



principalmente del estireno y sus homologos y derivados.

- La polimerización en suspensión es una técnica muy avanzada en el momento actual, y es conocido fabricar polímeros de buena calidad, principalmente a partir del estireno, del alfa-metil-estireno, el cloro-estireno, etc., eventualmente con compuestos como el acrilonitrilo u otros. Sin embargo, cuando se trata de producir tales polímeros a gran escala, se choca con la necesidad de utilizar numerosos reactores en instalaciones muy voluminosas, porque la producción por unidad de capacidad de un reactor es bastante pequeña por los procedimientos conocidos. La razón es que la velocidad de polimerización está limitada a menos de un 20 % por hora, principalmente por los efectos térmicos y catalíticos que implica la polimerización: el empleo de reactores de elevada capacidad choca con las dificultades de eliminación del calor, que entraña la caída de las cualidades del polímero; por otra parte, se sabe que el aumento de la velocidad de polimerización se traduce por un descenso del peso molecular del polímero.

- El nuevo procedimiento según la invención remedia este defecto de la técnica existente: permite producir, en las mejores posibilidades de cada reactor, y cualquiera que sea la capacidad del mismo, un polímero de calidad conveniente. Es decir que para cada capacidad de reactor, es posible adoptar la velocidad de reacción máxima, compatible con la eliminación de las calorías. Esta posibilidad de a-

25 FEB



daptación era prohibitiva hasta ahora por los factores citados anteriormente. De este modo, por aplicación del perfeccionamiento según la invención, se puede realizar, por ejemplo, la polimerización de

5. compuestos estirénicos con una velocidad de 20 a 40 % por hora, en reactores de aproximadamente 80 a 10 m³, o con 14 a 20 % por hora en capacidades del orden de 150 a 80 m³; se puede, como consecuencia, asegurar una producción horaria considerablemente aumentada y óptima, sin ningún perjuicio para las cualidades de los polímeros, incluso con cualidades mejores; tales resultados eran de todo punto imposibles en el ámbito del arte anterior.

10.

El progreso técnico inesperado, realizado por la presente invención, resulta de una combinación muy especial de algunos de los factores que regulan el proceso de polimerización en suspensión; se debe en particular a una elección imprevista de las relaciones entre la naturaleza de los catalizadores,

15. las temperaturas y el modo de calentamiento.

20.

El procedimiento según la invención consiste en:

(a) adicionar a él o los monómeros de la suspensión acuosa uno o varios catalizadores radicalares que, a la temperatura aplicada, provocan una polimerización 2 a 20 veces más rápida que la polimerización térmica a esta misma temperatura, siendo el semi-periodo del catalizador más inestable (determinado en benceno) de 2 a 8 horas a

25. la temperatura de comienzo de la polimerización;

30.

25 FEB 1953



5. (b) llevar rápidamente la suspensión a la temperatura T_1 , a la cual la velocidad de polimerización catalítica es 2 a 20 veces más rápida que la polimerización térmica del o de los monómeros, y a la cual el semi-periodo del mencionado catalizador es de 2 a 8 horas.

10. (c) elevar progresivamente la temperatura hasta un valor T_2 a la cual el mencionado catalizador presenta un semi-periodo inferior a 1 hora; frecuentemente, es recomendable mantener la suspensión a la temperatura T_2 hasta la obtención del grado de polimerización deseado.

15. En una forma de realización preferida, la temperatura T_1 no se mantiene durante algún tiempo. Si, sin embargo, la polimerización se efectúa durante algún tiempo a esta temperatura de comienzo T_1 , es preciso comenzar a elevar la temperatura mientras la conversión del monómero en polímero no sobrepase el 10 %.

20. Como catalizador es radicalares, son adecuados peróxidos orgánicos o compuestos azóicos. Preferentemente se utilizan catalizadores cuyo semi-periodo, determinado en benceno, es de 2,5 a 6 horas a la temperatura de comienzo de la polimerización (T_1).

25. Para la polimerización de compuestos estirénicos, los valores preferidos de la temperatura de comienzo T_1 son de 100° a 150° C.

