

18.042

252401

7928 0/7005
Cas 12 JRB/PC



252401

- 2 OCT. 1959

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
 en
E S P A Ñ A
 por VEINTE años

a nombre de **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN**,
 razón social **ROBERT PUISEUX ET CO.**, entidad francesa, estable-
 cida en 4 Rue du Terrail, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dome), Fran-
 cia, por:

**"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN EMULSION DE POR LO
 MENOS UN MONOMERO POLIMERIZABLE".**

5 La presente invención se refiere a los procedimientos de
 polimerización en emulsión, en particular para la producción
 de elastómeros sintéticos, y hace referencia a un nuevo siste-
 ma iniciador y regulador que actúa por generación controlada
 de radicales libres.

Se aplica de preferencia a la polimerización y a la co-
 polimerización de los carburos diénicos (butadieno y sus homó-
 logos), del estireno, de la vinilpiridina, del cloropreno y de
 sus homólogos, así como del cloruro de vinilo.

10 Se había observado ya la influencia iniciadora de los

F 2
252401



halogenuros y polihalogenuros orgánicos sobre ciertas polimeri-
zaciones de este tipo, tales como la del butadieno, del iso-
preno, del dimetilbutadieno. Sin embargo estos compuestos em-
pleados solos, incluso a contenidos elevados, no han permiti-
do nunca alcanzar velocidades de conversión elevadas, lo que
5 ha excluido en particular su empleo a las temperaturas bajas.

La presente invención permite, por el contrario, entre
otras ventajas, obtener a baja temperatura velocidades de con-
versión satisfactorias en este tipo de polimerización.

10 A este efecto, la invención ha consistido en asociar al
polihalogenuro orgánico, por una parte, una base nitrogenada
y, por otra parte, un agente reductor, en presencia de trazas
de cobre que desempeña la misión de catalizador.

En la práctica, el polihalogenuro orgánico es del tipo
15 general C_nX_{2n+2} , siendo X un halógeno (Cl ó Br) y estando com-
prendida n entre 1 y 3, de manera que la invención recae más
especialmente sobre el empleo de CCl_4 , C_2Cl_6 y C_3Cl_8 . La can-
tidad de este polihalogenuro presente en el sistema es nota-
blemente menor que cuando este compuesto se empleaba solo,
20 como en los procedimientos anteriores. Esta cantidad es del
orden de 0,2 a 5 % del peso de monómero, y de preferencia de
0,8 a 1,6 %.

El cobre se puede introducir en el sistema en una forma
cualquiera siempre que ésta permita realizar en el suero acuo-
25 so una concentración iónica de 3 a 150 mg/100 litros, y de
preferencia de 20 a 80 mg/100 litros; en la práctica esta for-
ma será un compuesto tal como una sal soluble. Esta podría ser,
sin embargo, también cobre metálico.

El agente reductor presente en el sistema será un reduc-

= 2 OCT.

252401



tor orgánico o mineral, soluble en el agua en medio básico y susceptible de reducir este compuesto de cobre al estado de cobre metálico o incluso de hidruro de cobre, tal como los hidrosulfitos, los hipofosfitos, el formol, la semicarbazida, la hidrazina. Actualmente se da la preferencia a la hidrazina. La presencia de este reductor es esencial para la actividad del sistema, es decir, para la obtención de una velocidad industrialmente práctica.

Se utiliza normalmente una dosis de este reductor excedente con relación a la dosis de halogenuro introducida, admitiendo que en el curso de la reacción un átomo de halógeno por molécula de halogenuro se halla reducido al estado iónico. Así, para una molécula de CCl_4 por ejemplo, siendo la teoría admitida de 0,25 mol. de hidrazina, se introducirán por ejemplo 0,7 mol. Se puede, sin inconveniente para la polimerización, aumentar mucho esta dosis, por ejemplo triplicarla, lo que acelera todavía un poco la polimerización.

Se puede recuperar al fin de operación el exceso de reductor. En ausencia de este reductor la conversión se hace mucho más lenta, o incluso se detiene.

