

286,554 286554

PATENTE DE INVENCIÓN

Your Case Nº 30813/S-391

286554

29 MAR



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar un producto de
polimerización"

Solicitante:

MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 800 North Lindbergh Boulevard,
St. Louis 66, Missouri, EE. UU. de América.

5.

Este invento se refiere a la polimerización en masa o en suspensión masiva de un monómero monovinílico aromático que contenga un caucho dieno disuelto y, más especialmente, se relaciona con un método de llevar a cabo dicha



polimerización con objeto de mejorar el equilibrio lustre/resistencia al choque, del producto.

Algunos términos empleados por conveniencia en la descripción de este invento, deben interpretarse como sigue:

5. (1) - "monómero monovinílico aromático" - un monómero del grupo constituido por un hidrocarburo monovinílico aromático, un hidrocarburo ar-halo monovinílico, y mezclas de los mismos,
10. (2) - "caucho dieno" - polímero elastómero conjugado 1,3-dieno,
- (3) - "polímero resinoso" - polímero del monómero monovinílico aromático,
15. (4) - "inversión de fases" - la inversión de las fases de la dispersión polímero resinoso/caucho dieno, que constituye la parte polímera de la mezcla de reacción, que se presenta en la etapa de la polimerización en la que se ha formado polímero resinoso suficiente para el ajuste en las cantidades relativas de polímero resinoso y elastómero, para obligar a que el caucho dieno se transforme en la fase discontinua más que en la continua de la dispersión y que dé por resultado una disminución brusca de la viscosidad de la mezcla de reacción,
20. (5) - "suspensión masiva" - una técnica en la que la polimerización se realiza
- 25.
- 30.



286554

- 5. en masa durante las primeras etapas de la reacción, o sea por lo menos hasta presentarse la inversión de fases, y se realiza en suspensión acuosa durante las últimas etapas de la reacción, y
- (6) -"fractura" salvo indicación en contra, reducción en el tamaño de las partículas de caucho más que ruptura de los enlaces múltiples libres formados entre moléculas polímeras durante la polimerización, proceso de "fractura" que se denomina escisión de la mezcla de reacción y puede llevarse a cabo a menores intensidades de agitación, que las precisas para la escisión de las partículas de caucho.

- 10. Es sabido que los polímeros caucho-modificados pueden prepararse disolviendo un caucho dieno en un monómero monovinílico aromático (o un material polimerizable que comprenda un monómero monovinílico aromático y uno o más comonómeros) y calentando la solución caucho-monómero, con agitación, para polimerizar el monómero. Es sabido, también que esta polimerización puede aplicarse por técnicas de masa, emulsión, suspensión, o suspensión masiva,
- 15. cada uno de las cuales tiene sus ventajas y sus inconvenientes. Un inconveniente de los procedimientos en los que la polimerización se realiza en masa, por lo menos hasta desarrollarse la inversión de fases, o sea, los procedimientos de masa y de
- 20.
- 25.
- 30.



suspensión masiva, ha sido la dificultad de llevar a cabo la polimerización de tal modo que el producto tenga un buen lustre o brillo al someterse a extrusión, sin afectar perjudicialmente la resistencia al impacto o choque.

5.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para polimerizar un monómero monovinílico aromático que contenga un caucho dieno disuelto, por una técnica en la que la polimerización se realiza en masa, por lo menos hasta desarrollarse la inversión de fases.

10.

Otro objeto de este invento es proporcionar un método para la aplicación de dicho procedimiento con objeto de mejorar el equilibrio brillo/resistencia al choque, del producto.

15.

Estos y otros objetos se consiguen llevando a cabo la polimerización en masa o en suspensión masiva de un monómero monovinílico aromático, que contenga un caucho dieno disuelto, en condiciones de agitación modificadas, de tal modo que (1) la intensidad de agitación se mantiene a un nivel insuficiente para dar lugar a la escisión de la fase caucho de la mezcla de reacción, o sea, insuficiente para dar lugar a la escisión apreciable de las cadenas de las moléculas de caucho, hasta que se haya desarrollado la inversión de fases; (2) después de desarrollarse la inversión de fases, la intensidad de agitación se aumenta hasta un nivel suficiente pa-

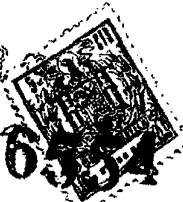
20.