30. La elevación de la temperatura de T_1 a T_2 es progresiva, T_2 , superior a 100° C, puede alcanzar,



según los casos, 120 a 160°C. La duración de la elevación de la temperatura de T_1 a T_2 puede variar según la naturaleza y la proporción de catalizador; es, frecuentemente, del orden de 1 a 6 horas; en lo que concierne al tiempo de mantenimiento de la suspensión a la temperatura T_2 , debe ser suficiente para terminar la polimerización, lo que requiere, frecuentemente, 0,5 a 3 horas.

5. T_2 se elige tal que el catalizador que presentaba un semi-periodo de 2,5 a 6 horas a T_1 no tenga más que un semi-periodo de 2 a 30 minutos a T_2 .

10. Cumpliéndose las condiciones anteriores, se puede regular la velocidad de polimerización al valor deseado, principalmente de 20 a 50 % por hora, añadiendo convenientemente la proporción del o de los catalizadores. Según esta proporción, la duración total de calentamiento a las temperaturas T_1 a T_2 puede ser por ejemplo 2,5 h (velocidad 40 % por hora) a 5 h (velocidad 20 %).

15. Cuando el catalizador empleado presenta características tales que la temperatura T_2 sea elegida de al menos 130°C, el catalizador no está aún completamente descompuesto en el momento en que esta temperatura se alcanza, no es necesario utilizar un segundo catalizador; tal es por ejemplo el caso del perbenzoato de tercio-butilo. En el caso contrario, conviene añadir al menos un catalizador, con el fin de terminar la polimerización en las condiciones indicadas más arriba: principalmente, el se-

20.

25.

30.

25 FEB 1959



gundo catalizador debe presentar un semi-periodo, a la temperatura T_2 , superior e igual al semi-periodo del primer catalizador a T_1 .

5. La proporción de este segundo catalizador es tal que la polimerización sea precticamente completa tras un calentamiento de 1 a 6 horas a la temperatura constante T_2 .

10. La proporción del o de los catalizadores, con relación al número, varía según la velocidad de polimerización deseada; frecuentemente, la cantidad de catalizador es de 5×10^{-4} a 5×10^{-3} grupos activos por mol de monómero. Se entienda por grupo activo un agrupamiento peroxi o azo. Expresados en peso, los contenidos en catalizador, son en general del orden de 0,01 % a 1 %, y sobre todo de 0,05 a 0,3 %. Así, estas últimas proporciones son frecuentemente empleadas en la polimerización del estireno solo, y de los copolímeros estireno-acrilonitrilo, mientras que deben aumentarse, eventualmente hasta aproximadamente el 1 %, según haya en la mezcla más monómeros difícilmente polimerizables, tales como el alfa-metil-estireno.
- 20.

25. A título de ejemplos no limitativos, es posible utilizar en la fabricación del poliestireno, el poliestireno-choque o de los copolímeros del estireno, algunos catalizadores que se caracterizan, por sus semi-periodos en la tabla 1 siguiente.



TABLA 1

Semi-periodo de los catalizadores en solución de benceno, a diferentes temperaturas.

<u>Catalizador</u>	<u>Temperatura semi-periodo</u>	
	^o C	horas y minutos
I - bis(di-tercio-butil- -peroxi-4,4-ciclohexil)-2,2-propano....	100	4 h
	125 ^o	0 h 12'
II - perbenzoato de tercio-butilo	110 ^o	3 h 45'
	115 ^o	3 h
	140 ^o	0 h 10'
III - per-iso-nonanoato de tercio-butilo	115 ^o	2 h 30'
IV - di-tercio-butil-peroxi-1,1-trimetil-3,5,5-ciclohexano	110 ^o	4 h
	125 ^o	0 h 30'
V - peracetato de tercio-butilo	110 ^o	3 h 40'
	115 ^o	2 h
	130 ^o	0 h 20'
	140 ^o	0 h 1'
VI - di-(tercio-butil-peroxi)-2,2-butano	125 ^o	2 h 45'
	128 ^o	2 h 10'
	145 ^o	0 h 30'
VII - dimetil-2,5-di-tercio-butil-peroxi-2,5-hexano	130 ^o	2 h 40'
	132 ^o	2 h
	145 ^o	0 h 25'
VIII - peroxido de di-tercio-butilo	100 ^o	210 h
	140 ^o	2 h
	152 ^o	0 h 30'

25 FEB



Entre otros catalizadores, utilizables según la invención, se pueden citar: di-perbenzoato-2,5 de dimetil-2,5-hexano; perlaurato de tercio-butilo; perftalato de tercio-butilo; peroxido de dicumilo; hidropéroxido de tercio-butilo; dimetil-2,5-di(tercio-butil-peroxi)-2,5-hexano 3; dimetil-2,5-dihidroxiperoxi-2,5-hexano, esta enumeración no es de ningún modo limitativa.

