

315574

P-29.775

27 SEP. 1965

B.O. 3986 HvW



1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 20 de Julio de 1.965, con el nº 315.574

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PENNSALT CHEMICAL CORPORATION; entidad norteamericana establecida en 3 Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"EL PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZAR UN MONOMERO ETILENICAMENTE INSATURADO".

=====

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para interrumpir o inactivar procesos de polimerización que emplean monómeros etilénicamente insaturados y trata particularmente con los procesos de polimerización para preparar latices de caucho sintético.

5

Los latices de caucho sintético se preparan comercialmente por polimerización en emulsión de monómeros formadores de caucho, y la polimerización se debe interrumpir para llegar a un producto con las características óptimas deseadas. Se han efectuado muchos estudios para encontrar -

10



buenos agentes de interrupción o inactivación y numerosos -
compuestos han resultado bastante utiles. Sin embargo, los
compuestos hasta ahora utilizados tienen determinadas des-
ventajas y no son generalmente satisfactorios con todos los
5 tipos de sistemas de polimerización. Por ejemplo, la hidro-
quinona ha sido utilizada en sistemas de butadieno-estireno
en caliente pero no interrumpe satisfactoriamente los proce-
sos de polimerización de caucho en frío en los que se utili-
za un iniciador más poderoso (por ejemplo hidróperóxido). -
10 Aunque se ha utilizado el dinitro-clorobenceno en procesos-
de caucho en frío, tiene la grave desventaja de causar la -
descoloración del caucho; es también insoluble en agua y --
tan tóxico que resulta un serio problema de salud para los-
trabajadores en la instalación. Las sales de metal alcali-
15 no, particularmente las sales de sodio, de ditiocarbamatos-
(por ejemplo dimetilditiocarbamatos de sodio) han sido uti-
lizadas con bastante éxito en recetas de polimerización tan-
to en frío como en caliente, pero este compuesto tiene la -
desventaja de causar alguna descoloración del polímero y de
20 ser oxidado a un disulfuro de tiuram que permanece en el -
caucho acabado y causa una variación indeseable e incontro-
lable en la velocidad de vulcanización. El último aspecto-
indeseable de la utilización de ditiocarbamatos es debido -
probablemente, al menos en parte, al hecho de que para obte-
25 ner una acción de interrupción con los ditiocarbamatos, se
debe utilizar una cantidad relativamente grande (aproximada-
mente 0,15 partes por 100 partes de monómero) en la receta-
de polimerización. Se han descrito también la hidroxilami-
na y las sales de hidroxilamina tales como el sulfato y el-
30 clorhidrato, como agentes de interrupción para procesos de



polimerización en emulsión catalizados con persulfato, pero no son considerados suficientemente efectivos para su utilización comercial en sistemas de polimerización en frío.

5 Recientemente, se ha descubierto que las N, N-dialcoholhidroxilaminas son agentes de interrupción extremadamente eficaces, y estos materiales comienzan ahora a gozar de aceptación comercial como el agente preferido de interrupción. Estas dislcoholhidroxilaminas son efectivas a concentraciones muy bajas, son solubles en agua, son no tóxicas, no causan problemas de corrosión de los equipos, y no causan descoloración en el producto de polímero. Sin embargo, en nuestras investigaciones en el campo de las polimerizaciones de caucho, se ha descubierto que la utilización de una N, N-dialcoholhidroxilamina sola como agente de interrupción da como resultado algunos aspectos indeseables que se reflejan en la composición final de caucho producida.

10

15

Uno de los problemas que aparecen en la utilización de una N, N-dialcoholhidroxilamina sola como agente de interrupción en sistemas de polimerización de caucho sintético, es que el caucho obtenido no tiene algunas veces la estabilidad en el almacenamiento requerida para un producto comercial aceptable. No se sabe porque ocurre esto ni se sabe porque ocurre esto frecuentemente de forma intermitente. Una de las manifestaciones de esta estabilidad reducida del polímero cuya polimerización es interrumpida con las N, N-dialcoholhidroxilaminas, es el desarrollo de algo de color ligero en el caucho por un largo reposo. Una segunda manifestación es el hecho de que la superficie del elastómero se endurece más rápidamente de lo que se esperaría normalmente. Además, el elastómero almacenado desarrolla algu

20

25

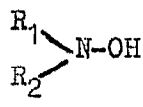
30

nas veces una considerable resistencia a la tracción, indi
cando un estado creciente de curado.