25.

30.

29 M
28054

- ra dar lugar a la escisión de las partículas de caucho y se mantiene a este nivel elevado hasta que se ha realizado la reducción deseada en el tamaño de las partículas de caucho, y (3) la intensidad de agitación se disminuye a continuación a un nivel insuficiente para dar lugar a la ulterior escisión de las partículas de caucho, y se conserva en este nivel inferior, durante todo el resto de la reacción.
- 5:
10. Los ejemplos siguientes se facilitan para aclarar este invento y no se destinan en modo alguno a la limitación del mismo. Salvo indicación en contrario, las cantidades mencionadas son ponderales.
15. EJEMPLO 1 -
Parte A -
20. Cargar una mezcla inicial de reacción constituida por (a) una solución de 7 partes de un copolímero elastómero butadieno-estireno (75+25) en 93 partes de estireno, (b) 0,05 parte de peróxido de di-t-butilo, (c) 0,3 parte de un antioxidante, y (d) 0,1 parte de un mercaptan dodecílico comercial, modificador, en una marmita revestida de vidrio de un diámetro de 724 mm, provista de agitador tipo paletas con un diámetro
25. igual al 96% del diámetro de la marmita. Purgar la vasija de reacción con nitrógeno. Luego calentar la mezcla de reacción y mantenerla a 110°C durante unas 6 horas, mientras funciona el agitador a una velocidad efectiva de las puntas de
- 30.



110 m/minuto, para dar lugar a las velocidades máximas de escisión, de 1/120 de segundo en la separación entre el agitador y las paredes del recipiente.

5. La polimerización en estas condiciones, se encuentra en una etapa de alrededor del 25% de conversión de estireno en poliestireno, y la viscosidad de la solución de la mezcla de reacción, que ha aumentado continuamente con la formación de polímero, disminuye bruscamente, indicando la presencia de la inversión de fases. Cuando la viscosidad de la solución empieza a aumentar nuevamente, indicando que la inversión de fases es ya completa y que la fase caucho se ha transformado en fase discontinua o dispersa, aumentar la intensidad de agitación hasta una velocidad efectiva de las puntas de 372 m/minuto (máxima velocidad de escisión, de 1/400 de segundo) y continuar calentando la mezcla de reacción a 20. 110°C, con esta agitación más elevada, durante 60 minutos.

25. La polimerización en este caso, se encuentra en una etapa de alrededor del 30% de conversión del estireno en poliestireno. Trasladar la mezcla de reacción a un recipiente para la misma, provisto de un agitador tipo Pfaudler, y de deflector, y que contenga (a) 160 partes de agua, (b) 0,05 parte de cloruro de calcio, (c) 0,13 parte de un copolímero de ácido acrílico/2-etilhexil acrilato con un contenido combinado de 30.



2-etilhexil acrilato de 4,5 mol % y una viscosidad específica de alrededor de 4 (determinada en solución acuosa al 1% a 25°C), y (d) 0,2 parte de la sal sódica de bis (sulfonaftil)metano. Someter a presión, con nitrógeno, la mezcla de reacción y calentar a 130°C durante 3 horas y a 140°C durante 5 horas con una intensidad de agitación en el agitador Pfaudler de 5.

El producto de la polimerización, Polímero A, es un poliestireno caucho-modificado, obtenido en rendimiento prácticamente cuantitativo, en forma de pequeños nódulos esféricos, cuyas propiedades se indican en la Tabla 1.

Parte B (Control)

Se repite la Parte A excepto que se conserva la intensidad de agitación a una velocidad eficaz de las puntas de 110 m/minuto, en toda la prepolimerización masiva, en lugar de aumentarla a 372 m/minuto después de la inversión de fases. Las propiedades del producto, Polímero B, figuran en la Tabla 1.

