

334656

PATENTE DE INVENCION

=====  
Your file Nº 37274/HP-21  
=====

19 D/



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR DERIVADOS  
AROMATICOS DE VINILIDENO EN SUSPENSION".

*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en: 800 North Lindbergh Boulevard,  
St. Louis 66, MISSOURI, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado de polimerización de hidrocarburos aromáticos de vinilideno mediante polimerización de suspensiones, y más particularmente con

5. un procedimiento que proporciona una suspensión per-



feccionada acuosa de los componentes en tal procedimiento de polimerización.

- Los hidrocarburos aromáticos de vinilideno se emplean profusamente para la producción de polímeros e interpolímeros altamente utilitarios. El estireno y sus interpolímeros son los hidrocarburos aromáticos de vinilideno más ampliamente empleados debido a su bajo costo, compatible con unas propiedades deseables. Es también sabido que las mezclas de caucho e hidrocarburos aromáticos de vinilideno, es decir, en las que una porción del hidrocarburo aromático de vinilideno o interpolímeros del mismo son injertados sobre un sustrato de caucho preformado, poseen valiosas propiedades físicas y una resistencia a los impactos particular y significativamente aumentada. Se han propuesto varios tipos de procedimientos a utilizar en la polimerización de hidrocarburos aromáticos de monovinilideno e interpolímeros de ellos o para injertar el hidrocarburo aromático de vinilideno o sus interpolímeros sobre el sustrato de caucho dieno. De estos procedimientos, la polimerización de suspensiones ofrece varias ventajas, pero está sujeta a dificultades en la obtención y mantenimiento de una suspensión óptima de los componentes en el medio acuoso, debido particularmente a la capacidad de emulsionamiento de los monómeros, que reduce la producción, y debido a la formación de costras en las paredes del recipiente de reacción. Además, existen dificultades en el control del tamaño de las perlas y en la obtención de un rendimiento razonable en la operación del procedimiento cuando se efectúa
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



túan esfuerzos para reducir la cantidad de agente suspensor o la relación entre agua y jarabe, sin incrementar la pérdida de emulsión o la formación de costras en las paredes.

5. Un objeto de la presente invención, es proporcionar un procedimiento perfeccionado para polimerizar hidrocarburos aromáticos de vinilideno, en el que el monómero y cualesquiera correactivos son suspendidos en un medio acuoso a fin de obtener una suspensión de estabilidad relativamente elevada y relativamente independiente de las temperaturas, que permite unas reducidas pérdidas de emulsión y un control de la formación de costras en las paredes.
- 10.

15. Otro objeto es proporcionar tal procedimiento perfeccionado de polimerización de suspensiones para hidrocarburos aromáticos de vinilideno, que utiliza un nuevo sistema suspensor sinérgico para reducir al mínimo la cantidad de agente suspensor requerida y permitir una operación óptima con ventajas en cuanto a
20. una efectiva disminución de la relación entre agua y jarabe requerida, y en el control del tamaño de partículas.

25. Otro objeto consiste en proporcionar tal procedimiento perfeccionado de polimerización de suspensiones, que es relativamente económico y en el que la formación de costras en los recipientes de reacción puede reducirse o controlarse fácilmente.

30. Otros objetos y ventajas resultarán evidentes con la siguiente descripción detallada y con las reivindicaciones.



- Se ha descubierto ahora que los objetos anteriormente citados pueden conseguirse fácilmente en un procedimiento de polimerización de hidrocarburos aromáticos de vinilideno mediante una operación
5. en la que una formulación polimerizable que contiene un monómero hidrocarburo aromático de vinilideno es suspendida en un medio acuoso en presencia de un agente suspensor que comprende la combinación sinérgica de un ácido policarboxílico polímero y un alcohol polímero.
10. El agente suspensor proporciona del 0,005 al 1,0% en peso, basado en el medio acuoso, del ácido policarboxílico polímero y del alcohol polímero, siendo la relación entre la formulación monómera y el agua de 20 a 150:100 aproximadamente.
15. Los ácidos policarboxílicos polímeros de la presente invención comprenden homopolímeros o interpolímeros solubles en agua, de ácidos carboxílicos insaturados que tienen una cadena de 3 a 8 átomos de carbono. Los ácidos polímeros poseen un grado de polimerización de 20 unidades monómeras, por lo menos y proporcionan un pH inferior a 6,5 en solución acuosa. A los objetos de la presente invención, los homopolímeros e interpolímeros se consideran solubles en agua si 0,1 parte del material polímero se disuelve en 99,9 partes de agua a 25°C.
20. Ejemplificativos de los ácidos carboxílicos insaturados que pueden emplearse como ácido carboxílico monómero, son los ácidos acrílico, crotónico, isocrotónico, angélico, tíglico, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, y aconítico o los anhídridos
- 25.
- 30.