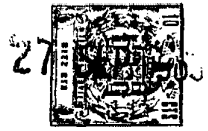
5 Se ha encontrado ahora, de acuerdo con este in-
vento, que se pueden aliviar o eliminar completamente es-
tas desventajas empleando como agente de interrupción, en-
sistemas de polimerización en emulsión tanto en frío como-
en caliente, una N-mono- o una N, N-dialcoholhidroxilamina
en combinación con una cantidad estabilizadora del polime-
ro, pero menor que la cantidad del agente de interrupción,
10 de un ditiocarbamato. Es bastante inesperado que la utili-
zación de un ditiocarbamato, en una cantidad menor que la-
que efectúa la interrupción, supere los efectos adversos -
de los agentes de interrupción de alcoholhidroxilamina.

15 Otra realización de este invento consiste en una
solución acuosa, útil para interrumpir polimerizaciones en
emulsión, que contiene desde aproximadamente 1% hasta apro-
ximadamente 40% en peso de una mezcla de N,N-dialcohol in
ferior-ditiocarbamatos y alcohol hidroxilaminas solubles -
en agua.

20 Las alcoholhidroxilaminas utiles para el invento
serán las que tienen la estructura



25 en que R₁ es hidrogeno, alcohol o cicloalcohol, R₂ es al-
cohol o cicloalcohol y en la que los grupos R₁ y R₂ orga-
nicos contienen hasta 18 átomos de carbono. Así, compues-
tos específicos que son utilizables en el invento incluyen:
30 N,N-dietilhidroxilamina, N-metilhidroxilamina, N,N-dimetil



5 hidroxilamina, N-etilhidroxilamina, N,N-diisopropilhidroxilamina, N,N-dibutilhidroxilamina, N-butilhidroxilamina, -
 N-amilhidroxilamina, N-hexilhidroxilamina, N-ciclohexilhidroxilamina, N,N-diciclohexilhidroxilamina, N,N-diamilhidroxilamina,
 N-metil-N-etilhidroxilamina, N-metil-N-ciclohexilhidroxilamina, N,N-didecilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina,
 N-octilhidroxilamina, N-octadecilhidroxilamina, N,N-octadecilhidroxilamina, y similares.

10 Estas hidroxilaminas son conocidas y se pueden preparar por cualquiera de los varios metodos conocidos, -
 por ejemplo convertir la amina terciaria apropiada en el óxido de amina y pirolizar el oxido para obtener la N,N-dialconilhidroxilamina, tal como está descrito por Coepe y otros en J. Am. Chemical Society, Vol. 79, pag. 964 (1957).
 15 Las N-cicloalifaticohidroxilaminas, tales como ciclohexilhidroxilamina y sus compuestos afines, se pueden preparar por el método descrito en la patente canadiense 588.865.

20 Se ha de sobreentender que cualquier ion de N,N-dialcoholo inferior-ditiocarbamato será útil para el invento y que se puede utilizar cualquier sal soluble en agua de dicho ion. Las sales de los acidos ditiocarbamicos están caracterizadas por la fórmula estructural:



30 en la que R₃ y R₄ son grupos alcoholo inferior que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono y M es un metal alcalino, amonio o amonio sustituido. Ejemplos de tales sales incluyen las sales de metal alcalino, tales como por ejemplo -



las de litio, de sodio, de potasio y las sales similares de N,N-dimetilditiocarbamato, N,N-dibutilditiocarbamato, N,N-di-
hexilditiocarbamato, y similares; las sales de amonio de ta-
les ditiocarbamatos, sales de amina sustituida tales como -
5 las sales de N,N-dialcoholo inferior-ditiocarbamato deriva-
das de metilamina, dietilamina, etilamina, dietilamina, bu-
tilamina, dibutilamina y similares.