Parte C (Control)

Se repite la Parte A excepto que se conserva la intensidad de agitación a una velocidad eficaz de las puntas de 372 m/minuto, durante toda la prepolimerización masiva, en lugar de esperar a que se desarrolle la inversión de fases, para aumentar la intensidad a este nivel. Las propiedades del producto, Polímero C, se representan en la Tabla 1.

29
280554

Parte D (Control)

Se repite la Parte A, excepto que se invierten las etapas de la prepolimerización masiva que se realiza en condiciones de agitación con escisión y sin ella, manteniendo la intensidad de agitación a una velocidad efectiva de las puntas de 372 m/minuto, hasta desarrollarse la inversión de fases, y luego se reduce a 110 m/minuto para el resto de la prepolimerización masiva. Las propiedades del producto, Polímero D, figuran en la

- 5. Tabla 1.
- 10. Tabla 1.

T A B L A 1

Polímero	A	B	C	D
Tamaño partícula caucho (1) (micrones)	5	15-20	2	12
Brillo superficial(2)	60	25	80	30
Resistencia al impacto Izod (pies-libras/pulgada de muesca)	0.93	0.95	0.45	0.48
Resistencia a la tensión al deteriorarse (4) (libras/pulgada cuadrada)	3000	2900	6500	6500
Elongación al deteriorarse (%) (4)	16.2	16.7	4.8	5.5



- (1) - Diámetro de las partículas de caucho dispersadas, determinado por examen microscópico de las secciones nodulares.
 - (2) - Medido en una hoja obtenida por extrusión, de un espesor de 2,54 mm, con un ángulo de incidencia de 60°; aparato Photovolt.
 - (3) - ASTM, Ensayo D256-56 - medida a 23°C.
 - (4) - Ensayo ASTM D638-52T.
- 5.
10. Como se indica en la Tabla anterior;
- (1) - El producto tiene buenas propiedades con respecto al choque y a la elongación, pero está dotado de un brillo reducido cuando la mezcla de reacción no se somete a una intensidad de agitación suficiente para extinguir la fase caucho en cualquier momento durante la polimerización (Polímero B).
 - (2) - El brillo se mejora cuando la fase caucho se escinde durante una parte de la reacción de polimerización (Polímeros A, C y D).
 - (3) - La mejora en el brillo vá acompañada por una pérdida apreciable en las propiedades relativas al choque y a la elongación, cuando la fase caucho se escinde mientras continúa siendo la fase continua de la dispersión, o sea, antes de terminar la inversión de fases (polímeros C y D), y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- (4) - La mejora en el brillo se lleva a cabo sin pérdida apreciable en las propiedades con respecto al choque y a la elongación, cuando la fase caucho se escinde solamente después de terminar la inversión de fases (Polímero A).
5. Se observan resultados análogos, cuando el Ejemplo 1 se repite excepto por (a) por la sustitución de una mezcla de 84 partes de estireno y 9 partes de alfa-metilestireno, en lugar de las 93 partes de estireno en las que está disuelto el caucho; (b) por la sustitución de una mezcla de 66 partes de estireno y 27 partes de acrilonitrilo, en lugar de las 93 partes de estireno en las que el caucho se halla disuelto o (c) llevándolo a cabo la polimerización en masa sin agitación, después de la etapa de 30% de conversión, en lugar de trasladar la mezcla de reacción a un recipiente de polimerización en suspensión.
- 10.
- 15.
20. EJEMPLO 2 -
- Parte A:
- Cargar una mezcla inicial de reacción constituida por (a) una solución de 14 partes de copolímero elastómero butadieno-estireno (75:25) en 86 partes de estireno, (b) 0,05 parte de peróxido de di-t-butilo, (c) 0,3 parte de un anti-oxidante, y (d) 0,1 parte de mercaptan t-dodecílico en una manija revestida de vidrio de un diámetro de 724 mm provista de un agitador tipo
- 25.
- 30.