Los catalizadores elegidos son aquellos cuya descomposición, a las temperaturas de polimerización, es regular; por otra parte, su descomposición inducida, es decir ataque de la molecula del catalizador por los radicales libres, debe ser pequeña con relación a la descomposición térmica.

Se comprende, tras esta ilustración no limitativa, porque ciertos catalizadores, muy corrientemente utilizados en el arte anterior, tales como peroxido de benzoilo, de lauroilo, de acetil-benzoilo, de octanoilo, etc., o el per-octoato de tercio-butilo, el azo-bis-isobutironitrilo y otros, compuestos cuyo semi-periodo a 100°C es muy inferior a 2 h, no pueden convenir para la realización de la invención.

De una forma general, el perfeccionamiento según la invención puede aplicarse a la polimerización de materias que comprendan un hidrocarburo monovinil-aromático y/o uno de estos hidrocarburos halogenados sobre el núcleo; pueden tratarse de este modo compuestos tales como estireno, vinil-naftaleno, estirenos alquilados sobre el núcleo, como

25 FEB. 1958



por ejemplo orto-, meta- o para-metilestireno, estirenos estilados sobre el núcleo, etc., orto-cloro-estireno, para-bromo-estireno, cloro-2-metil-4-estireno u otros, así como diferentes mezclas de tales compuestos. El monómero vinil-aromático puede someterse a la polimerización solo o en mezcla con uno o varios otros monómeros copolimerizables, como por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilos, por ejemplo los de metilo, etilo, propilo, butilo, etc., acrilatos correspondientes, alfa-alquil-estirenos, principalmente el alfa-metil-, etil-, propil-, metil-para-metil-estireno, etc.

15. Evidentemente, el medio reaccional puede adicionarse con un modificador de cadenas, en particular de un alquil-mercaptan o de tetracloruro de carbono, en forma conocida, en una operación adecuada para limitar el peso molecular del polímero al valor deseado.

20. Por otra parte, el medio contiene, en forma conocida, un estabilizador de suspensión, mineral u orgánico, tal como por ejemplo alcoxi-metil-celulosa, alcohol polivinílico, gelatina, almidón alquil-celulosa, polivinil-pirrolidona, fosfato tricálcico u otro. Igualmente se adiciona un agente tensio-activo por ejemplo alquilbenceno-sulfonato, lauril-sulfonato, sulfoxinato o estereato de sodio, o similar.

30. La invención se ilustra por una serie de ejemplos no limitativos, precedidos por la descrip-

25 FEB



ción de dos operaciones testigo, efectuadas al menos en parte según el arte anterior.

OPERACION TESTIGO 1.

5. La polimerización del estireno se efectúa de la manera clásica, descrita principalmente en la patente francesa nº 1.379.529, caracterizado porque se emplea peroxido de di-tercio-butilo y el calentamiento prolongado a 90°C fijo, antes de la elevación final de la temperatura.

10. En 100 partes en peso de estireno, se disuelven 0,04 partes de peroxido de di-tercio-butilo y se dispersa la solución en 100 partes de agua, en forma conocida, en presencia de agentes de suspensión iónicos y de un agente tensio-activo. Principalmente alcohol polivinílico y dodecil-benceno-sulfato de sodio. La atmósfera de aire del recipiente, que contiene este líquido, es reemplazada por nitrógeno.

20. El precipitado se calienta a continuación a 90°C, durante 24 horas. Al cabo de este tiempo el 30 % del estireno presente se ha polimerizado. Durante las 4 horas 3/4 siguientes, se eleva la temperatura de 90°C a 190°C, después la suspensión se mantiene aún durante 4 horas a 190°C.