Para llevar a cabo el procedimiento del invento se
pueden utilizar recetas convencionales de polimerización y
10 la combinación de agentes de interrupción será añadida en -
la manera usual. Se pueden utilizar las recetas de caucho-
sintético en caliente (iniciadas con persulfato o azonitri-
lo) o las recetas de caucho sintético en frío (iniciadas -
con hidroperóxido). El material polimerizable para prepa-
15 rar laicas de caucho sintético puede ser, tal como es bien-
conocido, una o varias diolefinas conjugadas o sus mezclas-
con el monomero copolimerizable. Las diolefinas conjugadas
tienen como ejemplo los butadienos tales como butadieno-1,3,
isopreno, cloropreno, cianobutadieno-1,3; 2-fenilbutadieno,
20 piperileno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, y similares. El mono-
mero copolimerizable que constituye normalmente hasta apro-
ximadamente el 70% de la mezcla, ha de ser una monoolefina-
que contenga un único grupo $\text{CH}_2 = \text{C}$ con al menos una de -
los enlaces de valencia libres unido a un grupo electronega-
25 tivo. Tales olefinas incluyen arilolefinas tales como esti-
reno, vinilnaftaleno, alfa-metilestireno, p-cloroestireno ,
etc.; los ácidos alfa-metilencarboxílicos y sus ésteres, a-
midas y nitrilos tales como ácido acrílico, ácido metacrili-
co, acrilonitrilo, metacrilamida y similares. Así, el caucho
30 sintético puede ser cualquier latex de polímero de butadieno.

Sin embargo, se ha de sobreentender que la combinación de N,N-dialcoholhidroxilaminas y ditiocarbamatos se puede utilizar también, de acuerdo con este invento, para interrumpir la polimerización de otros monómeros etilénicamente insaturados que produzcan látices no elastómeros. - Así, este invento se puede utilizar también en la polimerización de haluros de vinilo y de vinilideno (por ejemplo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, etc.), acrilatos, metacrilatos, y acrilamidas (acrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, metacrilamida, etc.), ésteres de vinilo (por ejemplo acetato de vinilo etc.), y en la realidad en cualquier sistema de polimerización de adición - en que la polimerización se efectue por un mecanismo de radicales libres.

La cantidad de la combinación de agentes de interrupción que se ha de utilizar variará algo para obtener los beneficios óptimos de acuerdo con este invento. La cantidad de la alcoholhidroxilamina empleada variará desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,15% en peso, basada sobre los monómeros, y la cantidad de ditiocarbamato que se utilizará será menor que la requerida para interrumpir la polimerización y variará generalmente desde aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 0,10% en peso, basado sobre los monómeros.

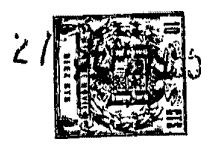
La manera en la que se han de añadir los agentes de interrupción estará de acuerdo con las técnicas convencionales utilizadas en los procedimientos de polimerización de caucho. Preferiblemente, se preparará tal como se describe una solución acuosa del ditiocarbamato y de la alcoholhidroxilamina, y la cantidad apropiada de la so



lución acuosa se añadirá a la masa de reacción de polimerización cuando se haya obtenida la conversión deseada. - Alternativamente, o el ditiocarbamato o la alcoholhidroxilamina se pueden añadir separadamente y en cualquier orden pero, tal como se ha indicado, la técnica preferida -
5 consiste en añadir ambos al mismo tiempo por medio de una solución acuosa.

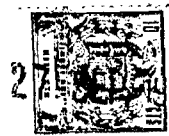
La solución acuosa preferida será la que contenga aproximadamente 5% en peso de una mezcla de la N-alcoholhidroxilamina y el N,N-dialcoholditiocarbamato. Tal -
10 como se ha indicado anteriormente, las cantidades de N-alcoholhidroxilamina, que se emplearan en la polimerización en emulsión para interrumpirla, estará entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,15% en peso, y las del ditiocarbamato en una cantidad entre aproximadamente 0,03 y
15 aproximadamente 0,10% en peso, ambas basadas sobre los monómeros, y las cantidades de los agentes en la solución acuosa serán mantenidas en la misma proporción en peso; a saber una proporción de N-alcoholhidroxilamina a ditiocarbamato desde aproximadamente 0,1:1,0 hasta 5,0:1,0, preferiblemente desde aproximadamente 0,1:1,0 hasta 3,0:1,0. -
20 Las soluciones acuosas tal como se describen serán artículos útiles en el comercio y podrán ser almacenados con seguridad hasta que se utilicen en la aplicación de este invento.
25