- paletas de un diámetro igual al 96% del diámetro del recipiente. Purgar el recipiente de reacción con nitrógeno. Luego calentar la mezcla de reacción y mantenerla a 110°C durante unas 6 horas
5. mientras se hace funcionar el agitador a una velocidad efectiva de las puntas de 110 m/minuto para producir velocidades máximas de escisión de 1/120 de segundo en la separación entre el agitador y las paredes del recipiente.
10. En estas condiciones la polimerización se encuentra en una etapa de aproximadamente el 25% de conversión del estireno en poliestireno, y la viscosidad de la solución de la mezcla de reacción, que ha aumentado continuamente con la formación de polímero, desciende bruscamente indicando la presencia de la inversión de fases. Cuando la viscosidad de la solución empieza de nuevo a aumentar, indicando que la inversión de fases es completa y que la fase caucho se ha transformado en la fase discontinua o dispersa, se
15. inicia la circulación de la mezcla de reacción, a razón de 3 partes/minuto, a través de una tubería de re-circulación, provista de un agitador tipo turbina de un diámetro igual al 95% del diámetro de dicha tubería, y con un impulsor rotativo constituido por seis paletas o álabes inclinados, tipo turbina que giran contra un impulsor fijo y análogo con una separación de 0,5 mm
20. entre ellos. Hacer funcionar la turbina a razón de 3600 r.p.m. para producir velocidades máximas
- 25.
- 30.



de 1/38,000 de segundo en la separación rotor-estator. Continuar la circulación de la mezcla de reacción a través de la tubería, a razón de 3 partes/minuto, durante 60 minutos.

5. En estas condiciones, la polimerización se encuentra en una etapa de una conversión de estireno en poliestireno, del 30% aproximadamente. Trasladar la mezcla de reacción a un recipiente para la misma, provisto de agitador tipo Pfaudler y deflector y que contenga
10. (a) 100 partes de agua, (b) 0,05 parte de cloruro de calcio, (c) 0,13 parte de un copolímero ácido acrílico (acrilato de 2-etilhexilo, con un contenido combinado de acrilato de 2-etilhexilo
15. de 4,5 mol % y una viscosidad específica de 4 aproximadamente (determinada en una solución acuosa al 1%, a 25°C, y (d) 0,2 parte de la sal sódica de bis (sulfonaftil)metano. Someter a presión la mezcla de reacción, con nitrógeno, y calentar a 130°C durante 3 horas y a 140°C durante 5 horas con una intensidad de agitación de
20. 5 en el aparato Pfaudler.

- El producto es un poliestireno caucho modificado en el que el tamaño medio de las partículas de la fase caucho dispersada es de 3 micrones de diámetro. Cuando el producto se diluye en una concentración de caucho del 7% con un poliestireno comercial nodular, y se ensaya con respecto a las propiedades indicadas en el Ejemplo 1, se comprueba que tiene un nivel de brillo
- 25.
- 30.



286554

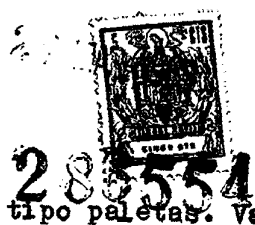
extruido, de 65 y propiedades físicas análogas a las indicadas para el polímero A en la Tabla 1.

Parte B (Control)

5. Repetir la Parte A excepto la eliminación del dispositivo de escisión tipo turbina de la tubería, y la circulación de la mezcla de reacción a través de dicha tubería durante 90 minutos, después de la inversión de fases, antes de trasladar la masa al recipiente de polimerización en suspensión. El producto es un poliestireno caucho modificado en el que el tamaño medio de las partículas de la fase caucho dispersada, es de 14 micrones de diámetro. Cuando el
10. producto se diluye a una concentración del 7% de caucho, con un poliestireno nodular comercial y se ensaya con respecto a las propiedades como en el Ejemplo 1, se comprueba que tiene un nivel de 27 para el brillo extruido, y propiedades físicas análogas a las indicadas para el polímero A en la Tabla 1.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3 -