- u otros derivados de los mismos, que tras su hidrólisis, producen grupos ácidos carboxílicos libres. Pueden interpolimerizarse mezclas de tales ácidos, pudiéndose interpolimerizar también con ellos varios monómeros de
5. vinilo, siempre que el interpolímero resultante sea uno que posee la requerida solubilidad en agua y grupos ácidos carboxílicos libres tras su hidrólisis. Ilustrativos de tales monómeros vinílicos son los haluros de vinilo, compuestos alilos, dienos, etilenos,
10. propileno o estireno. Como se comprenderá fácilmente, el porcentaje molar de los comonómeros de vinilo tolerable para su solubilidad en agua dependerá del monómero carboxílico y del número de átomos de carbono contenido en el comonómero de vinilo, y de su naturaleza.
15. Como ejemplos de los ácidos policarboxílicos polímeros que han sido empleados, figuran los interpolímeros de ácidos acrílicos y ésteres acrilatos alquílicos, interpolímeros de acetato de vinilo y anhídrido maleico, ácido polimetacrílico, ácido poliacrílico y
20. los interpolímeros de etileno y anhídrido maleico.
- Los ácidos policarboxílicos polímeros preferidos son los interpolímeros de ácido acrílico-éster acrilato descritos en la patente estadounidense número 3.051.682, concedida el 28 de agosto de 1962. Este
25. agente suspensor comprende un interpolímero soluble en agua de un monómero ácido del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ellos, y un monómero éster del grupo consistente en acrilato alquílico, metacrilato alquílico y mezclas de ellos,
30. en los que el grupo alquílico contiene de 6 a 18 átomos





- En consecuencia, si se incluye en el interpolímero una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico, los límites sobre las proporciones de los dos tipos monómeros incluidos en el interpolímero serán intermedios entre los anteriormente señalados para los interpolímeros que contienen ácido acrílico o ácido metacrílico como único monómero ácido.
5. Como ejemplo específico, si se incluye en el interpolímero una mezcla de proporciones molares iguales de ácido acrílico y ácido metacrílico, con un acrilato octílico, el interpolímero deberá contener del 1,0 al 6,5% molar del acrilato octílico.
10. Representando  $n$  la fracción molar de ácido acrílico incluida en el componente monómero ácido del interpolímero, el límite inferior del éster monómero que puede emplearse puede reenumerarse como:
15. (a)  $1 + 4n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 6 a 7 átomos de carbono, (b)  $0,5 + 1n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 8 a 9 átomos de carbono, (c)  $0,5 + 0,5n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 10 a 11 átomos de carbono, (d)  $0,3 + 0,7n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 12 a 15 átomos de carbono y (e)  $0,1 + 0,4n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 16 a 18 átomos de carbono. La cantidad máxima del éster monómero que puede incluirse en el interpolímero será:
20. (f)  $10 + 5n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 6 a 7 átomos de carbono, (g)  $5 + 3n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero
- 25.
- 30.



- contiene de 8 a 9 átomos de carbono, (h)  $2 + 5n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 10 a 11 átomos de carbono, (i)  $1,5 + 4,5n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 12 a 15 átomos de carbono y (j)  $1 + 5n$  % molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 16 a 18 átomos de carbono. En todas las fórmulas anteriores, n es numéricamente igual al porcentaje molar de ácido acrílico incluido en el interpolímero, dividido por la suma del porcentaje molar de ácido acrílico más el porcentaje molar de ácido metacrílico incluido en el interpolímero.
- 5.
- 10.

- Como se indica en la patente estadounidense nº 2.945.013, concedida el 12 de Julio de 1960, los
15. interpolímeros de ácido acrílico-acrilato pueden prepararse mezclando una mezcla de los dos monómeros con un iniciador de polimerización generador de radicales libres y calentando la mezcla a una temperatura a la que el iniciador se descomponga formando radicales libres.
20. Tales polimerizaciones pueden llevarse a cabo calentando los monómeros en masa o preferiblemente disolviendo primero los monómeros en un disolvente adecuado. En particular, es preferible preparar los interpolímeros empleando un sistema de polimerización disolvente/no disolvente, es decir, llevando a cabo la polimerización en un líquido orgánico que sea disolvente de los monómeros, pero no disolvente del interpolímero.
25. Líquidos típicos que pueden emplearse como disolventes para la reacción de polimerización, son hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, pentano, octano, éteres
- 30.



5. de petróleo que hiervan entre 50 y 125°C, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno; hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno, 1,2-dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.

10. Como se describe aquí, un interpolímero específico y muy efectivo que se emplea también ventajosamente para la presente invención, es un interpolímero que contiene del 95,0 al 98,0% molar de ácido acrílico y del 5,0 al 2,0% molar de un acrilato octílico y particularmente acrilato 2-etilhexílico.

15. Los agentes dispersantes preferidos de esta forma interpolímera de éster acrilato-ácido acrílico poseen viscosidades específicas de 0,1 por lo menos, cuando el ácido metacrílico es el monómero ácido incluido en el interpolímero, y de 0,8 aproximadamente, por lo menos, cuando el ácido acrílico es el monómero ácido incluido en el interpolímero. Ambos valores de viscosidad específica antes señalados se determinan en  
20. soluciones al 1,0% en agua a 25°C de acuerdo con la siguiente fórmula:

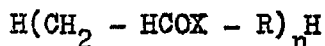
$$\text{Viscosidad específica} = \frac{\text{Viscosidad de la solución} - \text{Viscosidad del disolvente}}{\text{Viscosidad del disolvente}}$$

25. Generalmente, el pH de los ácidos policarboxílicos polímeros empleados puede variar entre 1,0 y 6,5, pero el nivel preferido es de 2,0 a 5,0. Cuando se emplea un interpolímero de un ácido policarboxílico y un éster, tal como el agente suspensor preferido anteriormente descrito, un incremento en el porcentaje  
30. molar de los grupos ésteres tiende a incrementar la



viscosidad de la solución producida por aquél.