Los efectos beneficiosos obtenidos por este invento residen en determinadas propiedades físicas del elastomero sin curar, cuyos beneficios se manifiestan a su vez durante el almacenamiento antes de la elaboración propiamente dicha del elastomero en artículos útiles. En -
30



ausencia del ditiocarbamato; es decir, por utilización de alcoholhidroxilaminas solas como agentes de interrupción, el producto de caucho tiende a descolorarse en el almacenamiento, pero cuando se utiliza la combinación de acuerdo con este invento, esta descoloración resulta muy mitigada o completamente eliminada. Otra propiedad indeseable que se manifiesta a su vez en el caucho almacenado cuando se utiliza solo la alcoholhidroxilamina como agente de interrupción, consiste en pasar el estado superficial del caucho resulta duro, perdiendo su suavidad al tacto, Relacionado con esto está el estado relativo de curado que resulta evidente por un aumento en la resistencia a la tracción del caucho por almacenamiento cuando se utiliza sólo un agente de interrupción de alcoholhidroxilamina. Por otra parte, combinando un N,N-dialcoholo inferior-ditiocarbamato con una alcoholhidroxilamina tal como se describe anteriormente y de acuerdo con este invento, el estado superficial del elastomero permanece blando o desarrolla una dureza no significativa, y el estado relativo de curado permanece esencialmente como en su estado inicial puesto que no se desarrolla resistencia a la tracción o se desarrolla poca. Otra dificultad más que aparece con elastomeros elaborados por utilización de alcoholhidroxilaminas solas como agente de interrupción consiste en que hay un aumento en la viscosidad Mooney del elastomero almacenado. Sorprendentemente, la utilización de una pequeña cantidad de ditiocarbamato en unión con la alcoholhidroxilamina reduce o elimina el aumento en la viscosidad Mooney, indicando así la estabilidad mejorada del polimero.

Para ilustrar más completamente el invento se -



dan los siguientes ejemplos:

Tecnicas de evaluación

5 La evaluación de las combinaciones de agentes de
interrupción se llevó a cabo utilizando una receta de en-
sayo de caucho de estireno-butadieno iniciado con sulfoxi-
lato (similar a la descrita en "Synthetic Rubber" por G.
S. Whitby, John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1.954, -
pag. 217), que fué polimerizado en botellas para bebidas-
10 a 5°C.

La carga de polimerización tenía la siguiente -
composición:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad (gramos)</u>
15	Butadieno	18
	Estireno	7
	Agua	50
	Terc-dodecilmercaptano (modificador)	0,058
	Jabón de potasio de acidos resinicos desproporcionados al 80% en solidos-	
20	("Dresinate" 515)	1,125
	Sal de sodio de alcohol naftaleno sulfonato polimerizado ("Daxad" 11)	0,038
	Sal de tetrasodio de acido etileno diamina tetraacetino (Agente de guelación o secues-	
25	trante)	0,008
	hidroperoxido de p-mentano	0,011
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,0056
	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	0,20
	Formaldehido sulfoxilato de sodio	0,0169

30

315374



Las botellas individuales de esta receta fueron polimerizadas a 5°C hasta una conversión dentro del margen de 55-60% y entonces se añadió el agente de interrupción o la combinación de Agentes de interrupción inyectando una solución acuosa que lo contenía a través del forro auto-obturador de la capsula de caucho sintético por medio de una jeringa hipodermica. Sin añadir ningún estabilizador de polimero, cada botella de latex fué seguidamente coagulada en trozos de la manera usual con sal común y ácido sulfurico y fué secada durante 24 horas a 50°C, proporcionando así muestras secas exentas de cualquier estabilizador excepto la pequeña cantidad de agente de interrupción retenido.