El sistema según la invención tiene igualmente una base nitrogenada soluble en el agua, de constante de disociación superior a 10^{-6} , y que no ha de formar con el cobre un complejo demasiado estable. De preferencia, se utiliza una base recuperable al final de la operación, por destilación, eventualmente azeotrópica. Como ejemplo de bases convenientes, se pueden citar el amoníaco, las aminas alifáticas o heterocíclicas, tal como la piperidina. La proporción de esta base a emplear ha de ser bastante elevada, pero varía evidentemente con la base. Por ejemplo con NH_3 , la conversión es la más rápida hacia la

252401



- 2 -

normalidad 5 del suero acuoso; está contraindicado descender por debajo de la normalidad 1 o rebasar 10. Con la piperidina, las dosis son sensiblemente menores y pueden variar de N/20 a 2N obteniéndose los mejores resultados entre 0,5 N y N. De todas formas, los límites se encuentran en este ámbito N/20 y 10 N. Naturalmente pueden utilizarse igualmente mezclas de diferentes bases.

La invención consiste, pues, en resumen, en realizar la polimerización o copolimerización de por lo menos un monómero de la clase definida más arriba, en presencia de un sistema iniciador y regulador que comprende de 0,2 a 5 % y de preferencia de 0,8 a 1,6 % en peso del monómero de un polihalogenuro del tipo C_nX_{2n+2} , estando comprendida n entre 1 y 3 y designando X Cl ó Br; 3 a 150 y de preferencia 20 a 80 mg/100 litros de suero de cobre iónico y un exceso de un reductor soluble en el agua y susceptible de llevar el cobre al estado de metal o incluso de hidruro en medio básico orgánico de pH superior a 8, y de preferencia superior a 12, en presencia de una base nitrogenada soluble en el agua, que tiene una constante de disociación superior a 10^{-6} .

Aunque en este sistema pueda utilizarse el cobre sólo, se asocia ventajosamente a una cantidad que va de 1 a 6 veces más, de por lo menos otro metal pesado, tal como el hierro, el manganeso, el cobalto, el vanadio, el plomo. En la práctica se empleará una solución de compuestos de estos metales, que contenga eventualmente un agente de formación de complejo imperfecta, es decir que forme un complejo bastante poco estable, tal como el ácido tartárico, el ácido cítrico, los azúcares o un pirofosfato.

Finalmente, el sistema así constituido según la inven-



252401

ción, contendrá de manera conocida un emulsificante utilizable en medio básico tal como una sal soluble de ácido graso, por ejemplo el oleato de sodio o de amonio, el estearato de potasio en cantidad utilizada habitualmente en la polimerización en emulsión.

Este sistema asegura velocidades de conversión suficientes para permitir operar a baja temperatura; así, tal sistema permite la preparación de los cold rubbers. Ofrece sobre todo el interés de permitir el trabajo a temperaturas más elevadas sin fallo sensible de la calidad del polímero, como se verá por los ejemplos de ilustración que siguen.

Otro interés de este sistema consiste en permitir controlar de manera a la vez precisa y extensa la plasticidad del polímero final. El exámen de la tabla que sigue demuestra la influencia simultánea del polihalogenuro y del cobre, ambos de los cuales son indispensables para alcanzar el efecto buscado. La tabla ilustra los resultados obtenidos durante la polimerización del butadieno a 20 grados C, utilizando una fórmula del tipo de la mencionada en el ejemplo 6 ulterior, para un índice de conversión de 90 %:

CCL en % del monómero	Cu en % del monómero	Plasticidad Mooney
2,5	0,00004	91
2,5	0,00015	9
2,5	0,00010	12
2,0	0,00010	49

Además, esta propiedad del sistema permite actuar no solo sobre el peso molecular medio, sino incluso sobre la distribución de los pesos moleculares individuales en el polímero o copolímero global. En efecto, el empleo de un exceso de halogenuro, conjuntamente con una dosis muy reducida de cobre,

252401

- 2 009



tiende a uniformar las condiciones de un extremo al otro de la conversión, mientras que una dosis reducida de halogenuro, compensada por un contenido más elevado en cobre, forma al principio macromoléculas más cortas, y al final macromoléculas más largas. La exageración de la última tendencia termina por provocar la parada prematura de la conversión por agotamiento total del halogenuro presente. Por el contrario, con una dosis de halogenuro suficiente, el efecto regulador es bastante sostenido para permitir llevar la conversión a fondo, hasta índices próximos a la transformación total sin ninguna reticulación del polímero.

El control de este modo de regulación permite, en la producción de copolímeros butadieno-estireno reducir sensiblemente el segundo, e incluso suprimirlo, conservando al mismo tiempo la actitud requerida para el trabajo en la industria del caucho.