El alcohol polímero corresponde a la siguiente fórmula general:



5. en la que X es hidrógeno, HCO-, CH<sub>3</sub>CO- o CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO-; R es -CH<sub>2</sub>-HCOX-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-; n es por lo menos 10; y por lo menos un 5% molar, pero no más de un 15% molar, aproximadamente, de X, es un grupo éster para proporcionar una óptima solubilidad en agua.
10. Como queda indicado, el alcohol polímero se prepara generalmente hidrolizando parcialmente un polímero de un éster vinílico de los ácidos fórmico, acético y propiónico. Se comprenderá que el polímero puede ser un interpolímero de estos diversos ésteres y, como se indica por la fórmula, puede ser también interpolimerizado con etileno, propileno o mezclas de ellos. Se ha observado que ha de proporcionarse por lo menos, un 5,0% molar del grupo éster para una operación, de acuerdo con la presente invención, pero la
15. cantidad de éster que se hidroliza en alcohol deberá ser suficiente para proporcionar solubilidad en agua. Generalmente, un 65% por lo menos, de los grupos ésteres habrá de hidrolizarse en el alcohol y preferiblemente el porcentaje molar de grupos ésteres será de
20. 10 a 25.
25. Generalmente, la solubilidad del alcohol polímero aumenta al disminuir el porcentaje molar de grupos ésteres. Sin embargo, se ha observado que la disminución del porcentaje molar de grupos ésteres
30. tiende a incrementar la cantidad de alcohol polímero



requerida para conseguir una eficacia óptima en condiciones comparables de proceso.

5. El peso molecular del polímero, es decir, del alcohol, puede variar dentro de una amplia gama compatible con la solubilidad deseada en agua. A los efectos de la presente invención, el polímero, es decir, el alcohol, se considera soluble en agua si 0,1 parte del mismo se disuelve en 99,9 partes de agua a 25°C. Generalmente, el polímero, es decir, el alcohol, contendrá por lo menos, 10 unidades monómeras y puede contener hasta 5.000 unidades monómeras e incluso más, dependiendo de los monómeros empleados. Los alcoholes polímeros preferidos contienen de 500 a 1500 unidades monómeras.
- 10.
15. Ejemplos de los alcoholes polímeros de la presente invención son el acetato polivinilo parcialmente hidrolizado, el propionato de polivinilo parcialmente hidrolizado, el formato de polivinilo parcialmente hidrolizado, los interpolímeros de etileno-acetato de polivinilo parcialmente hidrolizados, los interpolímeros parcialmente hidrolizados de propileno y acetato de vinilo, etc. Alcoholes polímeros específicos que han demostrado ser altamente satisfactorios en el procedimiento de la presente invención, son los acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados que contienen del 10 al 25% molar de acetato de vinilo y tienen una viscosidad de 15 a 50 centipoises para una solución acuosa al 4,0% a 20°C. Generalmente, tales alcoholes son relativamente neutros en cuanto a pH (aproximadamente 6,0 a 8,0).
- 20.
- 25.
- 30.



- El ácido policarboxílico polímero y el alcohol polímero pueden emplearse en una gama de concentraciones relativamente amplia, que varía entre tan solo el 0,005 al 1,0% en peso de cada uno de ellos, basado en el peso del medio acuoso. Se ha observado también que los dos componentes pueden variar de modo relativamente amplio, uno respecto al otro, dentro de la relación de 1 a 100:10; es decir, un componente puede encontrarse presente en una proporción hasta de 10 veces superior a la del otro componente. Preferiblemente, los dos componentes se proporcionan en una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso de cada uno de ellos y en una relación de 2 a 50:10. Como se comprenderá, las concentraciones y relaciones óptimas dependerán de la composición particular polimerizable. Por ejemplo, en la polimerización de poliestireno en presencia de un caucho preformado, tal como butadieno, el alcohol polímero y el ácido policarboxílico polímero se emplean muy deseablemente en la relación de 0,01 a 0,2 parte en peso de cada uno de ellos. En la polimerización de una mezcla de monómeros de acrilonitrilo/estireno en presencia de un caucho de butadieno preformado, los dos componentes son proporcionados deseablemente en una relación algo superior, del 0,02 al 0,5% en peso de cada uno de ellos.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Como es bien sabido en el arte, se emplean varios electrolitos que pueden proporcionarse en la relación del 0,05 al 10,0% en peso y preferiblemente del 0,1 al 5,0% en peso, basado en el peso del medio acuoso. Tales electrolitos comprenden sales solubles

- 30.



de metales monovalentes, divalentes y trivalentes, incluyendo cloruros, sulfatos, fosfatos y nitratos de metales, tales como magnesio, calcio, aluminio y sodio.

5. Además, pueden incluirse auxiliares dispersantes secundarios, si así se desea, tales como los productos de condensación de ácidos y aldehídos sulfónicos de naftaleno y sus sales, tales como los productos comerciales expendidos por R. T. Vanderbilt Co., bajo la marca comercial de Darvan; por W.R. Grace bajo la marca comercial de Daxad; y por Nopco Chemical Co., bajo la marca comercial de Lomar. Estos agentes dispersantes secundarios pueden emplearse en la proporción de 0,005 al 2,0% en peso y preferiblemente se encuentran presentes en una proporción inferior al 0,5% en peso.
10. Como se comprenderá, pueden incorporarse otros auxiliares dispersantes, tales como agentes sequestradores, agentes acondicionadores del agua, depresores de emulsión y estabilizadores.
15. Ilustrativos del efecto de la variación de la proporción de los dos componentes, son los datos de la Tabla I siguiente, en la que se prepolimerizó un jarabe que contenía 87 partes en peso de estireno y 13 partes en peso de un caucho de butadieno preformado, a una conversión del 27% del monómero estireno y luego se dispersó en agua para formar una suspensión acuosa. La composición del agente suspensor sinérgico se proporcionó mediante un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contenía un 30% en peso de
- 20.
- 25.
- 30.