Muestras de trozos secos (de 2-3 g. cada uno), preparadas de la manera anterior, fueron sometidas a un ensayo de envejecimiento en horno a 80°C para determinar la estabilidad relativa de cada muestra en cada serie. Las muestras fueron inspeccionadas visualmente y por el tacto a intervalos periodicos durante el ensayo en cuanto a 3 criterios que son indicativos de la estabilidad del polimero; se efectuó una inspección en cuanto a cambios en el color, en cuanto a la blandura superficial y al estado relativo de curado, Por medio de este ensayo resultó evidente que los agentes de interrupción y las combinaciones de agentes de interrupción, utilizados en la receta original para preparar las muestras, contribuyeron al máximo a la estabilidad en almacenamiento de los trozos de polimero seco. La mejoras muestras resistieron al cambio mencionado de las propiedades durante el periodo de envejecimiento en el horno.

3155/4



Ejemplo 1:

La siguiente table indica los resultados obtenidos bajo diversas condiciones de evaluación y con diversos agentes y combinaciones de agentes de interrupción.

3155/4



T A B L A - I

<u>Agente de interrupción y tiempo de envejecimiento a 80°C.</u>	<u>Color</u>	<u>Estado Superficial</u>	<u>Estado relativo de curado</u>
0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina	blanquecino	Elastico	Consid. tracción
Inicial			
8 horas	blanquecino	Elastico	Consid. tracción
24 horas	lig. tostado	ligera dureza	Consid. tracción.
72 horas	lig. tostado	duro	Consid. tracción.
120 horas	tostado	duro	Consid. tracción.
0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina +			
0,10% en peso de dimetilditiocarbamato de sodio			
Inicial	blanquecino	blando	Sin tracción
8 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
24 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
72 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
120 horas	blanquecino	lig.dureza	lig.tracción
0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina +			
0,05% en peso de dietilditiocarbamato de dietilamonio			
Inicial	blanquecino	blando	Sin tracción
8 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
24 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
72 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
120 horas	blanquecino	lig.dureza	lig.tracción



5 Resulta evidente a partir de los datos de la tabla anterior que la utilización de N,N-dietilhidroxilamina sola origina el desarrollo de color, de dureza superficial y de un estado de curado en las muestras envejecidas. Resulta - también evidente que la adición del ditiocarbamato mitiga - significativamente estas propiedades indeseables.

Ejemplo 2:

En la tabla 2 se muestra otra serie de evaluaciones.

10 Los datos de la tabla 2 ilustran los efectos esta bilizadores de la combinación de alcoholhidroxilaminas con ditiocarbamatos superiores a los agentes de interrupción de alcoholhidroxilamina solo. En cualquier caso, se observa - que los efectos totales de envejecimiento son mitigados cuan do está presente el ditiocarbamato.

15

315574

T A B L A II



<u>Agente de Interrupción y Tiempo de envejeci- miento a 80°C.</u>	<u>Color</u>	<u>Estado superficial</u>	<u>Estado relati- vo de curado.</u>
<u>0,02% en peso de N,N- dietilhidroxilamina</u>			
Inicial	blanco	lig.elastico	moderada trac- ción
8 horas	lig.amarillo	lig.elastico	moderada trac- ción
24 horas	lig.amarillo	elastico	moderada
72 horas	lig.tostado	elastico	moderada
168 horas	tostado	duro	Considerable- tracción.
<u>0,02% en peso de N,N- dietilhidroxilamina + 0,05% en peso de dime- tilditiocarbamato de sodio</u>			
Inicial	blanquecino	blando	Sin tracción
8 horas	blanquecino	blando lig. pegajoso	Sin tracción
24 horas	blanquecino	lig.elastico	lig.tracción
72 horas	lig.tostado	elastico	moderada trac- ción
168 horas	tostado	duro	moderada trac- ción
<u>0,02% en peso de N,N- dietilhidroxilamina + 0,05% en peso de die- tilditiocarbamato de dietilamonio</u>			
Inicial	blanquecino	blando	Sin tracción
8 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
24 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
72 horas	blanquecino	blando	Sin tracción
168 horas	tostado	elastico	moderada trac- ción