25. Preparar siete productos de poliestireno caucho modificado, repitiendo la parte A del Ejemplo 1, excepto en cuanto a la escisión de la fase de caucho después de la inversión de fases, haciendo circular la mezcla de reacción a través de la tubería provista de turbina, descrita en la Parte A del Ejemplo 2, en lugar de hacerlo aumentando la intensidad de agitación
- 30.




proporcionada por el agitador tipo paletas. Variar las condiciones de escisión de (a) revoluciones por minuto a que la turbina se hace funcionar, o sea la intensidad de agitación, (b) velocidad de circulación de la mezcla de reacción a través de la tubería, o sea, ritmo de circulación, y (c) el período total de escisión, como sigue:

Reacción nº	Intensidad de agitación (r.p.m.)	Ritmo de circulación (partes/minuto)	Período de escisión (minutos)
1	1600	3	30
2	1600	3	60
3	1600	3	90
4	2500	3	30
5	3100	3	30
6	3100	5	30
7	3600	3	60

Las propiedades de los productos se indican en la Tabla II.

TABLA II

Producto	Tamaño (micrones) de las partículas de caucho	Brillo superficial	Resistencia al choque Izod (pies-libras/pulgada de muesca)
1	10	40	0.95
2	7	50	0.95
3	3	60	0.92
4	4	55	0.95
5	3	65	0.89
6	7-10	40	0.93
7	3	65	0.91

29

200554

- Este invento constituye una modificación de algunos de los procedimientos conocidos para la polimerización de un monómero monovinílico aromático (o un material polimerizable que contenga un monómero monovinílico aromático y uno o más comonómeros) que contenga un caucho dieno disuelto, por ejemplo, el procedimiento en el que la reacción se lleva a cabo en masa, por lo menos hasta desarrollarse la inversión de fases.
- 5.
10. Los monómeros monovinílicos aromáticos adecuados para la polimerización en procedimientos son monómeros del grupo constituido por hidrocarburos monovinílicos aromáticos, hidrocarburos ar-halo monovinílicos aromáticos, y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno; vinil naftaleno; ar-alkilestirenos, tales como o-, m-, y p-metilestirenos, ar-etilestirenos, 2,4-dimetilestireno, etc.; ar-halostirenos, tales como o-cloroestireno, p-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, 2-cloro-4-metilestireno, etc.
- 15.
20. Los monómeros monovinílicos aromáticos, pueden constituir los componentes únicos del material polimerizable que contiene el caucho dieno disuelto, o pueden emplearse mezclados con cantidades inferiores de uno o más comonómeros, por ejemplo alfa-alkil estirenos, tales como alfa-metil estireno; 1,3-dienos conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, etc. Compuestos acrílicos tales como ácido acrílico, acrilonitrilo, acrilamida, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y otros
- 25.
- 30.



acrilatos alquílicos, los compuestos metacrílicos correspondientes, etc.

- El caucho dieno que se disuelve en el monómero monovinílico aromático, puede ser esencialmente cualquier polímero 1,3-diénico elastómero y conjugado que tenga una temperatura de "resquebrajamiento" no superior a 0°C aproximadamente, determinada por el ensayo ASTM D746-52T.
5. Constituyen ejemplos típicos de estos cauchos, el caucho natural, el polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno y/o isopreno con comónmeros tales como estireno, alfa-metilestireno, ácido (meth)acrílico, (meth)acrilonitrilo, (meth)acrilato de metilo, (meth)acrilatos de alquilos superiores, etc.
10. Corrientemente el caucho dieno se emplea en una cantidad tal que constituya de 1 a 25%, con preferencia alrededor de 5 a 15% en peso de la solución caucho-monómero.

- Los procesos de polimerización modificados de acuerdo con este invento, como es bien sabido, se llevan a cabo, generalmente con agitación a temperaturas del orden de 50 a 175°C, hasta que se obtiene la conversión deseada de monómero en polímero. Cuando se desea, se incluyen en la mezcla de reacción materiales tales como iniciadores de polimerización de radicales libres, estabilizadores, plastificadores, modificadores de polimerización, colorantes, etc., y corrientemente resulta especialmente deseable emplear modificadores de polimerización en todos los procedimientos
- 20.
- 25.
- 30.



tos de masa, a causa de los problemas asociados de transmisión térmica en los casos de polarización de masas.

