

10 ENE 1963



P.- 23.501
A 64841 B. L. Case
3142/5608-MB (AMS)

281218

281218

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
formulada el 2 de Octubre de 1962 con el N^o 281.218

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamerica-
cana, establecida en: Bartlesville, Oklahoma, E.U.A.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UN MATERIAL
MONOMERO ORGANICO "

Esta invención se refiere a la polimeri-
zación de diolefinas conjugadas, en emulsión acuosa. En
una realización, se refiere a la preparación de caucho sin-
tético mediante polimerización en emulsión, utilizando un
5 sistema activador muy activo y estable.

En la producción de elastómeros del tipo
del caucho, se han desarrollado diversas recetas de poli-
merización, con el fin de obtener polímeros de propiedades
físicas superiores. También se han introducido variacio-
19 nes en las técnicas de operación, con el fin de efectuar

281218



1963

más mejoras en las propiedades del producto. Los desarrollos recientes han demostrado que se pueden obtener elastómeros sintéticos que tienen propiedades grandemente mejoradas, si las reacciones de polimerización se efectúan a temperaturas bajas. Como las velocidades de conversión disminuyen rápidamente, por lo general, al disminuir la temperatura, se necesitan recetas más rápidas con el fin de que estas reacciones puedan ser realizadas en la práctica. Con el fin de conseguir los resultados convenientes a temperaturas más bajas, se han proporcionado varias recetas de polimerización. Entre ellas son extraordinarias aquellas en las que un peróxido o hidroperóxido es un componente clave, y aquellas en las que es un componente clave un diazotioéter. Los peróxidos e hidroperóxidos se utilizan, por lo general, en las recetas de oxidación-reducción, que incluyen una combinación de un oxidante, un reductor y un catalizador de oxidación. En este tipo de receta el peróxido o hidroperóxido es el oxidante. El catalizador de oxidación está seleccionado, por lo general, de un grupo de materiales que consisten en compuestos de metales tales como hierro, manganeso, cobre, vanadio, cobalto, etc. En general, se supone que el metal debe ser un metal multivalente y, en tal estado, que pueda cambiar su estado de valencia de manera reversible. El otro ingrediente que está presente de ordinario, es un reductor, siendo, por lo general, un material orgánico tal como un azúcar reductor u otro compuesto polihidroxilado fácilmente oxidable. Los compuestos empleados con frecuencia para esta finalidad son, glucosa, levulosa, sorbosa, azúcar invertido y semejantes. En una receta como esta, se puede utilizar como oxidante un peróxido inorgánico, tal

281218



963

más mejoras en las propiedades del producto. Los desarrollos recientes han demostrado que se pueden obtener elastómeros sintéticos que tienen propiedades grandemente mejoradas, si las reacciones de polimerización se efectúan a temperaturas bajas. Como las velocidades de conversión disminuyen rápidamente, por lo general, al disminuir la temperatura, se necesitan recetas más rápidas con el fin de que estas reacciones puedan ser realizadas en la práctica. Con el fin de conseguir los resultados convenientes a temperaturas más bajas, se han proporcionado varias recetas de polimerización. Entre ellas son extraordinarias aquellas en las que un peróxido o hidroperóxido es un componente clave, y aquellas en las que es un componente clave un diazotioéster. Los peróxidos e hidroperóxidos se utilizan, por lo general, en las recetas de oxidación-reducción, que incluyen una combinación de un oxidante, un reductor y un catalizador de oxidación. En este tipo de receta el peróxido o hidroperóxido es el oxidante. El catalizador de oxidación está seleccionado, por lo general, de un grupo de materiales que consisten en compuestos de metales tales como hierro, manganeso, cobre, vanadio, cobalto, etc. En general, se supone que el metal debe ser un metal multivalente y, en tal estado, que pueda cambiar su estado de valencia de manera reversible. El otro ingrediente que está presente de ordinario, es un reductor, siendo, por lo general, un material orgánico tal como un azúcar reductor u otro compuesto polihidroxiado fácilmente oxidable. Los compuestos empleados con frecuencia para esta finalidad son, glucosa, levulosa, sorbosa, azúcar invertido y semejantes. En una receta como esta, se puede utilizar como oxidante un peróxido inorgánico, tal

281218



como peróxido de hidrógeno, un pernitrate, un persulfato,
un permanganato o semejantes, o un peróxido orgánico, tal
como peróxido de benzofilo, o un hidroperóxido orgánico,
tal como hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido
5 de metil ciclohexilo, o hidroperóxido de cumeno (designado
más formalmente como "dimetil(fenil)hidroperóximetano").
En otro tipo de receta el componente clave es un diazotio-
eter, y, aunque se puede utilizar sólo, es preferible uti-
lizarlo en combinación con un ferricianuro soluble en agua,
10 el cual es una sal de un catión monovalente, tal como amo-
nio o metal alcalino. En todas estas recetas, es convenien-
te, por lo general, incluir un modificador, tal como un mer-
captano, y un agente emulsificante.

Se ha encontrado que el catalizador de oxi-
15 dación utilizado en estas recetas de polimerización, es una
parte muy importante de la receta, y que ciertas mejoras
específicas en su preparación, dan como resultado un nota-
ble aumento de la velocidad de polimerización y, con fre-
cuencia, influye también favorablemente en las caracterís-
20 ticas de la mezcla de reacción. Este catalizador de oxida-
ción comprende, por lo general, un compuesto de un metal
polivalente, tal como hierro, manganeso, cobre, vanadio,
cobalto y semejantes, siendo más corrientemente una sal de
hierro soluble en agua. El ión de metal multivalente de
25 estos compuestos puede pasar fácilmente desde un estado de
valencia baja hasta un estado de valencia más alta, y vi-
ceversa. Cuando el compuesto está presente en su estado de
valencia más bajo, puede funcionar algunas veces con el do-
ble papel de reductor y catalizador de oxidación.

30 Un catalizador redox utilizado corriente-

281218



mente es el pirofosfato de hierro. Se ha encontrado que en un sistema redox que comprende peróxido de hidrógeno y mercaptano orgánico, utilizados como oxidante y reductor respectivamente, el pirofosfato férrico, preparado por adición de una sal férrica a una solución acuosa de pirofosfato sódico, es un catalizador útil. Con otra clase de sistemas redox que comprenden un hidroperóxido de cumeno y azúcar, se ha encontrado que el pirofosfato ferroso es más eficaz como catalizador, como se explica más completamente en la solicitud U.S. de Kolthoff número de serie 751.995, presentada el 2 de Junio de 1947. Sin embargo, se puede utilizar también el pirofosfato férrico. Cuando se realiza una polimerización con el sistema ferroso se encuentran ciertas dificultades. Si, por ejemplo, se prepara el catalizador en forma de una llamada solución de "activador" mediante la adición de sulfato ferroso a una solución acuosa de pirofosfato sódico, la solución debe utilizarse inmediatamente, o de otro modo la oxidación por la atmósfera destruye su potencia. De igual manera son perjudiciales las impurezas del agua, tales como sales de calcio, etc. Si la concentración de ión ferroso añadida al sistema es mayor que la concentración de hidroperóxido de cumeno, es decir, si hay presentes más de un ión-gramo, o milígramo, de ión ferroso por molécula-gramo, o milígramo, de hidroperóxido de cumeno, no tiene lugar la polimerización. El exceso de hidroperóxido de cumeno necesario para unas condiciones de operación óptimas sobre la relación molar de uno a uno, es tan pequeño que los ligeros errores en la medida de estos ingredientes pueden originar, fácilmente, grandes diferencias en la velocidad de polimerización y en la extensión en que trans-

281218



pirofosfato ferroso. Podría pensarse que una mezcla de sales férricas y férricas poseería ciertas ventajas, habiéndose encontrado que éste es verdaderamente el caso. Con estas mezclas puede rebajarse la relación limitadora de hidropéroxido de cumeno a hierro, sin afectar de manera adversa a las grandes velocidades de polimerización que se pueden obtener con la activación por el pirofosfato ferroso.