315574



T A B L A II (continuación)

0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina +
0,05% en peso de dibutilditiocarbamato de dibutilamonio

5	Inicial	blanquecino	blando	sin tracción
	8 horas	blanquecino	blando	sin tracción
	24 horas	lig.tostado	blando	sin tracción
	72 horas	lig.tostado	blando	sin tracción
10	168 horas	lig.tostado	elastico	moderada

Ejemplo 3:

Una receta de caucho en caliente (SBR-1000) de la siguiente composición:

15		<u>Partes en peso</u>
	Agua	45,0
	Jabon de sodio de ácido graso	1,18
	K ₂ S ₂ O ₈	0,063
	Modificador (terc.-dodecil mercaptano)	0,075
20	Butadieno	18,0
	Estireno	7,0

fué polimerizada o interrumpida con una conversión de aproximadamente 40% añadiendo una solución acuosa al 5% en peso que contenía una mezcla 1:1 de N-ciclohexilhidroxil amina y dimetilditiocarbamato de sodio, siendo añadida dicha solución en una cantidad adecuada para obtener 0,04% en peso, - basado sobre los monómeros, de cada uno de los agentes activos. La polimerización fué interrumpida con efectividad y la estabilidad en almacenamiento del polímero coagulado era excelente.

30

313574



Ejemplo 4:

Una polimerización de acrilonitrilo-butadieno llevada a cabo con la siguiente receta:

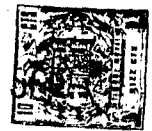
	<u>Partes en peso</u>
5	
Butadieno	72
Acrilonitrilo	28
Agua	180
Jabon de sodio de acido graso	4,5
10	
Acido estearico	0,6
Mercaptano	0,4
KCl	0,3
$K_4P_2O_7$	0,1
$Fe_2(SO_4)_3$	0,02
15	
$K_2S_2O_8$	0,4

fué interrumpida con efectividad a una conversión del 75% - con una mezcla de 0,02% en peso de N,N-dibutilhidroxilamina- y 0,05% en peso de dietilditiocarbamato de amonio, ambos ba-
20 sados sobre los monomeros. Los copolímeros obtenidos mostraron una excelente estabilidad bajo ensayos de almacenamien--to acelerado.

Ejemplo 5:

25 Este ejemplo ilustra el hecho de que a la baja concentración a la que se utilizan los ditiocarbamatos en este invento, éstos no tienen efectos de interrupción, y de que éstos estabilizan inesperadamente al polimero contra la reticulación tal como se muestra por los datos de viscosidad Mooney:
30

315574



Utilizando el sistema de polimerización descrito en el ejemplo 1, se interrumpió la polimerización en 2 ensayos - separados con dimetilditiocarbamato de sodio y con N,N-dietilhidroxilamina. Los datos se muestran en la siguiente tabla:

5

Experiencia nº	Agente de Interrupción % en peso, basado sobre los monómeros	Porcentaje de conversión	
		Cuando está interrumpido	Conversión des- pués de 18 ho- ras a la tempe- ratura ambien- te.
10			
1	0,02 N,N-dietilhidroxilamina	57.0	59.0
2	0,02 dimetilditiocarbamato de sodio	61.6	75.6
3	0,05 dimetilditiocarbamato de sodio	57.0	75.3
4	0,05 dibutilditiocarbamato de dibutilamonio	57.0	75.8
5	0,02 N,N-dietilhidroxilamina + 0,05 dibutilditiocarbamato de dibutilamonio	57.0	59.5

Los datos de las experiencias nº 2, 3 y 4 muestran que después de que se añadió el ditiocarbamato, continuó la conversión de monómeros en polímeros. Así, a la concentración utilizada, el ditiocarbamato no es efectivo como agente de interrupción. Las experiencias 1 y 5, sin embargo, muestran que la polimerización es interrumpida con efectividad - con 0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina, bien sola o - con ditiocarbamato.