5. Cuando las últimas etapas de polimerización han de realizarse por un proceso de suspensión con objeto de evitar los problemas de tratamiento asociados con un procedimiento de masa, el agua, agente de suspensión, y todos los demás auxiliares deseados para los procesos de suspensión, se incorporan corrientemente cuando se ha realizado ya alrededor del 5 al 10% de conversión adicional de monómero en polímero, después de la inversión de fases. El agente de suspensión, cuando se emplea, es con preferencia un copolímero soluble en agua de ácido acrílico-(meth)acrilato alquílico. Un agente de suspensión especialmente diseñado es un copolímero soluble en agua de 95-98 moles % de ácido acrílico y 5-2 moles % de acrilato de 2-etilhexilo.
- 10.
- 15.
20. De acuerdo con este invento, estos procedimientos conocidos se modifican regulando el grado de agitación de la mezcla de reacción, de tal modo que la intensidad de agitación es insuficiente para dar lugar a una escisión apreciable de la fase caucho, excepto durante un período, posterior a la inversión de fases, en el que la intensidad de agitación se mantiene a un nivel suficiente para dar lugar a la escisión de las partículas de caucho, hasta conseguirse la reducción deseada en el tamaño de dichas partículas.
- 25.
- 30.



- Como resultará evidente para los peritos en la materia, los grados determinados de agitación a emplear para mantener la intensidad de la misma a un nivel insuficiente ó suficiente para producir la escisión de la fase caucho, variarán muy considerablemente con, por ejemplo, el tamaño y la forma del recipiente de polimerización, la viscosidad de la mezcla de reacción en el momento en que se desee una intensidad especial de agitación, el modelo y la inclinación de las paletas del impulsor o élabes utilizados para agitar la mezcla de agitación, etc. Sin embargo, dado que el efecto de un grado particular de agitación con objeto de producir o de evitar la escisión de la fase caucho en una serie dada de condiciones de polimerización, puede averiguarse fácilmente por experimentación rutinaria, los peritos en la materia no tendrán dificultad alguna para comprender el modo de regular el grado de agitación al aplicar prácticamente este invento.
- Mientras se observe la característica taxativa de producir o evitar la escisión de la fase caucho en los momentos adecuados de la polimerización, puede emplearse cualquier agitación de escisión o no-escisión, en la preparación de un producto dotado de equilibrio brillo/resistencia al impacto, Así, el usuario tiene una libertad de acción considerable en cuanto a la elección de las intensidades de agitación determinadas para la escisión o no-escisión ya conocidas, para conseguir
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. otros resultados deseables. Por ejemplo, la intensidad de agitación antes de la inversión de fases, puede mantenerse a un nivel suficiente para impedir la degradación apreciable en los enlaces de las moléculas de polímero; la intensidad de agitación ulterior a la escisión de las partículas de caucho, puede mantenerse a un nivel suficiente para conservar el polímero en suspensión acuosa, el proceso masivo puede aplicarse sin agitación después de la etapa de escisión, etc.

10. La evitación de la escisión antes de la fase de inversión es decisiva, a causa del efecto perjudicial de la escisión antes de la inversión de fases, sobre la resistencia al impacto del producto. Así pues, la intensidad de agitación ha de mantenerse a un nivel de no-escisión, por lo menos hasta que un descenso brusco en la viscosidad de la mezcla de reacción indica que se ha realizado la inversión de fases. Esto ocurre corrientemente algún tiempo después de las etapas de conversión del 15% y 30% de monómeros en polímero, según la viscosidad del caucho dieno especial que se utilice.

20. El período determinado de inversión post-fase durante el cual las partículas de caucho se escinden, no es decisivo, pero resulta corrientemente poco práctico retardar la escisión hasta después del 40% de conversión de monómero en polímero, o hasta después de añadir agua y agente de suspensión a la mezcla de reacción en
- 25.
- 30.