Ahora se ha encontrado que cuando se realiza una polimerización en emulsión de una diolefina conjugada, para producir caucho sintético en un sistema que contiene un oxidante y un catalizador de oxidación como los que se acaban de describir, se obtienen mejoras sorprendentes en la velocidad de polimerización, y, también con frecuencia la fluidez del latex resultante, si se incorporan de una manera particular ciertas sales solubles en agua a la solución activadora que contiene el catalizador de oxidación. De acuerdo con esta invención, la solución activadora se prepara disolviendo en agua una sal de un metal multivalente, tal como el expuesto anteriormente, un pirofosfato de un catión monovalente, tal como de un metal alcalino o de amonio, y una sal diferente de un catión monovalente y de un anión que sea inerte con respecto a la sal de metal multivalente primeramente mencionada. Este último compuesto es también, preferiblemente, una sal de un metal alcalino o de amonio, y el anión no debe ni tender a oxidar el ión de metal monovalente cuando está presente en su estado de valencia más bajo, ni reducirlo cuando está presente en su estado de valencia más alto, ni precipitarlo, cuando está en cualquier estado de valencia, de las soluciones acuosas como las utilizadas comúnmente en la polimerización en emulsión. Se

281218



5 prefiere preparar la solución activadora con el metal multivalente en su estado de valencia más bajo, y, en tales casos, es innecesario frecuentemente el uso de un reductor separado en el sistema de polimerización, especialmente, cuando se opera a una temperatura de polimerización por debajo del punto de congelación, con un alcohol presente en el medio acuoso. Si la solución activadora se prepara con una sal de un metal multivalente en su estado de valencia más alto, es también necesario, por lo general, que haya presente un reductor, tal como azúcar reductora, mientras se calienta la solución. Si se desea, este reductor puede estar presente también cuando el metal multivalente está presente en su estado de valencia más bajo. La tercera sal que se añade puede ser cualquiera de un gran número de sales que cumplen los requerimientos precedentes, prefiriéndose, particularmente, una sal de un ión monovalente, que es un fluoruro, cloruro, nitrato, sulfato, fosfato, borato, tetraborato, formiato, acetato, propionato, benzoato, tartrato, salicilato, citrato, y semejantes. Con el fin de obtener estos resultados mejorados en el mayor grado posible, es necesario añadir al agua, la sal de metal multivalente, pirofosfato, y la tercera sal, y calentar, seguidamente, la solución resultante hasta una temperatura entre 40 y 100°C. La solución debe ser calentada fuera del contacto con oxígeno libre, como, por ejemplo, hirviéndola o calentándola en una atmósfera de nitrógeno, y evitando, subsiguientemente, este contacto. Después de enfriamiento, se añade a la mezcla de reacción, como convenga. Como se ilustra por los datos de los ejemplos VII y VIII, los otros métodos de incorporar estos ingredientes al sistema de reacción son notablemente menos eficaces.

10

15

20

25

30

281218



Un objeto de esta invención es polimerizar compuestos orgánicos no saturados. Otro objeto de esta invención es producir un caucho sintético mejorado. Todavía otro objeto de esta invención es aumentar la velocidad de la reacción de polimerización de compuestos orgánicos no saturados, en emulsión acuosa. Un objeto adicional de esta invención es producir un látex de caucho sintético más fluido, cuando se efectúa la polimerización en emulsión a temperaturas por debajo del punto de congelación. Todavía otro objeto de esta invención es producir una solución activadora más activa, para utilizarla en la polimerización en emulsión, cuando un oxidante es un ingrediente esencial de la mezcla de polimerización. Más objetos y ventajas de esta invención se harán evidentes para el experto en la técnica, de la exposición y explicación que se acompaña.

Al efectuar la polimerización en emulsión de un material monómero, especialmente, cuando se realiza una operación de tipo discontinuo o semidiscontinuo, el reactor se carga, por lo general, primero con el medio acuoso que contiene el agente emulsificante deseado, añadiéndose seguidamente el material monómero, con agitación del contenido. Al mismo tiempo, se incluye también un modificador de reacción, tal como un mercaptano, generalmente en solución en por lo menos una parte del material monómero. A la mezcla de reacción se añaden, por separado, una solución activadora y un oxidante, prosiguiendo entonces la reacción. Una manera preferida de añadir estos dos constituyentes es, por lo general, tener incorporada la solución activadora en el medio acuoso antes de la adición del material monómero, y añadir el óxidante como último ingrediente. Sin embargo, algu-

281218



nas veces se pueden obtener resultados de polimerización satisfactorios, invirtiendo este procedimiento. También es algunas veces la práctica, el añadir porciones de uno u otro de la solución activadora y del oxidante, de una manera intermitente o continua, durante el curso de la reacción. Si la operación se realiza de manera continua, las corrientes de los diversos ingredientes se añaden en un orden algo semejante, antes de su introducción final en la zona de reacción de polimerización.

10 La solución activadora, preparada de acuerdo con ésta invención, se prepara, por lo general, enteramente por separado, y algo antes de su uso en la reacción de polimerización. Cada ingrediente se disuelve en agua en una concentración entre aproximadamente 0,1 y 10 partes en peso por cada 100 partes de agua utilizada para la solución activadora. Se añaden al agua los tres ingredientes esenciales antes expuestos, y se calienta la solución resultante hasta una temperatura entre 40 y 100°C, preferiblemente entre 50 y 80°C, durante un período de 5 a 90 minutos, más generalmente desde 30 a 60 minutos. Este calentamiento y manipulado subsiguiente de la solución, debe ser efectuado en ausencia de oxígeno libre. Si la solución se calienta hasta ebullición, el vapor resultante es suficiente, con frecuencia, para expulsar todo el aire, pudiéndose excluir así el oxígeno libre del sistema activador. Si se utiliza una temperatura más baja, es necesario, con frecuencia, introducir una corriente de un gas inerte, tal como nitrógeno, sobre la superficie del líquido, manteniendo esta atmósfera inerte en la fase de vapor de cualquier recipiente en el que se almacene el líquido.

20

25

30 En la mayoría de los casos, la sal del metal multivalente y

281218



el pirofosfato están presentes en una cantidad que abarca desde 0,8 a 1,2 moles con respecto a un mol del otro, añadiéndose subsiguientemente a la zona de polimerización la solución activadora resultante y el oxidante, en cantidades tales que las cantidades relativas de estos materiales estén dentro del mismo margen. Por lo general, se prefiere que las cantidades de ión de metal multivalente y pirofosfato estén presentes en cantidades equimolares, y que la cantidad de oxidante esté en exceso del equivalente molecular del metal multivalente y del pirofosfato. Se prefiere atender a que la concentración y la cantidad de la solución activadora añadida se regulen de manera que sean añadidas a la mezcla de reacción de 0,01 a 3 partes en milimoles de metal multivalente y pirofosfato y oxidante, por cada 100 partes en peso de material monómero, estando las cantidades preferidas en el margen de 0,1 a 0,65 partes en milimoles en peso de metal multivalente. La cantidad añadida de la tercera sal, está entre 0,1 y 5 partes por cada 100 partes de material monómero, siendo, con frecuencia, no mayor de 0,5 partes. Al considerar las cantidades de estos materiales, deben utilizarse las mismas unidades de peso. Es decir, si el material monómero se mide en kilos, estos otros materiales se miden en moléculas gramo o moles.

Como se ha indicado anteriormente, es conveniente, por lo general, que el metal multivalente esté presente en su estado de valencia más bajo. Con algunas recetas es innecesario incluir un agente reductor orgánico, tanto en la solución activadora como en la mezcla de polimerización. Sin embargo, y especialmente a temperaturas por encima de los 09C, se obtiene algunas veces una reacción más rápida con algunas

281218



recetas, si en la receta de polimerización se incluye una
pequeña cantidad de un agente reductor orgánico, tal como
un azúcar reductor, siendo con frecuencia más conveniente
incorporar éste al sistema de reacción incluyéndolo primero
5 en la solución activadora juntamente con los otros ingredien-
tes. Cuando el ion multivalente está presente en su esta-
do de valencia más alto, es necesario, por lo general, in-
cluir en la solución activadora un agente reductor orgáni-
co. Como resultado el ion multivalente será parcialmente
10 reducido, y habrá presente una cantidad sustancial del ion
multivalente en su estado de valencia más bajo, cuando la
solución activadora esté preparada para ser añadida a la mez-
cla de polimerización.

Por lo general, se prefiere que el ion mul-
15 tivalente sea hierro, pudiéndose preparar la solución acti-
vadora a partir de cualesquiera sales de hierro solubles de
las que se disponga con facilidad, tales como sulfato ferro-
so, sulfato férrico, nitrato ferroso y semejantes. También
se utiliza para preparar la solución activadora, un pirofos-
20 fato de sodio o de potasio. Aparentemente, la sal ferrosa y
el pirofosfato interreaccionan para formar algún tipo de com-
puesto complejo, y puede ser que la tercera sal, que se inclu-
ye en la solución activadora antes de ser calentada, influya de
alguna manera en la composición o estructura molecular del
25 complejo resultante. La experiencia anterior con los tipos
preferidos de recetas, ha indicado que es necesario incorpo-
rar por lo menos 0,3 partes en peso de sal de hierro a la mez-
cla de reacción, por cada 100 partes de monómeros, con el fin
de obtener velocidades de reacción y conversiones satisfacto-
30 rias. Esto corresponde a, por lo menos aproximadamente 1,1

281218



partes milimolares de hierro, por cada 100 partes de monó-
meros cargadas al sistema de reacción. Se ha descubierto
que cuando la solución activadora se prepara como se ha ex-
puesto aquí, se pueden obtener resultados satisfactorios con
5 una cantidad de hierro no mayor de 0,2 partes milimolares
por cada 100 partes de monómeros cargados. Como resultado,
el producto polímero final contiene una cantidad de hierro
substancialmente más baja, lo cual es claramente convenien-
te en cuanto se refiere a las propiedades del producto de
10 caucho resultante. Esto es especialmente cierto cuando se in-
cluye una sal tal como cloruro potásico o fluoruro sódico,
al preparar el sistema activador de la manera descrita.