25. De este modo, en 28 horas 3/4 se ha polimerizado el 98,6 % del estireno inicial, el polímero obtenido contiene aún un 1,4 % de monómero.

30. La velocidad media de polimerización resulta pues de 3,44 % por hora (y 1,25 % por hora durante las primeras 24 horas a 90°C).

25 FEB



El poliestireno, así obtenido, presenta una viscosidad de 13 csk para una solución al 8 % en tolueno, contiene 1,4 % de monómero; es utilizable comercialmente, pero su calidad no es de las mejores.

5.

Es importante hacer notar que el método clásico, procediendo por una polimerización muy lenta (más de 28 horas), no ha permitido obtener más que una viscosidad poco elevada del polímero y ha dejado un contenido relativamente fuerte de monómero en este último.

10.

La presente invención se comprenderá mejor si se tiene en cuenta que el peróxido de di-tercio-butilo presenta a 90°C un semi-periodo mayor que 600 horas, así pues mucho más largo que el máximo de 8 horas previsto según la invención.

15.

En el ejemplo 9 se verán los excelentes resultados, a los cuales puede conducir este mismo catalizador, si se utiliza en el margen de temperaturas comprendido entre 140° a 152°C, en que su periodo varía de 2 horas a 0,5 hora.

20.

OPERACION TESTIGO 2

La polimerización del estireno se efectúa por calentamiento con elevación progresiva de la temperatura, según la invención, entre T_1 y T_2 , pero T_1 es inferior a 100°C como en el arte anterior.

25.

La suspensión del estireno se prepara de la manera clásica, por adición al agua de agentes de suspensión de tipo iónico, asociados a una pequeña cantidad de agentes tensio-activos.

30.

25 FEB



Para 100 partes en peso de agua, se utilizan:

100 partes de estireno

0,3 " de peróxido de benzoilo

5. 0,05 " de peracetato de tercio-butilo

El semi-periodo del peróxido de benzoilo no es más que de 2 a 3 minutos, a 115°C, y el del peracetato de tercio-butilo, de 2 h, se adopta como en la mayor parte de los procedimientos- el margen de temperatura de 80°C a 115°C para la polimerización.

15. La suspensión se lleva rápidamente a 80°C, se eleva la temperatura progresivamente, linealmente, hasta 115°C, en 5 horas; la velocidad de polimerización es de este modo de 20 % a la hora.

El medio se mantiene a continuación durante 2 horas a 115°C.

20. Se enfría entonces rápidamente el reactor, se trata el polímero obtenido según los métodos conocidos, que comprenden lavado, escurrido, secado, etc.

El polímero así preparado presenta una viscosidad de 11 csk en solución toluénica al 8 %; su contenido en estireno residual es de 0,2 %.

25. Se ve que, a pesar de la pequeña velocidad de polimerización de 20 % por hora, el producto obtenido presenta una viscosidad bastante pequeña para convenir a todos los usos comerciales corrientes.

30. Es de hacer notar por otra parte que no

25 FEB 1954



ha sido posible polimerizar más deprisa, comenzando por ejemplo a 100°C en lugar de 80°C, porque entonces el peróxido de benzoilo se descompuso muy deprisa y 1/5 solamente del estireno se polimerizó.

5. EJEMPLO 1

Se efectuó una polimerización del estireno en suspensión según la fórmula siguiente

100 partes en peso de estireno

0,1 a 0,3 partes en peso de un 1^{er} catalizador:

10. bis(di-tercio-butyl-peroxi-4,4-ciclohexil)-2,2-propano (I-Tabla 1)

0,025 a 0,075 de un 2^o catalizador: di-(tercio-butyl-peroxi)-2,2-butano (VI - Tabla 1).

0 a 0,2 de tercio-dodecil-mercaptan.

15. Los semi-periodos de los catalizadores están dados en la Tabla 1 bajo I y VI. Una vez cargado el reactor, se lleva lo más rápidamente posible a la temperatura T₁ = 100°C; después se efectúa una elevación lineal de la temperatura T₂ = 125°C. Se

20. mantiene la suspensión a 125°C durante 1 hora. A continuación se refrigera el reactor lo más rápidamente posible, y se trata el polímero obtenido según los métodos conocidos (lavado, escurrido, secado).