286554

- los procesos de suspensión masiva, grado elevado de agitación preciso para conseguir una intensidad de agitación para la escisión, en dichos momentos. Así pues, la escisión se inicia con preferencia lo suficientemente pronto para que la reducción deseada en el tamaño de las partículas de caucho se consiga antes de la etapa de la conversión del 40%, y se empieza prácticamente, en cuanto se ha desarrollado la inversión de fases.
5. La etapa de escisión de la reacción, se realiza aumentando la intensidad de agitación hasta un nivel suficiente para dar lugar a la escisión de las partículas de caucho y manteniéndola continua o intermitente en estas condiciones, hasta haberse logrado la reducción deseada en el tamaño de las partículas de caucho. Corrientemente la polimerización se deja que continúe mientras las partículas de caucho se escinden, pero algunas veces es conveniente reducir la temperatura de la mezcla de reacción, para impedir la polimerización apreciable durante la escisión, por ejemplo, cuando ha de realizarse una reducción elevada de tamaño en las partículas de caucho, con una intensidad de agitación apenas suficiente para dar lugar a la escisión antes de que la viscosidad de la mezcla de reacción aumente hasta el punto en que la intensidad determinada de agitación no sea ya suficiente para dar lugar a la escisión,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Para llevar a cabo la escisión, la intensidad de agitación puede aumentarse hasta un nivel adecuado de cualquier modo apropiado, por ejemplo agitando la mezcla de reacción con el mismo agitador utilizado para lograr la agitación sin-escisión, pero procediendo a velocidades más elevadas, o, ventajosamente, haciendo circular la mezcla de reacción a través de una cámara dotada de un agitador distinto que funcione a una velocidad que dé lugar a la agitación de escisión, etc. Puede emplearse cualquier agitador convencional susceptible de lograr una agitación de escisión. Como es bien sabido, algunos de estos agitadores son más eficaces que otros, por precisar potencia de entrada inferior para proporcionar un grado dado de intensidad de agitación de escisión. Se prefiere generalmente emplear uno de estos agitadores más eficaces. En las operaciones en escale comercial, resulta especialmente conveniente el emplear un dispositivo de escisión susceptible de producir velocidades máximas de generación de, por lo menos, 1/300 de segundo, con preferencia de 1/1000 de segundo, como mínimo a fin de lograr un grado apreciable de escisión en un tiempo razonable, por ejemplo de 30 a 120 minutos.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Como se comprenderá fácilmente, la duración de la etapa de escisión depende del grado especial de agitación empleado, de la intensidad de fractura, y del equilibrio deseado y determinado entre el brillo y la resistencia al impacto. Para

- 30.



algunos fines, los mejores resultados se obtienen por escisión, durante la conversión de un 4 a 5% adicional de monómero en polímero, después de la inversión de fases. Los resultados óptimos se logran con una energía de entrada por unidad de volumen de, aproximadamente, 0,1 a 5 H.P.-minuto/gallón pero pueden obtenerse resultados equivalentes, mediante la escisión durante un período más prolongado con un grado inferior de agitación de escisión, o mediante un grado superior de dicha agitación en un período más reducido, o por un tiempo mayor utilizando un agitador menos eficaz que funcione con la misma entrada de energía, etc.

Como guía para determinar las condiciones especiales de intensidad de agitación para la escisión/período de duración, a emplear en la práctica de este invento, puede observarse que, como regla general, (1) un aumento en el grado de agitación de escisión y/o un aumento en la duración de dicha escisión, dá por resultado un aumento en el grado de reducción del tamaño de las partículas de caucho; (2) el brillo del producto aumenta con el ascenso en el grado en que se reduce el tamaño de las partículas de caucho, y (3), inicialmente, la resistencia al impacto del producto no es afectada prácticamente por la reducción del tamaño de las partículas de caucho, pero la ulterior reducción del tamaño de las partículas, tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia al choque, aunque no tan serio como un grado equivalente de

286554

-23-



fractura de la fase caucho, antes de la inversión de fases.