Un punto de la mayor importancia cuando se
realizan reacciones de polimerización en emulsión a bajas
15 temperaturas, especialmente a temperaturas por debajo del
punto de congelación, es el hecho de que el latex se vuel-
ve muy viscoso, o incluso se solidifica hasta formar un gel.
Una ventaja adicional que resulta del uso de esta invención,
y que resulta especialmente cuando la sal añadida al sistema
20 activador es cloruro o fluoruro o tetraborato potásicos, es
que el látex resultante producido cuando se utiliza la solu-
ción activadora, es muy flúido y está exento de tendencias a
la gelificación. Operando de la manera descrita con estas dos
clases de sales, se evita la gelificación del látex, precoa-
25 gulación, y la formación de pieles durante la polimerización,
que con frecuencia son graves. Como la reacción de polimeri-
zación es exotérmica y es necesario tanto agitar la solución
como mantener una emulsificación adecuada y ayudar al contac-
to con las superficies de enfriamiento para eliminar el calor
30 de reacción, esta producción de un látex muy flúido hace mucho

281218



más facil la agitación, ayudando a mantener una temperatura más uniforme durante la reacción, así como a producir un látex que pueda ser fácilmente manipulado en las subsiguientes operaciones del proceso.

5 El material monómero polimerizado para producir polímeros mediante el procedimiento de esta invención, comprende compuestos orgánicos no saturados que contienen, por lo general, la estructura característica $\text{CH}_2=\text{C}$ y, en la mayor parte de los casos, tienen por lo menos una de las
10 valencias libres, unida a un grupo electronegativo, es decir, a un grupo que aumenta el carácter polar de la molécula, tal como un grupo de cloro o un grupo orgánico que contiene un doble o triple enlace, tal como vinilo, fenilo, ciano, carboxi o semejantes. Incluidos en esta clase de monómeros, están los butadienos conjugados o 1,3-butadienos, tales como butadieno (1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxi-1,3-butadieno y semejantes; haloprenos, tales como cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), bromopreno, metilcloropreno
15 (2-cloro-3-metil-1,3-butadieno), y semejantes; olefinas arílicas tales como estireno, diversos alcohol estirenos, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfa-metilestireno, vinilnaftaleno y sus derivados similares, y semejantes; ácidos acrílicos y acrílicos sustituidos y sus esterés, nitrilos y amidas,
20 tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, alfa-cloroacrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamida, y semejantes, metil isopropenil cetona, metil
25 vinil cetona, éter metil vinílico, viniletinil alcohol
30

281218



carbinoles, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilfurano, vinilcarbazol, vinilacetileno, y otros hidrocarburos no saturados, esterés, alcoholes, ácidos, éteres, etc, de los tipos descritos. Estos compuestos no saturados pueden ser polimerizados solos, en cuyo caso se forman polímeros lineales sencillos, o bien pueden polimerizarse mezclas de dos o más de estos compuestos que son copolimerizables entre sí en emulsión acuosa, para formar copolímeros lineales.

10 El procedimiento de esta invención es especialmente eficaz cuando el material monómero polimerizado es una diolefina conjugada alifática polimerizable, o una mezcla de una diolefina conjugada como esta con cantidades menores de uno o más de otros compuestos que contienen un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ activo, que son copolimerizables con ella, tales como aril olefinas, ácidos acrílico y acrílicos substituidos, esterés, nitrilos y amidas, metil isopropenil cetona, cloruro de vinilo, y compuestos similares mencionados en lo que antecede. En este caso, los productos de la polimerización son polímeros y copolímeros lineales de alto peso molecular, que son de carácter cauchoide y que pueden ser denominados caucho sintético. Aunque, como puede ser fácilmente deducido de lo que antecede, existe una multitud de posibles sustancias reaccionantes, los monómeros más fácilmente y comercialmente obtenibles en la actualidad son el mismo butadieno (1,3-butadieno) y el estireno. Por lo tanto, la invención será explicada e ilustrada más especialmente con referencia a estas sustancias reaccionantes típicas. Con estos monómeros específicos se prefiere, por lo general, utilizarlos juntos, en proporciones relativas de butadieno

15

20

25

30

281218



a estireno comprendidas entre 65:35 y 90:10 en peso.

Los alcoholes que son aplicables cuando se opera a temperaturas bajas, comprenden compuestos solubles en agua tanto del tipo monohidroxilado como polihidroxilado, e incluyen alcohol metílico, etilén-glicol, glicerina, eritritol, y semejantes. La cantidad de ingrediente alcohólico utilizado en una receta de polimerización, debe ser suficiente para evitar la congelación de la fase acuosa, abarcando, por lo general, desde 20 hasta 80 partes por cada 100 partes de monómeros cargados. En la mayor parte de los casos, la cantidad de agua empleada es suficiente para hacer que la cantidad total de mezcla alcohol-agua sea igual a 180 partes. En los casos en que se desea utilizar una cantidad mayor de mezcla alcohol-agua, por ejemplo de alrededor de 250 partes, debe aumentarse la cantidad de alcohol hasta 120 partes. Se prefiere que el alcohol sea tal, que sea sustancialmente insoluble en la fase no acuosa, y que el 90% o más del alcohol presente esté en la fase acuosa. Un alcohol de alto punto de ebullición, tal como glicerina, es difícil de recuperar del suero resultante; un alcohol de bajo punto de ebullición tal como metanol, es fácilmente eliminado y, con frecuencia, se prefiere. Sin embargo, otros alcoholes de bajo punto de ebullición, tales como etanol, son con frecuencia demasiado solubles en el material monómero líquido para permitir una operación satisfactoria. Si el látex resultante tiende a gelificar a temperaturas de reacción bajas, debe utilizarse una proporción mayor de fase acuosa. Por lo general, se prefiere que la emulsión sea del tipo "aceite en agua", con una relación de medio acuoso a material monómero entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 2,75:1, en partes

281218



en peso. En la práctica de la invención serán necesarios medios adecuados para establecer y mantener una emulsión, y para eliminar el calor de reacción con el fin de mantener una temperatura de reacción conveniente. La polimerización puede ser conducida de manera discontinua o conti-

5 nua. La presión total sobre las sustancias reaccionantes es, preferiblemente, por lo menos tan grande como la presión total de vapor de la mezcla, de manera que las sustancias reaccionantes iniciales estén presentes en fase líquida.

10 Los agentes emulsificantes que son aplicables para estas polimerizaciones a baja temperatura, son materiales tales como laurato potásico, oleato potásico, y semejantes. Sin embargo, se pueden utilizar también en la práctica de la invención, otros agentes emulsificantes, ta-

15 les como agentes emulsificantes no iónicos, sales de ácidos alcohol aromático sulfónicos, sales de sulfatos de alcohol, y semejantes, que producirán resultados favorables en las condiciones de la reacción.

El pH de la fase acuosa puede ser variado a lo largo de un margen bastante amplio, sin que produzca efectos perjudiciales sobre la velocidad de conversión o sobre las propiedades del polímero. En general, el pH puede estar dentro del margen de 9,0 a 11,8, siendo más preferido, por lo general, el margen más estrecho de 9,5 a 10,5.

20

Los mercaptanos aplicables en esta invención son, por lo general, los alcohol mercaptanos, pudiendo ser éstos de configuración primaria, secundaria o terciaria, y comprendiendo, por lo general, compuestos de C_8 a C_{16} , pero pueden tener más o menos átomos de carbono por molécula. También se consideran convenientes, con frecuencia, mixturas o mezclas de mercaptanos, y, en muchos casos,

25

30

281218



se prefieren a los compuestos puros. La cantidad de mercaptano empleado variará dependiendo del compuesto particular o mezcla elegida, de la temperatura de operación, del depresor del punto de congelación empleado, y de los resultados deseados. En general, se obtiene una modificación mayor cuando se opera a bajas temperaturas, y por lo tanto, se añade, una cantidad más pequeña de mercaptano para obtener un producto de un valor Mooney dado, que la que se usa a temperaturas más elevadas. En el caso de los mercaptanos terciarios, tales como los mercaptanos terciarios C_{12} , las mezclas de mercaptanos terciarios C_{12} , C_{14} , y C_{16} , y semejantes, se obtiene una modificación satisfactoria con 0,05 a 0,3 partes de mercaptano por cada 100 partes de monómeros, pero se pueden emplear en algunos casos cantidades más pequeñas o más grandes. De hecho, se pueden utilizar cantidades tan grandes como una parte por cada 100 partes de monómeros. Así, se ajusta la cantidad de mercaptano para adaptarse al caso a la vista,

Las temperaturas aplicables para la operación de esta invención, pueden abarcar desde -40 hasta $+70^{\circ}\text{C}$, prefiriéndose el margen de -20 a $+5^{\circ}\text{C}$.