Otra ventaja del empleo del sistema según la invención, es que permite tolerar el empleo de los monómeros brutos, no separados de sus estabilizadores. La butil-terc-catequina, la hidroquinona y sus derivados, que son los más habitualmente utilizados para la preservación de los monómeros, no perturban en modo alguno la polimerización: no es preciso, por consiguiente, separarlos previamente. Se puede incluso frecuentemente introducir en solución en los monómeros el antioxidante que se destina al polímero final: es particularmente el caso de las alfa o beta-fenilnaftilaminas, cuya incorporación se realiza así muy sencillamente y con rara perfección.

La detención de la conversión al final de la operación puede efectuarse como es corriente por adición de un ditiocarbamato. Pero el sistema se presta a otro modo de detención muy

252401

- 20



económico; basta formar un complejo con el cobre catalizador por medio de un ligero exceso de un formador de complejos enérgico, por ejemplo un cianuro alcalino. Estando el cobre en dosis ínfima, basta una proporción muy pequeña de cianuro.

5 Si se desea, por lo demás, es posible todavía reanimar luego la conversión, por adición de un nuevo suplemento de cobre.

10 Los ejemplos siguientes ilustran las principales particularidades del procedimiento sin limitar, sin embargo, el campo de sus aplicaciones.

Ejemplo 1: En 100 p. de isopreno se disuelven 0,7 p. de hexa-
cloretano y 3,5 p. de ácido oleico. Se diluyen, por otra parte,
100 p. de amoniaco a 22 grados Bé. en 100 p. de agua que con-
tienen 0,2 p. de hidrato de hidrazina, 0,00035 p. de sulfato
15 de cobre pentahidratado, 0,002 p. de sulfato ferroso hepta-
hidratado y 0,03 p. de ácido tartárico. Las dos soluciones se
mezclan y agitan en vaso cerrado a la temperatura de 20°C.
Después de 24 horas, la conversión alcanza 75 %.

20 Si se suprime el hexacloretano en la fórmula, no se observa ya ninguna polimerización.

Si se suprime el catalizador metálico, la conversión es apenas observable.

Si se suprime la hidrazina, la conversión tiene lugar, pero es aproximadamente 30 veces más lenta.

25 Si se sustituye el amoniaco por 0,7 p. de sosa cáustica, la conversión se hace 10 veces más lentamente y se produce una gelificación intermedia del latex.

30 Si se sustituye la hidrazina por 0,35 p. de hipofosfito de sodio, la conversión se hace dos veces menos rápida y el latex obtenido es menos limpio.

- 2 OCT



252401

Si se sustituye la hidrazina por 6 p. de hexametilentetramina, la conversión es aproximadamente 6 veces menos rápida.

5 Ejemplo 2: Se opera como para el ejemplo 1, sustituyendo el amoníaco por una solución de 7 p. de piperidina diluída en 100 p. de agua. Después de 24 h.a. 20°C, la conversión alcanza 92 %.

El resultado es prácticamente el mismo si se sustituye la piperidina por 8 p. de N-metilpiperidina.

10 La velocidad se conserva igualmente si se sustituye el hierro de la fórmula por cobalto, manganeso o vanadio. El plomo sólo da 50 % de conversión en el mismo tiempo.

Si el catalizador metálico se vuelve a la sola sal de cobre, la conversión en 24 horas cae a 10 %.

15 En ausencia completa de cobre, la conversión es sensiblemente nula, incluso en presencia de los otros metales.

Si se sustituye en la fórmula normal el hexacloretano por tetracloruro de carbono, la conversión después de 24 h. alcanza 86 %.

20 El tetrabromuro de carbono da igualmente 78 %.

El dibromotetracloreto simétrico da 25 %.

25 Ejemplo 3: Se cargan en un autoclave 200 p. de agua, 12 p. de piperidina, 0,2 p. de hidrato de hidrazina, 0,9 p. de sosa cáustica, 0,0003 p. de sulfato de cobre pentahidratado, 0,0005 p. de sulfato ferroso heptahidratado, 0,0002 p. de cloruro de cobalto hexahidratado y 0,005 p. de ácido tartárico. Se hace el vacío en el aparato, y luego se introducen a presión 74 p. de butadieno a 98 % que contienen 100 millonésimas de butil-tercatequina. Se introducen finalmente 1 p. de fenil-beta-naftilamina, 3,3 p. de ácido oleico y 1,2 p. de tetracloruro de carbono.

30.