5. Este invento resulta ventajoso por permitir la obtención de (1) mejores propiedades de brillo con respecto a las que pueden obtenerse cuando la fase caucho no se escinde en ningún momento durante la polimerización, (2) mejores propiedades de resistencia al choque en relación con las susceptibles de obtenerse cuando la fase caucho se escinde en el mismo grado antes de la inversión de fases, y mejor equilibrio brillo/resistencia al impacto, con respecto al que puede obtenerse por procedimientos de la técnica anterior.

10.

Es evidente que, sin separarse del espíritu y alcance de este invento, en los productos y procedimientos antes indicados, pueden introducirse muchas variaciones.

15.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente especificadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 4 de abril de 1.962, nº Ser. 184.944 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y

20.

25.

30.

283554



por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO DE POLIMERIZACION"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1º.-Procedimiento para preparar un producto de polimerización, caracterizado por calentarse una solución de un polímero elastómero de conjugado 1,3-dieno en un material polimerizable que contiene un monómero del grupo formado por un hidrocarburo monovinílico aromático, un hidrocarburo ar-halo monovinílico aromático, y mezclas de los mismos, para polimerizar el material polimerizable, y por realizarse la polimerización en masa, por lo menos hasta desarrollarse la inversión de fases, y además por la mejora que comprende (a) el mantener la intensidad de agitación a un nivel insuficiente para dar lugar a cualquier escisión apreciable de la fase caucho de la mezcla de reacción, por lo menos hasta haberse desarrollado la inversión de fase, (b) después de realizarse la inversión de fases, al aumentar la intensidad de agitación a un nivel suficiente para dar lugar a la escisión de las partículas de polímero elastómero y el mantener la intensidad de agitación a este nivel elevado, hasta que el tamaño de las partículas de caucho se ha reducido al grado deseado, y (c) el disminuir luego la intensidad de agitación hasta un nivel insuficiente para dar lugar a la ulterior escisión de las partículas de polímero elastómero, y el mantener la intensi-

286554



-25-

dad de agitación a este nivel inferior, durante todo el resto de la reacción de polimerización.

5. 2^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la solución es una solución de 5 a 15 partes en peso de un copolímero elastómero butadieno estireno en, respectivamente, 95-85 partes en peso de estireno.

10. 3^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la solución es una solución de 5 a 15 partes en peso de un polibutadieno elastómero en, respectivamente, 95-85 partes en peso de estireno.

15. 4^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la escisión de las partículas de polímero elastómero, se realiza entre las etapas de inversión de fases y de conversión del 40% del material polimerizable en polímero.

20. 5^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la rapidez máxima de fractura, obtenida durante la escisión de las partículas de polímero elastómero es, como mínimo, de un valor tal elevado como 1/1000 de segundo.

25. 6^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la polimerización se realiza en suspensión acuosa, después de reducirse el tamaño de las partículas de caucho, al grado deseado y a la intensidad de agitación más elevada.

30. 7^a - Procedimiento para preparar un producto de polimerización, caracterizado por calentarse una solución de 5 a 15 partes en peso de

286554



- un copolímero elastómero de butadieno-estireno en, respectivamente, 95-85 partes en peso de estireno, para polimerizar este último cuerpo, y por la mejora que comprende (a) el llevar a cabo la polimerización en masa, a una intensidad de agitación insuficiente para dar lugar a ninguna escisión apreciable de la fase caucho de la mezcla de reacción, hasta desarrollarse la inversión de fases, (b) prácticamente, inmediatamente en cuanto se ha desarrollado esta inversión; el aumentar la intensidad de agitación hasta un nivel de agitación de escisión, en el que las velocidades máximas de escisión obtenidas sean, por lo menos, tan elevadas como 1/1000 de segundo, y el mantener la intensidad de agitación a este nivel elevado, hasta haber reducido el tamaño de las partículas de caucho al grado deseado, y (c) el completar luego la polimerización en suspensión acuosa, a una intensidad de agitación insuficiente para dar lugar a la ulterior escisión de las partículas de caucho.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

8*.- Procedimiento para preparar un producto de polimerización; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

25.

Madrid,

20. mar. 1953

MONSANTO CHEMICAL COMPANY.

L. GOMEZ ARNO Y ROSSI