Las nuevas soluciones activadoras de la invención pueden ser utilizadas con ventaja en los sistemas en que el agente oxidante es un material de tipo peroxidico, o un compuesto que funciona en calidad de agente oxidante, tal como un diazotioéter que es soluble en un material hidrocarbonado líquido, tal como butadieno líquido. Se prefiere utilizar peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, tales como los que se pueden representar por la fórmula $\text{R}'\text{OOR}''$, donde R' puede ser un grupo alcohilo, arilo, aralcohilo o cicloalco-

281218



hilo, y R" puede ser hidrógeno o un grupo alcoholo, arilo, aralcoholo o cicloalcoholo. Los ejemplos específicos de estos compuestos incluyen peróxido de benzoílo, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, (hidroperóxido de fenildimetil metilo), e hidroperóxido de metil ciclohexano. Los diazotioéteres preferidos incluyen 2-(4-metoxibenceno diazotiomercapto)-naftaleno, 1-(2,4-dimetilbenceno diazomercapto)-naftaleno, y semejantes.

La solución activadora es una parte muy importante de la receta, y ciertas mejoras en su preparación dan como resultado un aumento notable de la velocidad de polimerización y, con frecuencia, influyen también favorablemente en las características de la mezcla de reacción. Por lo general, este catalizador de oxidación o activador, comprende un compuesto de un metal multivalente, tal como hierro, manganeso, cobre, vanadio, cobalto, y semejantes. El ion de metal multivalente de estos compuestos puede pasar fácilmente desde un estado de valencia inferior hasta un estado de valencia superior, y viceversa. Cuando el compuesto está presente en su estado de valencia más bajo, puede funcionar, algunas veces, con el doble papel de reductor y activador. La sal metálica es utilizada, con frecuencia, como complejo con pirofosfato de amonio o de metal alcalino. Un sistema de polimerización como éste se conoce como un sistema de "activado-pirofosfato". Un sistema como éste no necesita un reductor separado, y, sin embargo, no se excluye este reductor separado.

Un catalizador utilizado corrientemente, es el pirofosfato de hierro. Se ha encontrado que el pirofosfato ferroso, preparado por adición de una sal ferrosa a

281218



una solución acuosa de pirofosfato sódico o potásico, es un activador útil en un sistema de activador-pirofosfato que comprende peróxido de hidrógeno y mercaptano orgánico. Sin embargo, se puede utilizar la sal férrica, pudiendo ser preferida en algunos sistemas redox. En los sistemas anti-congelantes (es decir, aquellas polimerizaciones realizadas a temperaturas tales que se necesita un anticongelante para evitar la congelación del medio acuoso), se prefiere, por lo general, el pirofosfato sódico, aunque con frecuencia se prefiere para una temperatura más elevada el pirofosfato potásico. Como se ha indicado, el sistema activador-pirofosfato es especialmente ventajoso en el sistema a baja temperatura, tal como los conocidos sistemas de polimerización en emulsión a -10°C y +5°C. Sin embargo, se pueden utilizar estos sistemas de activador-pirofosfato en las recetas que emplean una temperatura en el margen de -40°C a +71°C.

Cuando se realiza una polimerización con el sistema ferroso, se encuentran ciertas dificultades. Por ejemplo, si el catalizador se prepara en forma de una llamada solución "activadora", mediante la adición de sulfato ferroso a una solución acuosa de pirofosfato sódico, la solución debe utilizarse inmediatamente o de otro modo la oxidación por la atmósfera destruye su potencia. También el sulfato ferroso se compra, por lo general, como $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Este material pierde su agua de hidratación fácilmente, y la composición variará incluso en un lote de material adquirido. Cuando el activador se prepara añadiendo el sulfato ferroso en forma sólida, la cantidad real de sulfato ferroso utilizada variará dependiendo de la cantidad de agua presente. Ahora bien, si la concentración de ion ferroso añadida

281218



al sistema es mayor que la concentración del hidropéroxido de cumeno, es decir, si hay presente más de un mol, o milimol, de ion ferroso por mol o milimol de hidropéroxido de cumeno, se retarda la polimerización. El exceso de hidropéroxido de cumeno necesario para condiciones de operación óptimas, sobre la relación molar de 1 a 1, es crítico, de tal manera que los ligeros errores en la medida de estos ingredientes pueden provocar, con facilidad, grandes diferencias en la velocidad de polimerización. La relación de ion férrico a oxidante no es tan crítica, pero los complejos férricos no proporcionan la elevada velocidad de polimerización que se puede obtener con complejos de pirofosfato ferroso adecuadamente preparados.

En la preparación de soluciones activadoras, se añade una sal ferrosa o férrica a una solución de pirofosfato amónico o de metal alcalino. El pirofosfato férrico o ferroso se forma por metátesis, y estos compuestos se combinan después para formar complejos de pirofosfato. Por esta razón, se ha tomado la costumbre de hablar de activadores de pirofosfato ferroso y de activadores de pirofosfato férrico, sin especificar la fuente de los iones ferroso o férrico, es decir, si derivan del sulfato o de alguna otra sal, y sin especificar hasta qué grado ha sido complejo el pirofosfato resultante.

Se ha encontrado que la calidad de una solución activadora puede mantenerse a un nivel uniforme, preparando la solución de la sal metálica y la solución del pirofosfato alcalino, con una densidad uniforme, y mezclando las dos soluciones a una velocidad uniforme. En la práctica de esta invención, se prepara una solución acuosa de pi-

281218



rofosfato alcalino en una primera zona de preparación, hasta una densidad predeterminada, preparándose una solución acuosa de sal metálica en una segunda zona de separación, hasta una segunda densidad predeterminada. Se retira la solución de cada zona a una velocidad predeterminada, y se mezclan las dos soluciones, haciendo pasar la solución mixta hasta una zona de calentamiento en la que las dos sales forman el complejo de pirofosfato, enfriándose después la solución resultante hasta la temperatura de polimerización. Al retirar la solución de cada zona, se mantiene el volumen en dicha zona detectando los cambios de nivel de líquido y admitiendo agua en respuesta a dichos cambios. Al mismo tiempo, se determina la densidad de la solución y se añade sal nueva a la zona de preparación, en respuesta a los cambios de densidad. Mediante este procedimiento, se mantiene constante la concentración de la solución en cada zona de preparación, aún cuando varíe la composición de la sal. La concentración de la solución resultante se regula exactamente, mezclando soluciones de densidad constante a una velocidad constante. La solución activadora se prepara también al ser utilizada, y se mantiene la calidad del activador a un nivel constante.

La solución activadora del complejo de pirofosfato puede ser preparada mezclando una solución de una sal de metal multivalente con una solución de pirofosfato amónico o de metal alcalino, y calentando la mezcla. Entre las sales tiene lugar una reacción. Cuando se prepara el activador, se calienta la mezcla por lo general por encima de 50°C, durante períodos variables que dependen de la temperatura. Por ejemplo, si la mezcla se hierva, es suficien-

281218



te un periodo de 20 minutos o menos, para producir la actividad deseada, y el tiempo de ebullición puede ser tan bajo como de 30 segundos. En general, se utiliza una temperatura para asegurar la actividad conveniente cuando se calienta la solución durante un tiempo que depende del tiempo de permanencia en la zona de calentamiento.

Las cantidades de ingredientes del activador se expresan, por lo general, en función de los monómeros cargados. El metal multivalente debe estar dentro del margen de aproximadamente 0,01 a 10 milimoles por cada 100 partes en peso de monómeros, prefiriéndose, por lo general, de 0,1 a 2,5 milimoles. La cantidad de pirofosfato debe estar también dentro del margen de aproximadamente 0,01 a 10 milimoles, basado en 100 partes en peso de monómeros; sin embargo, se prefiere con más frecuencia el margen más estrecho de 0,1 a 2,5 milimoles.

Las ventajas de esta invención se ilustran mediante los siguientes ejemplos. Las sustancias reaccionantes y sus proporciones, y los otros ingredientes específicos de las recetas, se presentan como típicos, no debiendo considerarse que limitan indebidamente la invención.

E J E M P L O I

Se copolimerizaron butadieno y estireno, utilizando la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	70
Estireno	30
Agua (incluyendo la existente en el activador)	180
Metanol	40

281218



Partes en peso

	Laurato potasico (neutralizado en un 95%)	5.0
	Mezcla de mercaptanos (e)	0.12
	Hidroperóxido de cumeno (100%)	0.17 (1.1 milimoles)
5	Solución activadora (ee)	25 ml.
	Sulfato ferroso (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	0.31 (1.1 milimoles)
	Pirofosfato sódico (Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O)	0.56 (1.25 milimoles)
	Fluoruro sódico	0.14 (3.3 milimoles)

10 (e) Una mezcla de mercaptanos terciarios C₁₂ C₁₄C₁₆, en una relación de 3:1:1 partes en peso.