- acetato de vinilo y mediante el interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilhexílico, en el que el acrilato etilhexílico comprendía un 4,5% molar del interpolímero. Como agente dispersante secundario, se añadió la sal sódica, de un producto de condensación de ácido sulfónico naftalénico y un aldehído (vendido por R.T. Vanderbilt Co., bajo la marca comercial de Darvan) y se añadió sulfato sódico como electrolito. Se determinó el porcentaje de la emulsión y el porcentaje en peso del material perdido en la formación de costras en las paredes. En la siguiente tabla, todas las cantidades son partes en peso, salvo indicación en contrario.

TABLA I.

Alcohol polí- mero	Acido poli- carboxili- co polímero	Agente dis- persante secundario	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Porcentaje emulsión en peso	Porcentaje en peso de costra en paredes
0.06	0.04	0.1	0.93	1.04	0.40
0.06	0.06	0.1	0.93	0.88	0.37
0.09	0.04	0.1	0.93	1.4	0.35
0.09	0.06	0.1	0.93	0.66	0.42
0.08	0.05	0.1	0.93	1.65	0.31
0.09	0.05	0.1	0.93	1.77	0.32

- Como puede verse por la tabla anterior, la pérdida de peso del material polimerizable en la emulsión es relativamente pequeña a pesar de variaciones relativamente amplias en las cantidades de los dos componentes del agente suspensor sinérgico. Como puede verse, la pérdida de los componentes polimerizables en la formación de costras en las paredes es relativamente



menor, a pesar de la variación en las proporciones de los dos componentes. Además, puede verse que los dos componentes funcionan en cantidades relativamente pequeñas.

5. El procedimiento de la presente invención se emplea en la homopolimerización de monómeros aromáticos de vinilideno o en la interpolimerización de tales monómeros aromáticos de vinilideno consigo mismo o con otros monómeros interpolimerizables o polímeros preformados o parcialmente polimerizados.
10. Ejemplos de los monómeros aromáticos de vinilideno que pueden homopolimerizarse o interpolimerizarse incluyen al estireno, compuestos monoaromáticos de alfa-alquil-monovinilideno, por ejemplo, alfa-metilestireno, alfa-etilestireno,
15. alfa-metilvinil tolueno, alfa-metil dialquil-estirenos, etc.; alquilestirenos sustituidos con anillos, por ejemplo vinil tolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; haloestirenos sustituidos con anillos, por ejemplo, o-cloroestireno, p-cloroestireno,
20. o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.; estirenos anillo-alquil-anillo-halo-sustituidos, por ejemplo, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.; vinil naftaleno; vinil antraceno; divinil benceno; etc.
25. Ejemplos de monómeros que pueden interpolimerizarse con los monómeros aromáticos de vinilideno incluyen 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, etc.; ácidos monobásicos alfa, beta-insaturados y derivados de ellos, por ejemplo, ácido acrílico,
30. acrilato metílico, acrilato etílico, acrilato butílico,



acrilato 2-etilhexílico y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, etc.; haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc.; maleatos o fumaratos dialquílicos, tales como maleato dimetílico, maleato dietílico, maleato dibutílico, los correspondientes fumaratos, etc.

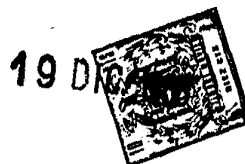
10. La formulación polimerizable puede contener un polímero preformado o un material parcialmente polimerizado, tal como un hidrocarburo aromático de vinilideno parcialmente polimerizado o un interpolímero.

15. A este respecto, el presente procedimiento está particularmente adaptado a la formación de mezclas de caucho en las que una porción del hidrocarburo aromático de vinilideno es injertada sobre un sustrato de caucho preformado para producir un polímero altamente resistente a los impactos.

20. Como es bien sabido, tales mezclas pueden tener cantidades variables del hidrocarburo aromático de vinilideno o interpolímeros del mismo químicamente combinadas con el sustrato de caucho, dependiendo de factores tales como la proporción del interpolímero

25. preparado en presencia del caucho, las condiciones de polimerización, etc. Entre los cauchos que pueden emplearse figuran los de dieno, etileno-propileno, acrilatos, poliisoprenos y mezclas de ellos.

30. Los cauchos preferidos son los de dieno o mezclas de cauchos de dieno, es decir, cualquier polí-



- mero elástico (un polímero que tenga una temperatura de transición de segundo orden no superior a 0°C y preferiblemente no superior a -20°C, determinada según ensayo ASTM D-746-52T) de uno o más 1,3-dienos
5. conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Tales cauchos incluyen homopolímeros de 1,3-dienos conjugados, interpolímeros de 1,3-dienos conjugados entre sí e interpolímeros de uno o más 1,3-dienos conjugados con una cantidad igual
  10. en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados y copolimerizables, tales como hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (por ejemplo, estireno; un aralquilestireno, tal como los o-, m- y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos,
  15. p-terc-butilestireno, etc.; un alfa-alquilestireno, tal como alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metilestireno, etc.; vinil naftaleno, etc.), hidrocarburos aromáticos ar-halo-monovinilidenos (por ejemplo, los o-, m- y p-cloroestirenos, 2,4-dibromo-
  20. estireno, 2-metil-4-cloroestireno, etc.), acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos alquílicos (por ejemplo, acrilato metílico, acrilato butílico, acrilato 2-etilhexílico, etc.), los correspondientes metacrilatos alquílicos, acrilamidas (por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-butil-acrilamida, etc.), cetonas insaturadas (por ejemplo, vinil-metil cetona, metil-isopropenil cetona, etc.), alfa-olefinas (por ejemplo, etileno, propileno, etc.), vinil piridinas, ésteres vinílicos (por ejemplo, acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc.),
  30. haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo, los cloru-



ros y bromuros de vinilo y vinilideno, etc.) y similares.