25. Se efectúan 3 series de polimerizaciones en las condiciones siguientes.

<u>Serie nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
1 ^{er} catalizador %	0,1	0,2	0,3
2 ^o catalizador %	0,025	0,05	0,075
30. Velocidad de polimerización %/h	23,5	30,7	36,3



<u>Serie nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Duración total de calentamiento horas y minutos.	4h15'	3h15'	2h45'

Por otra parte, en cada serie, se hace variar la proporción del agente de transferencia, el TDM, de 0 a 0,20 %.

Se evalúa la masa molecular de los productos obtenidos por la viscosidad al 8 % en tolueno a 25°C, en centistokes. Esta viscosidad varía como sigue con la concentración en TDM.

		<u>Concentración en TDM % -</u>							
		0	0,02	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	
		<u>V I S C O S I D A D E S</u>							
Serie nº	1	39,8	30	20,4	16,2*	12,8	9,1	7,4	
15.	"	2	25,4	20,3	15,5	12,0	10,0*	8,2	7,4
	"	3	17,4	12,0	11,1	9,4	8,5	7,5	7,4

El estudio de las propiedades mecánicas y reológicas muestra que: los productos de viscosidad igual o superior a 14,5 csk son utilizables en cuanto a la calidad llamada "calor", mientras que aquellos cuya viscosidad está comprendida entre 14,5 csk y 9,5 csk corresponden a la calidad comercial llamada "fluido".

Se ve pues que se puede fabricar por este procedimiento los productos comerciales habituales "fluido" y "calor", con una velocidad de 23 a 36 % por hora.

La tabla siguiente da las propiedades de los dos productos de la tabla precedente, marcados de un *), en comparación con productos comerciales



clásicos.

Propiedades	Producto "calor" clásico	Invencción: Producto "16,2 csk"	Producto "fluído" clásico	Invencción Producto "10 csk"
Viscosidad al 8% en tolueno csk	18,0	16,2	14,0	10,0
% de monómero residual	0,10	0,04	0,2	0,04
Resistencia en tracción Kg/cm ²	560	580	470	490
Resistencia en flexión Dynstat Kg/cm ²	1.070	1.170	820	850
Choque Charpy Kg/cm ³	16,0	22,8	---	---
Dynstat kgcm/cm ³	---	---	5,6	7,0
Temperatura de abatimien- to bajo carga recocida	90	90	83	84

25. Esta tabla muestra que los productos, obtenidos según la invención, presentan incluso propiedades superiores a las de los productos clásicos del comercio, habiendo sido fabricados además mediante una polimerización mucho más rápida.

EJEMPLO 2

30. Una serie de polimerizaciones del estireno,



en suspensión acuosa, se efectúan con adición de:
 per-iso-nonanoato de tercio-butilo. 1^{er} catali
 zador (III - Tabla 1)
 peroxido de dicumilo 2^a catali
 zador

5.

TDM

cuyas proporciones ponderales por cada 100 de esti-
 reno están indicadas más adelante.

10.

Una vez cargado el reactor, se lleva lo
 más rápidamente posible la temperatura a $T_1 = 115^{\circ}\text{C}$.
 Después se efectúa una elevación lineal de la tempe
 ratura hasta $T_2 = 130^{\circ}\text{C}$. Tras una hora a 130°C , el
 polímero se trata de la forma habitual, conocida.

Serie	1 ^{er} catalizador %	2 ^a catalizador %	Velocidad de reac- ción %/h	Duración total h y mn
4	0,075	0,025	19	5 h 15
5	0,150	0,050	25	4 h 00
6	0,225	0,075	30,7	3 h 15

20.

El contenido en estireno residual es de
 0,04 a 0,08 %.

25.

En cada serie de experiencias, se hace va
 riar igualmente la proporción de agente de transfe-
 rencia, el TDM, de 0 a 0,3 %. La masa molecular de
 los productos obtenidos está expresada en la visco-
 sidad de una solución al 8 % en tolueno a 25°C , en
 centistokes.