15 (ee) Esta solución se preparó añadiendo al agua las tres sales en las proporciones indicadas, y calentando la solución resultante hasta unos 50°C durante 30 minutos, excluyendo el aire. Seguidamente, se enfrió la solución fuera del contacto con aire.

20 La polimerización se efectuó a -10°C durante un período de 17,4 horas, al cabo de cuyo tiempo se alcanzó una conversión del 84%. Se produjo un látex fluido, sustancialmente exento de gel.

25 Se efectuó un ensayo paralelo, con la excepción de que se emplearon 0,70 partes de pirofosfato sódico, y se omitió el fluoruro sódico.- La conversión alcanzó solamente el 65% en 17,4 horas, y el látex era muy viscoso.

EJEMPLO II

30 Se efectuaron 3 ensayos paralelos utilizando la receta y condiciones dadas en el Ejemplo I, con la excepción de que al preparar la solución activadora se variaron las cantidades de pirofosfato sódico y fluoruro sódico.



281218

En la siguiente Tabla se muestran las cantidades de cada uno de estos ingredientes, juntamente con la conversión obtenida en un periodo de 12,5 horas, utilizando las soluciones activadoras resultantes.

5

<u>Ensayo Nº</u>	<u>Partes de Na₄P₂O₇</u>	<u>Partes de NaF</u>	<u>Tanto por ciento de conversión en 12,5 horas.</u>
1	0.55	--	53
2	0.55	0.14	72
3	0.70	--	39

10

En el ensayo Nº 2 el látex era flúido, mientras que en los otros ensayos era viscoso. Cuando se utiliza fluoruro potásico en lugar de fluoruro sódico, se producen resultados similares.

15

Estos datos muestran claramente las velocidades de conversión mejoradas que se obtienen cuando se utiliza un sistema activador que contiene un fluoruro soluble.

EJEMPLO III

20

Se copolimerizaron butadieno y estireno, utilizando la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	70
Estireno	30
25 Agua (Incluida la existente en el activador)	150
Metanol	30
Emulsificante (1)	5.0
Mezcla de Mercaptanos (2)	0.25
Hidroperóxido de cumano (44,7%)	0.35
Solución activadora	14. ml.
30 Sulfato ferroso, FeSO ₄ .7H ₂ O	0.31 (1.1 milimoles)
Pirofosfato sódico Na ₄ P ₂ O ₇ .10H ₂ O	0.56 (1.25 milimoles)
Tetraborato sódico Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	0.14 (0.48 milimoles)

281218



(1) Acido láurico, neutralizado en un 95 por ciento con KOH.

(2) Una mezcla de mercaptanos alifáticos terciarios C_{12} , C_{14} y C_{16} , en una relación de 3:1:1 partes en peso.

5 La solución activadora se preparó calentando durante 40 minutos a 60°C, una mezcla de 2,2 gramos de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 4,0 gramos de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, 1,0 gramos de $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, y agua suficiente para hacer 100 ml. La polimerización se efectuó a 10 -10°C durante un período de 15,5 horas, al cabo de cuyo tiempo se alcanzó una conversión del 77,8 por ciento. Un ensayo paralelo conteniendo 0,70 partes de pirofosfato sódico y nada de tetraborato sódico, dió una conversión de 65,8 por ciento en 15,5 horas.

15 En un tercer ensayo se cambiaron las cantidades de pirofosfato sódico y de tetraborato sódico, de la manera siguiente:

20	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	0,40 partes (0,90 milimoles)
	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	0,30 partes (1,03 milimoles)

La polimerización se efectuó a -10°C, como en los ensayos precedentes. Se obtuvo en 15,5 horas, una conversión de 67,9 por ciento.

25 En los dos casos en que el activador contenía tetraborato sódico, el látex era flúido, siendo mayor la fluidez en el ensayo que contenía la cantidad mayor de tetraborato. En el ensayo sin el tetraborato, el látex solidificó firmemente. Los activadores que contienen tetraborato parecieron ser más estables a la oxidación por el aire, que 30 el de control.

281218

EJEMPLO IV

Se empleó la siguiente receta para realizar una copolimerización de butadieno-estireno, a -10°C.

5

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	70
Estireno	30
Agua	192
Metanol	48
10 Laurato potásico (neutralizado en un 95%)	5.0
Mezcla de mercaptanos (1)	0.25
Hidroperóxido de cumeno	0.084 (0.55 milimol)
Solución activadora:	
Sulfato ferroso, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.139 (0.50 milimol)
Pirofosfato sódico, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.223 (0.50 milimol)
15 Cloruro potásico	0.44

(1) Una mezcla de mercaptanos alifáticos terciarios C_{12} , C_{14} y C_{16} , en relación de 3:1:1 partes en peso.

La composición activadora se preparó disolviendo 0,556 gramos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,894 gramos de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y 1,77 gramos de KCl, en suficiente cantidad de agua para hacer 100 ml de solución, y calentando la mezcla resultante a 60°C durante 40 minutos. Se necesitaron 25 ml de esta composición para contener las cantidades necesarias de los varios ingredientes. Se efectuó la polimerización de acuerdo con el procedimiento usual. Se efectuó un ensayo paralelo utilizando la misma receta con la excepción de que se omitió de la composición activadora el cloruro potásico.

Se efectuaron dos ensayos adicionales utilizando la misma receta de polimerización, con la excepción de que se usaron 6,5 partes de laurato potásico en lugar de

281218



5,0 partes. En uno de los casos había presente en la composición activadora 0,44 partes de cloruro potásico, mientras que en otro de los casos se omitió el cloruro potásico.

Los resultados de los cuatro ensayos están tabulados a continuación:

Laureato potásico (partes)	KCl (partes)	<u>Tanto por ciento de conversión en</u>				
		<u>2.3</u> horas	<u>5.3</u> horas	<u>7.4</u> horas	<u>10.2</u> horas	<u>23.4</u> horas
5 (control)	nada	12	21	25	31	41
10 5	0.44	10	28	40	56	84
6.5	nada	13	26	33	37	45
6.5	0.44	12	33	47	63	85

En los ensayos que contienen cloruro potásico en el sistema activador, las curvas de conversión son fielmente lineales hasta el 60% de conversión. La concentración de jabón no tiene influencia sobre la tendencia de la reacción a detenerse gradualmente para niveles bajos de iniciador. La adición de 0,44 partes de cloruro potásico evita que la reacción se detenga gradualmente a ambas concentraciones de jabón.

E J E M P L O V

Se empleó la receta del Ejemplo IV con las variaciones siguientes:

Ensayo I, no había KCl presente; ensayo II, se añadieron 0,40 partes de KCl a la solución de jabón; ensayo III, había presentes 0,40 partes de KCl en la composición activadora. Se obtuvieron los siguientes datos de tiempo-conversión:

281218

10 EN



Tanto por ciento de conversión en

Ensayo Nº	2,5 horas	4,2 hoas	7,6 horas	10,5 horas	23,8 horas
I	10	23	30	36	45
5 II	13	25	30	32	41
III	11	27	42	55	83

Estos resultados demuestran que debe haber presente KCl como ingrediente de la composición activadora, si ha de realizarse por completo el resultado deseable de que la reacción prosiga en un corto espacio de tiempo hasta un elevado grado de conversión.

E J E M P L O VI

Se utilizó la siguiente receta para la copolimerización de butadieno con estireno a -10°C .

		<u>Partes en peso</u>
	Butadieno	70
	Estireno	30
20	Agua	192
	Metanol	48
	Laurato potásico (neutralizado en un 95%)	5.0
	Mezcla de mercaptanos (1)	0.2
	Hidroperóxido de cumeno	0.034 (0.22 milimol)
	Solución activadora:	
25	Sulfato ferroso, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.056 (0.2 milimol)
	Pirofosfato sódico $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.089 (0.2 milimol)
	Cloruro potásico	0.4
	(1) Ver ejemplo IV	

Se preparó la composición activadora de acuerdo con el procedimiento dado en el Ejemplo IV, calentando a

281218



60°C y durante 40 minutos, una solución acuosa de los ingredientes. Las concentraciones de los materiales se ajustaron de tal manera que 25 ml de la mezcla activadora contengan las cantidades de los compuestos separados registrados en la receta. Se obtuvo un 62% de conversión en 21 horas. El producto tiene un valor Mooney de 54. El contenido en hierro del caucho fué de 0,013 por ciento.

EJEMPLO VII

Se efectuaron varios ensayos de polimerización para ilustrar el efecto de los diversos métodos de añadir el cloruro potásico. Se utilizó la receta del Ejemplo IV con 0,4 partes de KCl. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Método de añadir KCl	Tanto por ciento de conversión en	
	5,1 horas	24,5 horas
En solución de $FeSO_4$, añadiendo seguidamente $Na_4P_2O_7$	24	84
En solución de $Na_4P_2O_7$, añadiendo seguidamente $FeSO_4$	24	84
En forma de complejo de $Na_4P_2O_7 \cdot FeSO_4$	26	81
En jabón	21	43
Añadido al reactor después de la solución activadora	23	45
Añadido al reactor antes de la solución activadora	24	44
Sin KCl	22	47

EJEMPLO VIII

Se efectuaron dos ensayos de polimerización a -10°C, utilizando la receta del Ejemplo IV. En uno de los



281218

casos se añadieron 0,4 partes de KCl a la solución de sulfato ferroso-pirofosfato sódico, antes de calentar (ensayo I), mientras que en el otro caso se añadió el KCl después de haber sido calentada y enfriada la solución de sulfato ferroso-pirofosfato sódico (ensayo II). Se obtuvieron los siguientes datos de tiempo-conversión.