5. Un grupo preferido de cauchos dienos es el constituido por los que constan esencialmente del 85,0 al 100,0% en peso de butadieno y/o isopreno y hasta el 15,0% en peso de un compuesto aromático mono vinilideno.

10. Aunque la reacción de polimerización puede progresar térmicamente sin adición de catalizadores, es preferible incorporar un adecuado sistema catalizador para polimerizar el monómero, tal como los convencionales compuestos peroxilos solubles en monómeros. Catalizadores ejemplificativos son el peróxido di-terc-butílico, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de oleilo, peróxido de toluilo, 15. diperftalato di-terc-butílico, peracetato terc-butílico, perbenzoato terc-butílico, peróxido de dicumilo, carbonato isopropilo de peróxido terc-butílico, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano, 2,5-dimetil-20. -2,5-di(terc-butilperoxi)hexina-3, hidroperóxido terc-butílico, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de ciclopentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-terc-butil-cumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-di-hidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, etc., y mezclas de 25. ellos.

30. El catalizador se incluye generalmente en el 0,001 al 1,0% en peso y preferiblemente el 0,005 al 0,5% en peso del material polimerizable, dependiendo de los monómeros y del ciclo de polimerización



deseado.

- Como es bien sabido, con frecuencia es deseable incorporar reguladores del peso molecular, tales como mercaptanos, haluros y terpenos en porcentajes en peso relativamente pequeños, del orden de 0,001 al 0,5% en peso del material polimerizable. Además, puede ser deseable incluir en proporciones relativamente pequeñas antioxidantes o estabilizadores, tales como los fenoles alquilados convencionales, aunque éstos pueden añadirse durante la polimerización o después de ella.

- La formulación polimerizable puede contener también otros aditivos, tales como plastificadores, lubricantes y colorantes. Como se indica anteriormente, puede contener también materiales polímeros preformados que seansolubles o dispersables en los monómeros.

- La polimerización puede efectuarse cargando la formulación polimerizable con un catalizador en un adecuado reactor y polimerizando seguidamente la formulación en masa mediante agitación y calentamiento a una temperatura de 75 a 125°C y durante un período de 1 a 48 horas aproximadamente, a una presión de 0,070 a 7,0 Kg/cm<sup>2</sup>, hasta que se haya polimerizado una porción del monómero, generalmente del 15,0 al 50,0 % aproximadamente en peso del mismo. El tiempo para esta polimerización parcial variará dependiendo del catalizador, de las presiones y temperaturas empleadas de los monómeros particulares. Generalmente, es preferible efectuar tal procedimiento de prepolimerización

para convertir aproximadamente del 20,0 al 35,0% en peso del monómero.

5. El jarabe proporcionado por la formulación parcialmente polimerizada se mezcla luego con agua y el agente suspensor de la presente invención para obtener la suspensión deseada del jarabe en el medio acuoso. Esta suspensión se somete a agitación a una temperatura de 75 a 200°C aproximadamente, durante un período de 1 a 48 horas para obtener una polimerización sustancialmente completa de los monómeros de aquélla. Preferiblemente, tal polimerización adicional se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 170°C aproximadamente, durante un período de 1 a 20 horas, dependiendo del catalizador y de la cantidad empleada del mismo.
- 10.
- 15.

20. En otra versión de la presente invención, el agua y el agente suspensor pueden mezclarse con la formulación polimerizable inicialmente y hacerse avanzar toda la reacción de polimerización en presencia de aquélla. Como variante, el agente suspensor puede incorporarse en la formulación polimerizable durante la polimerización no acuosa de la misma, tal como anteriormente se ha provisto, mezclándose seguidamente el jarabe parcialmente polimerizado con agua para conseguir la deseada suspensión. Es evidente que pueden introducirse monómeros adicionales, catalizadores y otros componentes en la formulación polimerizable en diversas etapas durante la polimerización, según se desee.
- 25.

30. El procedimiento preferido de la presente



- invención, utiliza la prepolimerización de la formulación polimerizable en masa hasta una conversión del 20 al 35% aproximadamente. Seguidamente, el jarabe parcialmente polimerizado es suspendido en agua con la adición del agente suspensor en ese momento para reducir al mínimo toda tendencia a la formación de emulsión. Generalmente, tales jarabes tendrán una viscosidad de 40 a 20.000 poises a 25°C, a una velocidad de caída de 1,0 segundo<sup>-1</sup>.
- 5.
10. Las formulaciones polimerizables contienen, por lo menos, un 10% en peso del monómero aromático de vinilideno y preferiblemente un 30% en peso por lo menos, de tal monómero. Las mezclas de tales monómeros de vinilideno con monómeros de acrilonitrilo o metacrilonitrilo se emplean muy ventajosamente para producir interpolímeros del tipo de estireno/acrilonitrilo. Generalmente, tales mezclas contendrán del 20 al 95% en peso, y preferiblemente del 60 al 85% en peso, del hidrocarburo aromático de vinilideno y del 80 al 5%, y preferiblemente del 40 al 15% en peso, del acrilonitrilo o metacrilonitrilo o mezcla de ellos.
- 15.
- 20.
25. Como anteriormente se indica, la presente invención se emplea muy ventajosamente en la preparación de mezclas polímeras que contengan un caucho preformado, en las que una porción del hidrocarburo aromático de vinilideno u otros comonómeros son injertados sobre el sustrato de caucho preformado. En tales composiciones, el caucho preformado, que puede ser un interpolímero, tal como de butadieno y uno o más de los monómeros de la formulación polimerizable puede
- 30.



constituir del 1 al 30% en peso de la formulación polimerizable y preferiblemente del 1 al 20% en peso de la misma.

