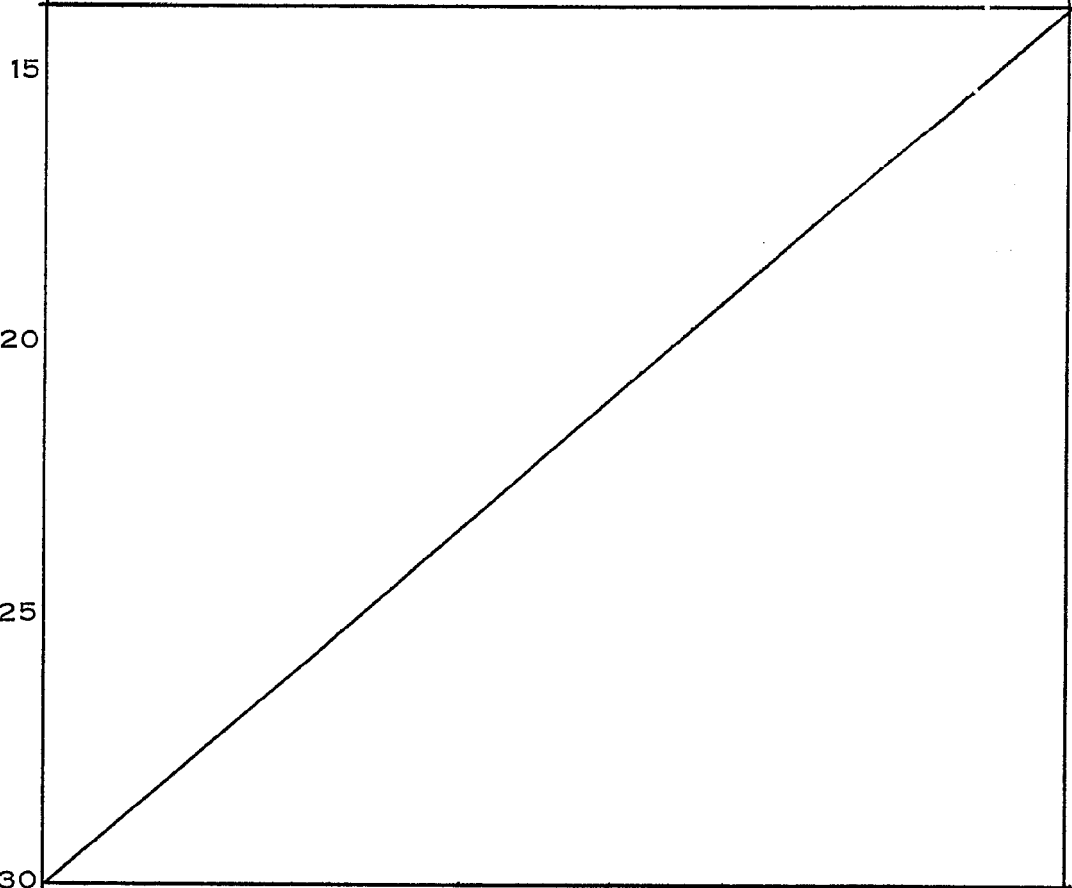
Ejemplo 7.

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero la polimerización se interrumpió con 0,2 partes de bis-(2-metoxicarboniletíl)-sulfuro. Se obtuvo un jarabe con 26% de peso y un polimerizado con $M_w = 220.000$.

10

La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

15



20

25

30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la polimerización parcial de monómeros de vinilo por iniciación de la polimerización mediante un peróxido orgánico e interrupción mediante un inhibidor de polimerización, caracterizado porque como peróxido se aplica un éster de ácido percarbónico y como inhibidor de polimerización se aplica un tioéter, un disulfuro orgánico o un mercaptano.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero de vinilo se polimeriza en sustancia.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la polimerización se ejecuta en ausencia de reguladores.

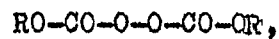
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad del éster del ácido percarbónico se dimensiona tan elevada que el polimerizado producido tiene un peso molecular medio $M_w = 500.000$.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la interrupción se realiza después de una producción de monómero de vinilo de reacción de por lo menos 20% de peso.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la interrupción se efectúa a una viscosidad de la mezcla no superior a 100 segundos (vaso de 6 mm. según la norma DIN 53211), medida a 20°C.

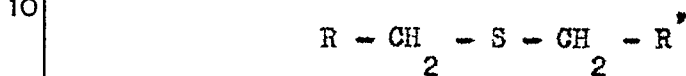
7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, ca-

1 racterizado porque como éster de ácido percarbónico se aplica un compuesto de la fórmula



5 en que R es un resto alifático de cadena recta, ramificado o cíclico con 2 a 20 átomos de C.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como tóter se aplica un compuesto de la fórmula



en que R y R' son restos orgánicos iguales o diferentes con 3 a 30 átomos de C.

15 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como monómero de vinilo se aplica metilmetacrilato o una mezcla compuesta como mínimo de 80% de peso de metacrilato y en la parte restante de otros monómeros susceptibles de polimerizarse en mezcla con el mismo.

20 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la polimerización se ejecuta por lo menos en su parte predominante a una temperatura de 80 a 100°C.

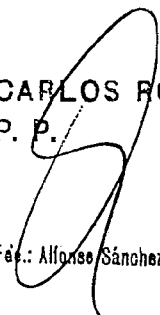
25 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en el transcurso de la polimerización se añade monómero frío.

30 12.- Procedimiento para la polimerización parcial de monómeros de vinilo.

1
5
10
15
20
25
30

Según se describe y reivindica en la adjunta memoria descriptiva que consta de 19 hojas de texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 MAR. 1979

CARLOS ROEB
P. P.

Fé.: Alfonso Sánchez