Tanto por ciento de conversión en

Ensayo		<u>2,5 horas</u>	<u>5,4 horas</u>	<u>7,2 horas</u>	<u>10,3 horas</u>	<u>24,0 horas</u>
I	10	10	26	37	54	82
II	11	11	23	29	34	41

Estos resultados demuestran que la presencia de KCl en el activador durante el calentamiento, influye en la estructura o composición del complejo de pirofosfato ferroso de tal manera que mejora su eficacia como iniciador de la polimerización.

EJEMPLO IX

Se siguió la receta del Ejemplo IV para realizar dos ensayos de polimerización a -10°C, con la excepción de que en uno de los casos se sustituyó el cloruro potásico por 0,25 partes de benzoato sódico, y, en el otro caso, se utilizaron 0,15 partes de tartrato potásico. Los resultados fueron los siguientes:

Tanto por ciento de conversión en

<u>Electrolito</u>	<u>7,0 horas</u>	<u>10,5 horas</u>	<u>23,2 horas</u>
Benzoato sódico	34.3	46.2	67.7
Tartrato potásico	33.2	50.9	77.6
Nada	23.9	26.1	31.9

EJEMPLO X

281218



En la receta del Ejemplo IV se sustituyó el cloruro potásico por salicilato sódico (0,20 partes), realizándose la polimerización como antes a -10°C . Se obtuvieron los siguientes resultados, juntamente con los obtenidos a partir de un ensayo de control en el que se omitió el electrolito:

		<u>Tanto por ciento de conversión en</u>	
		<u>7,5 horas</u>	<u>23,2 horas</u>
10	Salicilato sódico	33,2	64,7
	Control	24,9	32,3

Un ensayo adicional utilizando 0,25 partes de formiato sódico en lugar de cloruro potásico, dió un 39,3% de conversión en 7,5 horas, alcanzándose al cabo de las 23,2 horas una conversión del 75,5 por ciento.

EJEMPLO XI

El cloruro potásico fué sustituido por el fluoruro sódico (0,25 partes) en la receta del Ejemplo IV, realizándose la polimerización a -10°C . Se obtuvo una conversión del 42% en 7,4 horas, alcanzándose una conversión del 82% al dejar continuar la reacción durante 23,4 horas.

EJEMPLO XII

Se efectuaron dos ensayos de polimerización a -10°C , utilizando la receta del Ejemplo IV, con la excepción de que el cloruro potásico fué sustituido por sulfato sódico, utilizándose 0,25 partes en uno de los casos, y 0,40 partes en el otro. Se obtuvieron los siguientes resultados:

281218



Tanto por ciento de conversión en

<u>Sulfato sódico</u> <u>(partes)</u>	<u>2 horas</u>	<u>5 horas</u>	<u>7 horas</u>	<u>10,5 horas</u>	<u>24 horas</u>
0.25	9	28	37	52	75
0.40	9	24	38	58	83

5 En un tercer ensayo que utilizó 0,75 partes de sulfato sódico, se observó un retardo considerable. La reacción no se detuvo, pero se alcanzó solamente una conversión del 36% en 24 horas.

EJEMPLO XIII

10

En una serie de ensayos de polimerización a -10°C, utilizando la receta del Ejemplo IV, se emplearon cantidades variables de cloruro potásico y sódico. Los datos de tiempo-conversión obtenidos fueron los siguientes:

15

Tanto por ciento de conversión en

<u>Electrolito</u>	<u>2,5</u> <u>horas</u>	<u>5,2</u> <u>horas</u>	<u>7,0</u> <u>horas</u>	<u>10,6</u> <u>horas</u>	<u>23,5</u> <u>horas</u>
0,10 partes de NaCl	14	27	36	48	62
0,25 partes de NaCl	16	28	37	55	77
20 0,40 partes de NaCl	11	25	36	55	86
0,75 partes de NaCl	1	3	4	8	7
1,00 partes de NaCl	0	0	0	1	4
0,10 partes de KCl	10	26	37	54	75
0,25 partes de KCl	11	28	39	59	80
25 0,40 partes de KCl	11	29	40	58	82
0,75 partes de KCl	11	30	41	60	85
1,00 partes de KCl	12	30	42	59	86

30 Los resultados muestran que el cloruro sódico ejerce un efecto óptimo en una cantidad aproximada de 0,4 partes, mientras que con el cloruro potásico

281218



se producen efectos aproximadamente iguales a lo largo de un margen de 0,25 a 1,00.

EJEMPLO XIV

5 En una serie de ensayos de polimerización a -10°C, utilizando la receta y procedimiento del Ejemplo VI, se emplearon cantidades variables de cloruro potásico. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tanto por ciento de conversión en

	<u>Partes de KCl</u>	<u>16,3 horas</u>	<u>23,4 horas</u>
10	0,25	36	41
	0,40	43	51
	0,75	51	60
	1,00	52	63
	1,50	53	66

15

EJEMPLO XV

Se realizó la copolimerización de butadieno con estireno a 5°C, de acuerdo con la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
20 Butadieno	72
Estireno	28
Agua	180
Sal potásica del ácido tetrahydroabiético	4,7
Hidróxido de cumeno	Variable
25 Mezcla de mercaptanos (1)	0,25
Sulfato ferroso, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Variable
Pirofosfato potásico, $K_4P_2O_7$	Variable
Hidróxido potásico	0,1
Cloruro potásico	0,5
30 Dextrosa	1,0

(1) Ver Ejemplo IV

281218



Las variaciones de los ingredientes iniciadores fueron como se indican en la siguiente Tabla:

Ensayo No	Hidroperóxido de cumeno		FeSO ₄ .7H ₂ O		K ₄ P ₂ O ₇		Horas hasta el 60% de conversion
	Partes	milimoles	Partes	milimoles	Partes	milimoles	
5 I	0.05	0.32	0.07	0.25	0.08	0.25	11
II	0,03	0.23	0.05	0.18	0.06	0.18	11
III	0.02	0.14	0.03	0.11	0.036	0.11	13
IV	0.01	0.08	0.017	0.06	0.02	0.06	15

10 Para la preparación de la solución emulsificadora se disolvieron juntas la sal potásica del ácido tetrahidroabiético y 0,06 partes de hidróxido potásico. Para la preparación de la solución activadora se disuelven juntos en 10 partes de agua, la dextrosa y el resto de

15 hidróxido potásico (0,04 partes), calentándose hasta 71°C durante 10 minutos. El sulfato ferroso, pirofosfato potásico, y cloruro potásico se disuelven en 10 partes de agua, calentándose la mezcla mientras se agita suavemente, después de lo cual se enfría hasta la temperatura ambiente.

20 Cuando la solución de dextrosa se ha enfriado hasta la temperatura ambiente, se la añade a la solución de ferropirofosfato.

Para realizar la polimerización, se cargó al reactor la solución emulsificadora, después de haber

25 añadido la solución activadora. Seguidamente, se introdujo el mercaptano disuelto en 90% del estireno, seguido por el butadieno. El contenido del reactor se llevó hasta una temperatura de 5°C, después de lo cual se introdujo el hidroperóxido de cumeno seguido por un enjuagado con el 10%

30 restante del estireno. La polimerización se efectuó a 5°C

281218



de acuerdo con la técnica usual. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla.

EJEMPLO XVI

5 Para realizar una reacción de polimerización a -10°C , se siguió la receta del Ejemplo VI, con la excepción de que se empleó como agente emulsificante la sal potásica del ácido tetrahydroabiético. Al cabo de las 13 horas, la conversión había alcanzado el 13,4%.

10 Se efectuó un ensayo similar en el cual se variaron como sigue las cantidades de ingredientes del iniciador:

	<u>Partes en peso</u>
Hidroperóxido de cumeno	0,06 (0,40 milimoles)
15 Sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,10 (0,36 milimoles)
Pirofosfato sódico $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,16 (0,36 milimoles)

Se alcanzó una conversión del 31,4 por ciento en 13 horas.

20 Esta invención será descrita además con referencia al dibujo, en el cual:

La Figura 1 es una representación esquemática de una realización preferida de la preparación de la solución activadora.

25 La Figura 2 es un gráfico en el que se representa el peso específico de una solución acuosa de cada una de las dos sales, frente a (1) la concentración en tanto por ciento, y (2) los kilos de sal seca por litro.