5. Ilustrativos de la eficacia de la presente invención, son los siguientes ejemplos específicos, en los cuales todas las cantidades son partes en peso, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO I -

10. En un recipiente de reacción se cargan 87 partes de monómero de estireno, 13 partes de un caucho de butadieno que tiene una viscosidad Mooney de 55 centipoises y 5 partes de aceite mineral. Además, se añaden como catalizador, regulador del peso molecular y estabilizadores, peróxido di-terc-butílico y mercaptano terc-dodecílico y fosfito tris(nonilfenílico).
15. Después de purgarse el recipiente de reacción de oxígeno mediante una corriente de nitrógeno, se agita y calienta la mezcla de reacción para polimerizar aproximadamente un 27% del estireno. El jarabe
20. resultante tiene una viscosidad superior a 100 poises a 25°C, a una velocidad de caída de 1.0 segundo<sup>-1</sup>.

PARTE A.

25. Este jarabe parcialmente polimerizado se mezcla luego con 105 partes de agua que llevan disueltas 0,35 parte de sulfato magnésico anhidro, 0,15 parte de un condensado de una sal sódica de un ácido naptaleno-sulfónico, vendido con la marca comercial Darvan por R.T. Vanderbilt Co., y 0,19 parte de alcohol polivinilo que tiene un 26% en peso de acetato residual y
30. una viscosidad de 44 centipoises en una solución acuosa



al 4%, a 25°C. La suspensión es agitada y calentada para polimerizar el monómero restante, enfriada, centrifugada, lavada y secada, para recuperar el producto en forma de pequeñas perlas esféricas.

5. Las perlas recuperadas del anterior procedimiento resultan tener un tamaño medio de partícula de 0'43 milímetros y contener una gran proporción de finos. La pérdida de emulsión es del 3,78% y la formación de costras en las paredes es escasa.

10.

PARTE B.

Se repite sustancialmente el procedimiento de la parte A usando como agente suspensor 0,22 parte de un interpolímero del 95,5% molar de ácido acrílico y el 4,5% molar de acrilato 2-etilhexílico, que tiene una viscosidad específica de 4,0 aproximadamente, determinada en una solución en agua al 1%, a 25°C. El pH de una solución acuosa al 1% es de 2,95 y su viscosidad es de 6,8 centistokes a 25°C. Las perlas recuperadas del procedimiento tienen un tamaño medio de partícula de 0'86 milímetros, con poca formación de finos. La pérdida de emulsión es del 3,70% y la formación de costras en las paredes es muy elevada.

15.

20.

PARTE C.

25. Se repite el procedimiento de la parte A sustancialmente, pero usando como agente suspensor una combinación sinérgica de 0,035 parte del alcohol polivinilo de la parte A y 0,05 parte del interpolímero de la parte B. Las perlas recuperadas del procedimiento son de un tamaño relativamente uniforme y el tamaño medio de partícula es de 0'99 milímetros.
- 30.



La pérdida de emulsión es solo del 1,26% y la formación de costras en las paredes es tolerable a efectos de producción.

5. Así, puede verse que unas cantidades inferiores de los dos componentes en combinación proporcionan unos resultados grandemente acentuados, incluyendo un control óptimo del tamaño de las perlas y de la pérdida de emulsión.

EJEMPLO II -

10. Se prepara un jarabe prepolimerizado mediante un procedimiento similar al del ejemplo I y se mezcla con 105,0 partes de agua que llevan disuelta 0,04 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contiene un 26,0% en peso de acetato de
15. vinilo, 0,05 parte del interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilhexílico (conteniendo un 4,5% molar de acrilato 2-etilhexílico y con una viscosidad específica de 4,0), 0,1 parte de una sal sódica de sulfonato del ácido naftalen-sulfónico (Darvan) y
20. 0,47 parte en peso de sulfato magnésico. Después de su agitación para obtener la suspensión del jarabe en el medio acuoso, se calienta y agita la suspensión para polimerizar los monómeros, se enfría, centrifuga, lava y seca para recuperar el producto en forma de
25. perlas.

- Los productos en forma de perlas recuperados del procedimiento tienen un tamaño medio de partícula de 0,81 milímetros y son de un tamaño relativamente uniforme. La formación de costras en las paredes es tolerable a efectos de producción.
- 30.



EJEMPLO III -

- Se suspende en agua un jarabe prepolimerizado, sustancialmente como se indica en el ejemplo I, usando como agente suspensor 0,04 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contiene un 26,0% en peso de acetato de vinilo y 0,04 parte de un interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilhexílico, que contiene solo un 1% molar de acrilato 2-etilhexílico y una viscosidad de 3,6 centistokes en una solución acuosa al 1%, a 25°C y a un pH de 3,15. Además, la formulación contiene 0,3 parte de sulfato magnésico y 0,15 parte de la sal sódica del condensado de ácido naftaleno-sulfónico.
- 5.
- 10.

- Después de la polimerización y recuperación de las perlas, éstas resultan sustancialmente libres de finos y de un tamaño relativamente uniforme. La pérdida de emulsión se determina en solo el 0,55% en peso. La formación de costras en las paredes es tolerable a efectos comerciales.
- 15.