252401

- 2 00



no, disolviéndose todos estos productos en 26 p. de estireno que contienen 15 millonésimas de butil-terc-catequina. Se agita la mezcla durante 10 horas manteniendo la temperatura a 21 grados C. El latex obtenido es detenido por adición de 0,001 p. de cianuro de sodio. Se recupera la piperidina al mismo tiempo que el exceso de los monómeros por arrastre con vapor de agua en una columna de separación. El latex que sale pasa directamente a la coagulación ácida, se lava y se seca. Se obtienen 86 p. de goma enteramente soluble en benceno, de plasticidad Mooney 58, que contiene 21 % de estireno combinado. Comparada a un SBR. 1.500 del comercio en mezcla tipo banda de rodadura de neumático, ha dado igualdad de módulo a 250 %, una ganancia de 9 % sobre la histéresis y una ganancia de 7 % sobre el desgaste en ruta.

Ejemplo 4: Se opera como para el ejemplo 3, pero la temperatura se mantiene a 72°C durante 25 horas, tiempo al cabo del cual la depresión en el autoclave era de 400 mm de Hg. Se obtienen 97 p. de goma enteramente soluble en benceno, de plasticidad Mooney 40, que contiene 23 % de estireno combinado y cuyas propiedades después de la vulcanización son semejantes a la anterior.

Ejemplo 5: Se opera como para el ejemplo 4 sustituyendo el estireno por la 2-vinilpiridina destilada recientemente en vacío. La conversión es un poco más lenta y alcanza 82 % después de 32 horas. El látex obtenido conviene particularmente bien para la preparación de encolado para cableados de neumáticos.

Ejemplo 6: el autoclave es cargado con 200 p. de agua, 12 p. de piperidina, 0,25 p. de hidrato de hidrazina, 1,2 p. de sosa, 0,00075 p. de sulfato de cobre, 0,0013 p. de sulfato ferroso, 0,0005 p. de cloruro de cobalto, 0,012 p. de ácido tartárico,

252401

- 200



4 p. de ácido oléico, 2,1 p. de tetracloruro de carbono, 1 p. de fenil alfa naftilamina y 100 p. de butadieno no separado de su estabilizador. Se agita durante 10 h a 20°C. Se para con 0,0015 p. de cianuro. Tratado como en el ejemplo 3, el látex
5 obtenido proporciona 84,5 p. de goma enteramente soluble en benceno, de plasticidad Mooney 29, muy fácil de trabajar.

Ejemplo 7: este ejemplo está destinado a mostrar la influencia de la proporción de cobre sobre la plasticidad del polímero. Se procede como más arriba con : 190 p. de agua, 12 p. de piperidina, 0,15 p. de hidrato de hidrazina, 0,9 p. de sosa, 0,00075
10 p. de sulfato de cobre, 0,0015 p. de sulfato ferroso, 0,0005 p. de cloruro de cobalto, 0,01 p. de ácido tartárico, 27 p. de estireno, 1 p. de fenil beta naftilamina, 3,6 p. de ácido oléico, 1,25 p. de tetracloruro de carbono y 73 p. de butadieno. Se agi-
15 ta 9 horas a 25°C. Después de tratamiento del látex como en el ejemplo 3, se obtienen 85 p. de goma muy blanda de viscosidad Mooney 12.

Una operación idéntica pero reduciendo el sulfato de cobre a 0,00027 p. da 86 p. de una goma mucho más firme, de plasticidad Mooney 60, totalmente soluble en el benceno.
20

Reduciendo el sulfato de cobre a 0,00004 p. la conversión se hace más lenta y proporciona una goma parcialmente insoluble. Ejemplo 8: se opera como para el ejemplo 3 sustituyendo el ácido oléico por el mismo peso de ácido esteárico y la sosa por la cantidad equimolecular de potasa. Después de 9 h de agitación a 25°C se obtiene un latex homogéneo de donde se sacan
25 97 p. de una goma soluble de plasticidad Mooney 73.

Ejemplo 9: Se opera como para el ejemplo 3 utilizando como monómero a polimerizar 60 p. de 3 metil-2 cloropreno. A 20 grados
30 la conversión es rápida y proporciona en 2 horas y media un latex

252401



homogéneo del cual se aislan por coagulación 55 p. de polímero enteramente soluble en benceno.