30 Con referencia al dibujo, se compone en el sistema de preparación 1 una solución de pirofosfato potá-

281218



sico, componiéndose una solución de sulfato ferroso en el sistema de preparación 2. La disposición general de los dos sistemas es la misma y, por esta razón, se utilizará el mismo número para las mismas partes, y se utilizará un signo de prima para el sistema 2. El recipiente de mezclado 3 está equipado con el agitador 4. La conducción de líquido 5 está conectada al recipiente 3 a través de una válvula de control de circulación 6. Un regulador de nivel de líquido 7 está conectado en relación de operación al recipiente 3 y a la válvula de control de circulación 6, de manera que registre el nivel del recipiente 3 y aumente o disminuya la abertura de la válvula 6 en respuesta a los cambios en dicho nivel. El transportador de sólidos 8 desemboca en el alimentador de sólidos 9, que está destinado a recibir sólidos del transportador 8, y a regular la velocidad de alimentación al recipiente 3. En el recipiente 3 está instalado en relación de operación un detector de densidad 10, conectado al alimentador 9 para que perciba la densidad de un líquido en dicho recipiente 3 y aumente o disminuya la velocidad de alimentación del alimentador 9 en respuesta a los cambios en dicha densidad, Una conducción de líquido 11 destinada a retirar líquido del recipiente 3, pasa a través de la válvula de control de circulación 13 que está conectada en relación de operación con el regulador de circulación 12. El regulador de circulación 12 está instalado en relación de operación en la conducción 11, para percibir la velocidad de circulación, estando conectado en relación de operación con la válvula de control de circulación 13 para que aumente o disminuya la abertura a través de la misma en respuesta a los cambios de dicha velocidad

281218



de circulación. La conducción 11 pasa al interior del mezclador 14 que está conectado mediante medios de conducción con el calentador 15. El calentador 15 está conectado mediante medios de conducción al refrigerante 16, que está a su vez conectado mediante medios de conducción al tanque de impulsos 17. El tanque de impulsos está conectado a través de la conducción 18 con el reactor, no mostrado.

Se ha hecho referencia de una manera general a los diversos detectores, reguladores, alimentadores, etc, ya que esta invención no está limitada a ningún tipo particular de tales instrumentos. Sin embargo, en el aparato específico utilizado para obtener los datos del ejemplo siguiente, el alimentador de sólidos 9 es un alimentador vibratorio "Syntrol" modelo FM-1-30, el regulador detector de densidad 10 es una tubería "Princo" de modelo "Densitrol". El "Densitrol" se utiliza con un potenciómetro "Electronik" de Brown modelo 152R134-135-11, con un relé electrolínea integral del tipo 801D6K-98-30. La velocidad de circulación está regulada mediante un "Flowrator" de Fischer y Porter (regulador de circulación 12). Puede variarse la posición de las diversas tuberías, reguladores, válvulas, etc., sin apartarse del alcance de esta invención. Por ejemplo, el detector de densidad 10 podría ser colocado en la conducción de salida 11.

El procedimiento de esta invención se describirá además con referencia al dibujo en combinación con una descripción de la preparación de un complejo de pirofosfato ferroso. Se supondrá también una receta básica de polimerización como sigue:

281218

Partes en peso

	Monómero	100
	Agua	200
	Jabón de ácido resínico	2.25
5	Jabón sódico de ácido graso	2.25
	Tamol N (●)	0.15
	KCl	0.4
	Versene Fe-3 (●●)	.005
	NaOH	0.04
10	Ter-dodecil mercaptano	0.2
	Sulfato ferroso heptahidrato	0.2
	$K_4P_2O_7$	0.25
	Hidroperóxido de paramentano	0.1

15 (●) Una sal sódica de ácido naftalén-sulfónico condensado con formaldehído.

(●●) Un amino ácido policarboxílico.

Con referencia ahora a la figura 1, el agua pasa a través de la conducción 5 y de la válvula accionada por aire 6, hasta el recipiente mezclador 3, y, al mismo tiempo, es alimentado pirofosfato potásico a través del alimentador vibratorio 9 hasta el recipiente 3. El material es agitado de manera continua mediante el agitador 4. La solución se lleva hasta un peso específico predeterminado (dependiendo de la concentración deseada) que se percibe por medio del regulador 10. Suponiendo ahora que se necesita una solución acuosa al 3% de pirofosfato, el regulador será fijado para que mantenga un peso específico (peso específico 18/4C) de 1,024, como puede determinarse por la Figura 2. Ahora bien, mientras el peso específico esté por debajo de este valor, el regulador hará que el alimentador 9 continúe

20

25

30

281218



añadiendo pirofosfato potásico seco. Cuando el peso específico tiende a elevarse por encima del nivel deseado, el regulador hace que el alimentador 9 interrumpa la alimentación. La solución se retira a la velocidad deseada, y el regulador de nivel de líquido mantiene el nivel de líquido en el recipiente 3 mediante la válvula 6, De la misma manera se prepara la solución de sulfato ferroso hidratado.

El gráfico de la figura 2 puede utilizarse para seleccionar una concentración y velocidad de alimentación de solución convenientes. Por ejemplo si se están cargando 454 kilos de monómero por hora, se necesitarán 0,908 kilos de sulfato ferroso hidratado y 1'13 kilos de pirofosfato potásico. Ahora bien, si se prepara una solución al 3% de sulfato ferroso hidratado, esta solución tendrá un peso específico de 1,0146 y contendrá 0'09 kilos de sal por litro. Como se necesitan 0'9 kilos, serán necesarios entonces unos 38 litros aproximadamente de solución. Suponiendo ahora que sea conveniente utilizar volúmenes iguales de las dos soluciones, entonces cada litro de solución de pirofosfato deberá contener 0'03 kilos por litro, y el peso específico de la solución deberá ser regulado a 1,24, lo cual corresponde aproximadamente a una solución al 3%.

Con referencia de nuevo a la Figura 1, la solución será retirada de los dos recipientes de mezclado a una velocidad igual de 38 litros por hora, haciéndola pasar a través de una zona de mezclado 14, siguiendo hasta una zona de calentamiento 15, donde se elevará la temperatura hasta el nivel deseado, generalmente en el margen de 50 a 90°C, haciendo que se complejen las dos sales. Seguidamente, el material pasa a la zona de refrigeración 16, donde se rebaja

281218



la temperatura hasta la temperatura de polimerización deseada. Desde la zona de refrigeración 16 el material pasa hasta un tanque de impulsos, desde el cual es alimentado a los reactores de polimerización, Es evidente que el
5 agua de las soluciones acuosas debe ser tomada en consideración cuando se cambian los ingredientes del reactor, es decir, este agua deberá restarse de los 908 kilos de agua que exige la receta.

10

--- N O T A ---

15

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud de
20 Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes.

1.- Un procedimiento para polimerizar un material monómero orgánico que comprende un compuesto orgánico insaturado que contiene un grupo $\text{CH}_2=$ mientras está dispersado en un medio acuoso, que comprende polimerizar
25 dicho material monómero mientras está dispersado en un medio acuoso en presencia de un oxidante y en presencia de una composición activadora preparada disolviendo en agua una sal de un metal multivalente capaz de existir en dos estados de valencia en condiciones tales que esté presente
30 por lo menos en parte en un estado de valencia inferior,

281218



junto con un pirofosfato de un catión monovalente elegido de la clase consistente en metales alcalinos y amonio y con una sal diferente de un catión monovalente elegido de la clase consistente en metales alcalinos y amonio y un
5 anión que es inerte con respecto a dicho metal multivalente, calentar dicha solución fuera de contacto con oxígeno libre a una temperatura entre 40 y 100°C durante 5 a 90 minutos y enfriar luego la solución resultante, e incorporar dicha solución en dicha polimerización junto con dicho oxidante, de manera que se añadan, referidas a 100 partes en peso de dicho material monómero, de 0,01 a 3 milimol partes de dicho metal multivalente, pirofosfato y oxidante y 0,1 a 5 partes de dicha sal diferente.

2.- Un procedimiento según el punto 1, en
15 el cual dicha polimerización se realiza por debajo de 0°C en presencia de un hidroperóxido orgánico en calidad de dicho oxidante.

3.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, en el cual el oxidante es (fenil)hidroperoximetano de
20 dimetilo.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el material monómero es 1,3-butadieno.

5.- Un procedimiento según el punto 1, en
25 el cual dicha sal diferente es un sulfato.

6.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual dicha sal diferente es un tartrato.

7.- Un procedimiento según el punto 1, en
30 el cual dicha sal diferente es un fluoruro de un metal alcalino.

281218



8.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual dicha sal diferente es un cloruro de un metal alcalino.

5 9.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual dicha sal diferente es un tetraborato de un metal alcalino.

10.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la sal de metal multivalente es una sal de hierro.

10 11.- Un procedimiento según el punto 1, que comprende incorporar dicha solución en dicha emulsión acuosa junto con dicho oxidante de manera que se añadan, referidas a 100 partes en peso de dicho material monómero, 0,01 a 3 milimol partes de hierro, pirofosfato y oxidante y 0,1 a 15 5 partes de dicha sal diferente.