20. EJEMPLO IV -

- Se repite el procedimiento del ejemplo III utilizando en lugar del interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico un ácido poliacrílico de una viscosidad de 1,8 centistokes en una solución acuosa al 1,0% a 25°C y a un pH de 2,95 en tal solución.
- 25.

- Al completarse el procedimiento de polimerización y recuperarse las perlas, se observa que la pérdida de emulsión es solo del 1,2% en peso y que las perlas son de un tamaño sustancialmente uniforme y esencialmente libres de finos. La formación de costras
- 30.



en las paredes es tolerable a efectos comerciales.

EJEMPLO V -

Se repite sustancialmente el procedimiento del ejemplo III sustituyendo el interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico por 0,04 parte de un interpolímero de acetato de vinilo y ácido maleico anhídrido vendido por Monsanto Co., bajo la designación de PDR-1. Una solución acuosa al 1,0% del interpolímero tiene una viscosidad a 25°C de 8,5 centistokes y un pH de 2,45.

Las perlas producidas, de acuerdo con el procedimiento, son de tamaño sustancialmente uniforme, sin notable formación de finos. La pérdida de emulsión es solo del 0,65% y la formación de costras en las paredes es tolerable para unas condiciones comerciales.

EJEMPLO VI -

Se repite el procedimiento del ejemplo III empleando en lugar del interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico un ácido polimetacrílico que en una solución acuosa al 1.0% y a 25°C tiene una viscosidad de 1,9 centistokes y un pH de 3,4.

Al recuperarse, se observa que las perlas son de un tamaño sustancialmente uniforme y están esencialmente libres de finos. La pérdida de emulsión es solo del 0,65% y la formación de costras en las paredes es tolerable a efectos comerciales.

EJEMPLO VII -

Se repite el procedimiento del ejemplo III empleando en lugar del interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico, un interpolímero de



etileno y ácido maleico anhídrido. Se hierven 4 partes del interpolímero en 100 partes de agua para conseguir una solución de aquél. Una solución acuosa al 1,0% y a 25°C tiene una viscosidad de 1,7 centistokes y un pH de 2,9.

5.

Al recuperarse, se observa que las perlas tienen un tamaño sustancialmente uniforme y están esencialmente libres de finos. La pérdida de emulsión es solo del 0,63% y la formación de costras en las paredes es tolerable a efectos comerciales.

10.

EJEMPLO VIII -

Se repite sustancialmente el procedimiento del ejemplo II, pero omitiendo el auxiliar secundario de dispersión Darvan y utilizando en lugar del sistema de suspensión 0,04 parte del acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que tiene un 30,0% en peso de acetato de vinilo y 0,05 parte del interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico. Además, se incorporan como electrolito 0,3 parte de sulfato sódico y 0,15 parte de sulfato magnésico.

15.

20.

Al recuperarse, se observa que las perlas son de un tamaño relativamente uniforme y están sustancialmente libres de la formación de finos. La pérdida de emulsión es solo del 0,62% y la formación de costras en las paredes es tolerable a efectos comerciales.

25.

EJEMPLO IX -

Se calientan y agitan en un recipiente de reacción 10 partes de un caucho de butadieno que tiene una viscosidad Mooney de 55 centipoises, 63 partes de

30.



monómero de estireno y 27 partes de monómero de acrilonitrilo, para polimerizar aproximadamente un 30% de los monómeros. El jarabe tiene una viscosidad de 5.000 poises a 25°C.

5.

PARTE A.

Se mezclan 100 partes de jarabe con 100 partes de agua, 0,2 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contiene un 30,0% en peso de acetato de vinilo, 1,0 parte de cloruro sódico y 0,2 parte de la sal sódica de un condensado de ácido naftaleno-sulfónico (Darvan).

10.

Al completarse la polimerización y recuperarse las perlas, se observa que la pérdida de emulsión es del 6,07% en peso, y la formación de costras en las paredes es del 5,0% en peso. El producto incluye un 5,0% en peso de partículas aglomeradas que son inutilizables y las perlas tienen un tamaño medio de 0,25 milímetros.

15.

PARTE B.

Se repite el procedimiento de la parte A utilizando, en lugar del acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, 0,2 parte de interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico (4,5% molar).

20.

Al recuperarse las perlas después de completarse la polimerización, aquéllas resultan ser de un tamaño más uniforme y presentan un tamaño medio de partícula de 1,27 milímetros. La pérdida de emulsión es del 6,5% en peso y la formación de costras en las paredes del 5,0% aproximadamente. No se observan grumos ni aglomerados grandes.

25.

30.



PARTE C.

- Se repite el procedimiento de la parte A empleando en éste caso 0,05 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contiene un
5. 30,0% en peso de acetato de vinilo, 1,0 parte de cloruro sódico y 0,2 parte de la sal sódica de un condensado de ácido naftaleno-sulfónico (Darvan) y 0,05 parte de un interpolímero de acrilato 2-etilhexílico-ácido acrílico (4,5% molar).
10. Al completarse la reacción de polimerización, se observa que las perlas recuperadas son de un tamaño sustancialmente uniforme y tienen un diámetro medio de partícula de 0,76 milímetros aproximadamente. La pérdida de emulsión es del 3,5% en peso y la formación de costras en las paredes del 1,0%
15. en peso solamente.
- EJEMPLO X -
- Se prepolimeriza hasta una conversión del 25,0% aproximadamente, un material polimerizable que
20. contiene 10,0 partes de caucho de butadieno, 63,0 partes de estireno y 27,0 partes de acrilonitrilo, para producir un jarabe que tiene una viscosidad de 2.500 poises a 25°C.
25. Se dispersan 100 partes del jarabe en 90,0 partes de agua usando como agente suspensor 0,05 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, que contiene un 30% en peso de acetato de vinilo y 0,05 parte del interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilhexílico que contiene un 4,5% molar del
30. acrilato 2-etilhexílico. Se emplea 1,0 parte de sulfato



sódico como electrolito y se incluye como agente dispersante secundario 0,2 parte de la sal sódica del producto de condensación de ácido naftaleno-sulfónico y un aldehído (Darvan). Luego se calienta y agita la suspensión para polimerizar los monómeros restantes.