El polímero de las experiencias nº 1 y 2 fué coagulado a partir de latex reciente y a partir de latex envejecido entre 7 semanas y 3 meses, y los polímeros fueron sometidos a mediciones de viscosidad Mooney con los siguientes re--

30



sultados:

Agente de interrupción, % en peso basado sobre monómeros	Viscosidad Mooney	
	ML 1'4 4'	
	Polimero de latex reciente	Polimero de latex envejecido
0,02 N,N-dietilhidroxilamina	24,5	46.0
0,02 dimetilditiocarbamato de sodio	53.0	63.0
0,05 dibutilditiocarbamato de dibutilamonio	52.5	64.0

15 Resulta evidente que la N,N-dietilhidroxilamina no tenía efecto estabilizador sobre los valores de la viscosidad Mooney, ni lo tenían los ditiocarbamatos a las concentraciones utilizadas. Por otra parte, cuando se evaluó una combinación de 0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina y 0,05% en peso de dibutilditiocarbamato de dibutilamonio en el mismo ensayo no resultó perceptible un aumento -

20 en la viscosidad Mooney sobre la del polimero de latex envejecido.

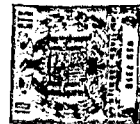
De manera similar, una combinación de 0,02% en peso de N,N-dietilhidroxilamina y 0,05% en peso de dimetilditiocarbamato de sodio no mostró aumento en la viscosidad

25 Mooney sobre la del polimero de latex envejecido.

Se sobreentenderá que se pueden efectuar numerosos cambios y modificaciones de la anterior descripción - del invento y de los ejemplos ilustrativos, sin apartarse de su espíritu y alcance.

30

315574



Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 21 de Julio de 1.964, bajo el nº 384.232 se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

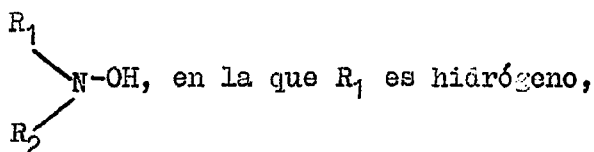
- N O T A -

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

10

1º.-El procedimiento de polimerizar un monómero - etilénicamente insaturado y terminar la polimerización por la adición de un agente inactivador, que comprende interrumpir o inactivar dicha polimerización con un ditiocarbamato-soluble en agua y una alcoholhidroxilamina de estructura

15



20

25

alcoholo o ciclo-alcoholo, R_2 es alcoholo o cicloalcoholo y en la que los grupos orgánicos R_1 y R_2 contienen cada uno - hasta 18 átomos de carbono, utilizándose dicha alcoholhidroxilamina en una cantidad desde aproximadamente 0,01 hasta - aproximadamente 0,15% en peso, basada en el monómero y siendo la cantidad de ditiocarbamato una cantidad suficiente para mejorar la estabilidad del polímero, pero menor que la - requerida para interrumpir la polimerización.

30

2º.-El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se prepara un latex de caucho sintético polimerizan-



de una diolefina conjugada con un segundo monómero etilénicamente insaturado y terminando la polimerización por la adición de la combinación de los agentes inactivadores.

5 3º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 y 2, en el que se prepara un latex de caucho sintético en frío - de butadieno y estireno.

10 4º.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende interrumpir la polimerización con desde 0,01 hasta aproximadamente 0,15% en peso, basado sobre el monómero o monómeros, de N,N-distilhidroxilamina y desde 0,03 hasta aproximadamente 0,10% en peso, basado en el monómero o monómeros, de un N,N-dialcohilditiocarbonato de metal alcalino.

15 5º.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el agente inactivador en una solución acuosa de N,N-dietilhidroxilamina y la sal de sodio de dimetilditiocarbonato.

6º.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el agente inactivador es una solución acuosa de N,N-dietilhidroxilamina y dietilditiocarbonato de dietilamonio.

20 7º.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el agente inactivador es una solución acuosa de N,N-dietilhidroxilamina y dibutilditiocarbonato de dibutilamonio.

8º.- El procedimiento de polimerizar un monómero etilénicamente insaturado.

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



Esta Memoria consta de ventidos hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid, 7 de Mayo de 1900

Arturo

LO/.

345571