12.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores y que comprende un método de preparar una solución acuosa de un complejo de pirofosfato de calidad uniforme, que comprende introducir agua en una primera zona de preparación de la solución en respuesta a los cambios de nivel de la solución en dicha zona para mantener dicho nivel sustancialmente constante, introducir una sal acuosoluble de un metal multivalente en dicha zona de preparación en respuesta a los cambios de densidad de la solución en dicha zona para mantener sustancialmente constante dicha densidad, introducir agua en una segunda zona de preparación de la solución en respuesta a los cambios de nivel de la solución en dicha segunda zona, de manera que se mantenga sustancialmente constante este último nivel, introducir una sal de pirofosfato a dicha segunda zona de preparación en res-

20

25

30

281218



5 puesta a los cambios de densidad de la solución en dicha segunda zona para mantener sustancialmente constante esta última densidad, retirar solución de ambas zonas citadas en una relación predeterminada, mezclar solución retirada y calentar dicha mezcla durante un periodo de tiempo suficiente para hacer que la sal de pirofosfato y la sal de metal multivalente formen un complejo.

13.- UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UN MATERIAL MONOMERO ORGANICO.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 ENE. 1963

P. A.

Ministerio de Hacienda
Por Plena

281218



HOJA EXPLICATIVA DE LAS LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

Figura 2:

- A - Porcentaje de solución acuosa
- B - Peso específico, 18/4° C.
- C - Kilogramos de sal por cada 3,8 litros
- D - Concentración de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en función del peso específico
- E - Concentración de pirofosfato tetrapotásico ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) en función del peso específico
- F - Kilogramos/3,8 litros de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en función del peso específico
- G - Kilogramos/3,8 litros de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ en función del peso específico

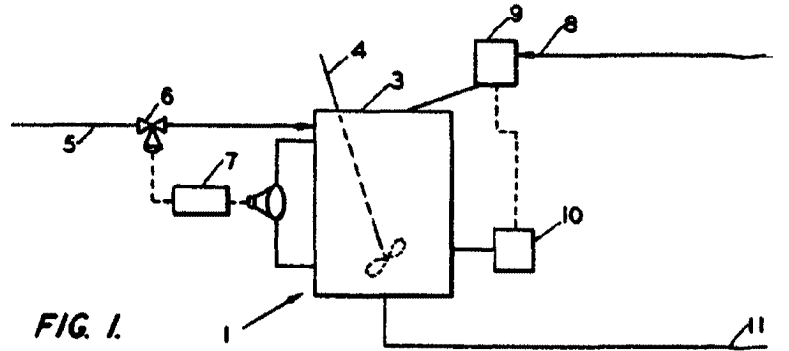


FIG. 1.

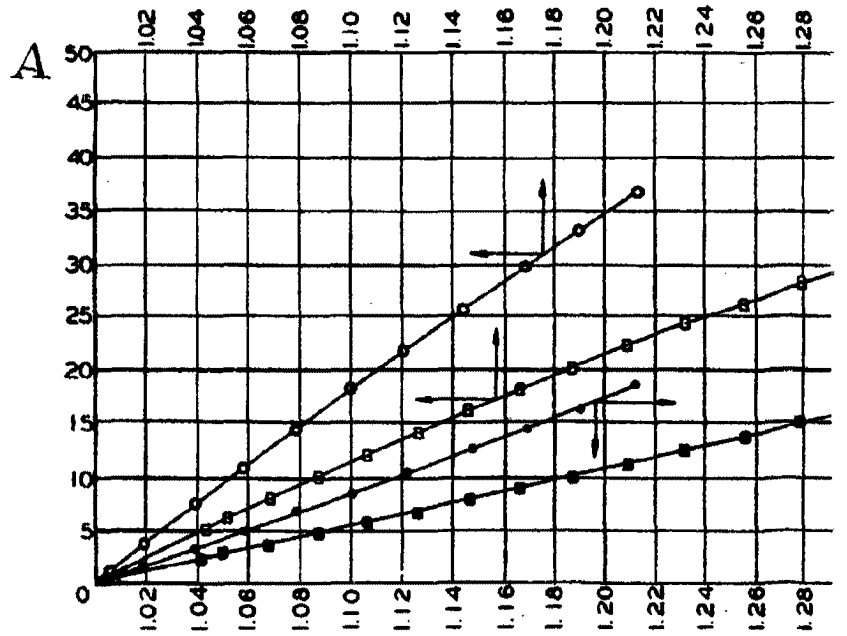
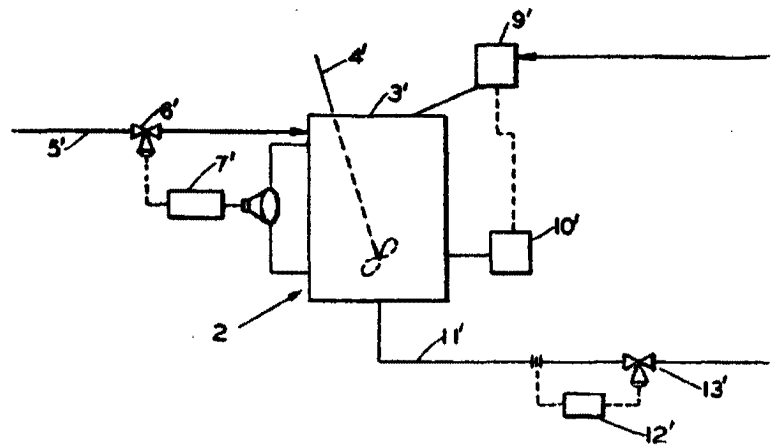
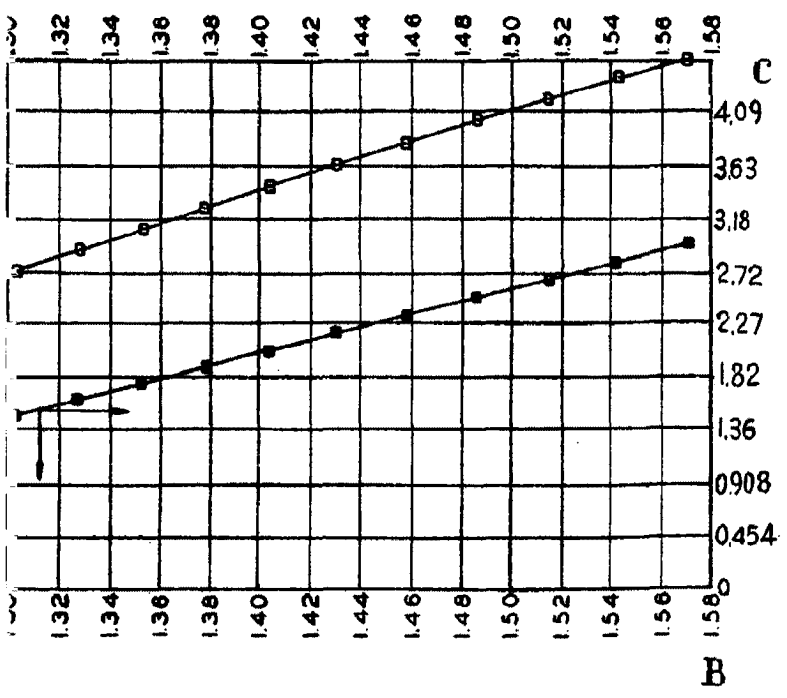
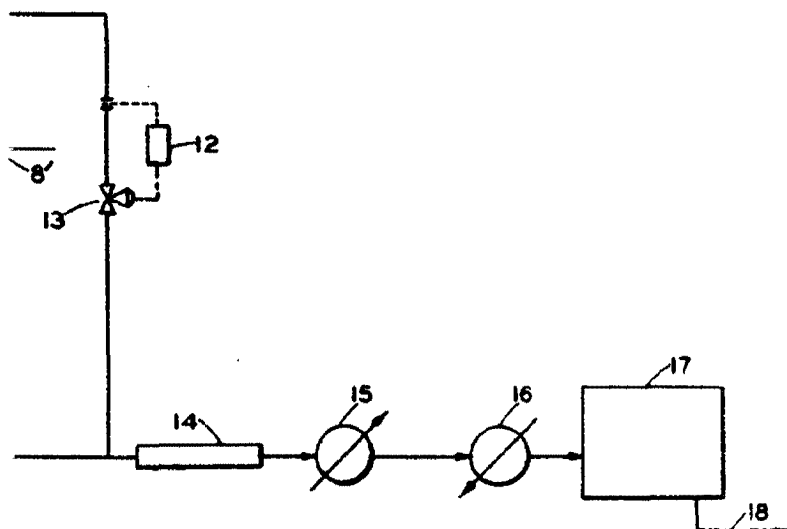


FIG. 2.

○
●
■
▲
G T M D



Aberto de Emboro
Per Poder