Al recuperarse las perlas, el tamaño medio de las mismas se observa que es de 1,10 milímetros, y aquéllas son de un tamaño sustancialmente uniforme, sin ninguna cantidad notable de finos. La pérdida de emulsión es solo del 2,2% en peso y la formación de costras en las paredes es solo del 2,0% en peso.

Así, puede verse por los anteriores ejemplos específicos que la combinación sinérgica de la presente invención permite la obtención de resultados equivalentes, y de hechos superiores, con mucho menos de los dos componentes combinados, en comparación con uno u otro componente aisladamente. Es posible obtener un mayor control del tamaño de las perlas, pequeñas pérdidas de los monómeros en la formación de emulsión y pérdidas relativamente pequeñas en la formación de costras en las paredes, permitiendo así una utilización más eficiente de los reactores sin el requisito de unas frecuentes operaciones de limpieza. El sistema de agentes suspensores de la presente invención puede utilizarse con varios tipos de jarabes que sean relativamente insolubles en agua, pudiéndose emplear también con una variedad de procedimientos de polimerización de suspensiones; es decir, cuando la formulación polimerizable es inicial



334.656

5. y parcialmente polimerizada antes de su adición al agua o cuando la formulación polimerizable es inicialmente dispersada en agua y toda la polimerización se lleva a cabo en presencia de la misma. La producción de perlas de tamaño relativamente uniforme, sin aglomeración ni excesiva producción de finos, es extremadamente ventajosa desde un punto de vista económico en el procedimiento de polimerización de suspensiones y en cuanto a la obtención de un producto de elevada calidad.
- 10.

Es evidente que pueden introducirse muchas variaciones en los productos y procedimientos anteriormente expuestos, sin apartarse del espíritu y ámbito de esta invención.

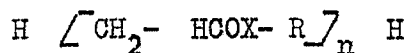
15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, 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 28 de Diciembre de 1965, bajo el número de serie 517.097, acogiéndose, por lo tanto,
25. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR DERIVADOS AROMATICOS DE VINILIDENO
30. EN SUSPENSION"; caracterizándose por lo siguiente:



- 1ª.- Procedimiento para polimerizar derivados aromáticos de vinilideno en suspensión, caracterizado por que comprende suspender en un medio acuoso una formulación polimerizable que contiene por lo menos un 10% en peso
5. de un monómero aromático de vinilideno, en presencia de un agente suspensor que comprende la combinación sinérgica de un policarboácido y un polialcohol en proporciones del 0,005 al 1,0% en peso, basado en el medio acuoso de cada uno de los citados policarboácidos y polialcohol,
10. siendo la relación entre la formulación monómera y agua de 20 a 150 : 100, comprendiendo dicho policarboácido un homopolímero o interpolímero soluble en agua, de carboácidos insaturados que tengan una cadena de 3 a 8 átomos de carbono y un grado de polimerización de
15. 20 unidades monómeras como mínimo, proporcionando un pH inferior a 6,5 en solución acuosa, correspondiendo dicho polialcohol a la siguiente fórmula:



20. en la que X significa un átomo de hidrógeno, HCO-, CH<sub>3</sub>CO- o CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO-, R es -CH<sub>2</sub>HCOX-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- o  $\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

- n es por lo menos 10 y un 5% molar por lo menos, pero no más del 35% molar aproximadamente de X es un grupo éster para una solubilidad óptima en agua y polimerizar seguidamente dicha formulación polimerizable.
- 25.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha formulación polimerizable comprende una mezcla de un monómero hidrocarburo aromá-
- 30.



- tico de vinilideno, un monómero de nitrilo insaturado seleccionado entre el grupo consistente en acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de ellos, y un caucho preformado sobre el que puede injertarse el hidrocarburo aromático y el nitrilo mencionados,
5. comprendiendo dicho hidrocarburo aromático de vinilideno del 20 al 95% en peso de los monómeros de dicha formulación y comprendiendo el citado caucho del 1 al 30% en peso del peso total de dicha formulación polimerizable.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho hidrocarburo monómero aromático de vinilideno es estireno.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado alcohol polímero comprende un éster de polivinilo parcialmente hidrolizado.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho ácido policarboxílico polímero es un interpolímero de un ácido seleccionado del grupo consistente en ácido acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, y un éster alquilo de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, conteniendo el grupo alquilo de 6 a 18 átomos de carbono.
25. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado agente suspensor comprende del 0,01 al 0,5% en peso de un éster polivinilo parcialmente hidrolizado y del 0,01 al 0,5% en peso de un interpolímero de un ácido se-
- 30.



19 DIC. 1966

5. leccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos y de un éster alquílico de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, conteniendo el grupo alquilo de 6 a 18 átomos de carbono, y hallándose presentes el éster polivinilo y el interpolímero mencionados en una relación de 2 a 50:10.

10. 7ª.- " Procedimiento para polimerizar derivados aromáticos de vinilideno en suspensión"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

19 DIC. 1966

Madrid,

MONSANTO COMPANY.