Ejemplo 10: Este ejemplo está destinado a mostrar la eficacia de la detención por formación de complejo mediante cianuro. La carga contenía: 100 p. de isopreno, 0,7 p. de tetracloruro de carbono, 3,5 p. de ácido oléico, 13 p. de piperidina, 0,25 p. de hidrato de hidrazina, 0,001 p. de sulfato de cobre, 0,002 p. de sulfato ferroso, 0,0007 p. de cloruro de cobalto, 0,02 p. de ácido tartárico, 0,9 p. de sosa y 200 p. de agua. A 20 grados C, la conversión alcanza 30 % en dos horas y media. Se introducen entonces 0,003 p. de cianuro de sodio. La conversión se detiene inmediatamente y no progresa ya durante la jornada que sigue.

Ejemplo 11: Aplicación al poliestireno.

Se utiliza la misma fórmula que en el ejemplo 10, sustituyendo las 100 p. de isopreno por 130 p. de estireno no separado de su estabilizador. A 20 grados C, la conversión se completa prácticamente en 2 horas. El latex obtenido es homogéneo y libera por coagulación el poliestireno en una forma pulverulenta que se puede filtrar por tejido y lavar sin pérdida. Por desecación a baja temperatura, se tiene un polvo ligero fácilmente soluble en C_6H_6 dando una solución límpida.

Ejemplo 12: Aplicación al policloruro de vinilo.

Se utiliza la misma fórmula que en el ejemplo 10 sustituyendo las 100 p. de isopreno por 110 p. de cloruro de vinilo. La emulsión se mantiene hacia 2 grados C con buena agitación. La conversión se completa prácticamente en 8 horas. El latex obtenido está parcialmente floculado. Su acidulación provoca la separación del polímero en una forma pulverulenta fácil de lavar y de secar.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Fran-

252401



cia el 7 de Octubre de 1958, bajo el Núm. PV 776.077, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º. - Procedimiento para la polimerización en emulsión de por lo menos un monómero polimerizable, caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un polihalogenuro orgánico, de cobre, de un agente reductor y de una base nitrogenada libre.

15 2º. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polihalogenuro orgánico es del tipo C_nX_{2n+2} , estando comprendida n entre 1 y 3, y representando X el cloro y el bromo, siendo la proporción de este polihalogenuro de 0,2 a 5 % y de preferencia de 0,8 a 1,6 % con relación al peso del monómero.

20 3º. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el cobre es utilizado a razón de 3 a 150 mg./100 litros y de preferencia 20 a 80 mg/100 litros de suero acuoso, calculado en forma iónica.

25 4º. - Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se utilizan los cambios de concentración del polihalogenuro y el cobre para controlar el peso molecular del polímero.

30 5º. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el reductor es soluble en el agua y de una fuerza susceptible de reducir en medio alcalino las sales de cobre al estado de cobre metálico.



252401

5 6a. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la base nitrogenada libre es una base soluble en el agua, con una constante de disociación superior a 10^{-6} , siendo el pH del medio reactivo superior a 8 y de preferencia superior a 12.

10 7a. - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se asocia al cobre por lo menos un metal pesado elegido entre el hierro, el manganeso, el cobalto, el vanadio, el plomo utilizado en forma de un compuesto soluble en el agua, a razón de una a seis veces la cantidad de cobre.

15 8a. - Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 7 caracterizado porque los metales son introducidos en el medio de la reacción en forma de una solución de sales de estos metales, que contiene por lo menos un agente que forma un complejo de poca estabilidad con el cobre.

20 9a. - Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho agente formador de complejo es elegido entre el ácido tartárico, el ácido cítrico, los azúcares y los pirofosfatos.

20 10a. - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polihalogenuro es el tetracloruro de carbono.

11a. - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el reductor es la hidrazina.

25 12a. - Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha base nitrogenada se elige entre el amoníaco y la piperidina.

13a. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema contiene un emulsificante.

30 14a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones



252401

anteriores, caracterizado porque se introduce en el sistema al final de la reacción, un agente enérgico formador de complejo con el cobre, para interrumpir la reacción.

5 15º. - Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho agente enérgico formador de complejo es un cianuro alcalino.

10 16º. - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el monómero se elige entre los carburos dienicos, el estireno, la vinilpiridina, el cloropreno, el cloruro de vinilo, pudiendo contener estos monómeros un estabilizador.

17º. - Procedimiento para la polimerización en emulsión de por lo menos un monómero polimerizable.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

- 2 OCT. 1959

Madrid,

P. A.

Alberto de Elizaburu
por Poder.