		Concentración en TDM %						
Serie nº	0	0,025	0,050	0,100	0,200	0,300		
		V I S C O S I D A D						
4	23,0	18,7	15,2	11,4	7,6	5,5	
5.	5	16,4	13,0	11,5	9,2	6,7	5,5
6	13,0	10,7	9,7	8,4	6,5	5,5	

El estudio de las propiedades mecánicas y reológicas muestra que los productos de viscosidad igual o superior a 13 csk corresponden a la calidad llamada "calor". Entre 13 y 9 csk se tiene la calidad llamada "fluido". Se lubrica entonces este producto por incorporación de aceite mineral u otros.

EJEMPLO 3

La polimerización se ha efectuado sobre una suspensión que contiene, por 100 partes de agua, 100 partes de estireno y respectivamente 0,1 0,15 y 0,2 % de perbenzoato de tercio-butilo (II - Tabla 1).

Las proporciones de TDM eran de 0- 0,025 - 0,05 - 0,1 - y 0,2 % para cada una de las tres concentraciones de catalizador.

La polimerización se comienza a $T_1 = 115^{\circ}\text{C}$, y la temperatura se ha elevado también linealmente hasta $T_2 = 140^{\circ}\text{C}$. Esta última se mantiene durante una hora.

La duración total del calentamiento son respectivamente de:

3h15' 2h45' y 2h30' lo que corresponde a las velocidades de polimerización:

30.



30,7 %/h 36,3 %/h y 40 %/h

Las propiedades mecánicas y reológicas de los productos obtenidos son las mismas que las del ejemplo 2.

5. EJEMPLO 4

En la suspensión de los ejemplos precedentes los catalizadores se reemplazan por:

10. 0,12 % de di-tercio-butyl-peroxi-1,1-trimetil-3,5,5-ciclohexano como 1^{er} catalizador (IV - Tabla 1);

0,05 % de di(tercio-butyl-peroxi)-2,2-butano como 2^o catalizador. (IV - Tabla 1).

Teniendo en cuenta el semi-periodo de los dos catalizadores, se adopta $T_1 = 110^{\circ}\text{C}$ y $T_2 = 125^{\circ}\text{C}$.

15. Se efectúa la reacción en el transcurso de una elevación lineal de la temperatura en 3 horas a 110 a 125^oC (velocidad de reacción 35 %/h).

Se deja a continuación durante una hora a 125^oC.

20. La viscosidad, en solución al 8 % en tolueno, del producto obtenido es de 29,1 csk. El estireno monómero residual es de 0,05 %.

EJEMPLO 5

La suspensión acuosa a polimerizar contiene:

25.	Estireno	79 partes
	Acrilonitrilo	21 "
	Antioxidantes	0,4 "
	Peracetato de t-butilo	0,1 "(V-Tabla 1)
30.		

25



Dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-2,5-
 -hexano 0,04 partes
 (VII-Tabla 1)
 Tercio-dodecil-mercaptano 0,1 partes

5. Una vez puesto en suspensión el producto, se cierra el reactor y se le lleva rápidamente a $T_1 = 110^{\circ}\text{C}$. Se eleva linealmente la temperatura ($T_2 = 130^{\circ}\text{C}$) hasta 130°C . La suspensión se mantiene durante 1 hora a esta última temperatura. El calentamiento duró en total 3 h 15 mn.

El producto obtenido, puesto en solución con 0,8 g por litro de dimetil-formamida a $34,4^{\circ}\text{C}$, presentaba una viscosidad de 1,49 centistokes.

Este producto presentaba excelentes cualidades e incluso una estabilidad térmica superior a los copolímeros conocidos del mismo tipo.

EJEMPLO 6

Se repite el ejemplo 4, pero con la carga:

Estireno 100 partes

20. Peracetato de t-butilo 0,15 partes (V-Tabla 1)

Teniendo en cuenta la estabilidad térmica del iniciador, se adopta $T_1 = 115^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo 2 horas) y $T_2 = 140^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 1 mn). Se efectúa la reacción en el transcurso de una elevación lineal de la temperatura en 3 horas de 115 a 140°C (velocidad de reacción: 35 %/h). Se deja a continuación 1 hora a 140°C .

La viscosidad al 8 % en tolueno del producto obtenido es de 16,3 csk.

30. El contenido en estireno residual es muy



pequeño.

EJEMPLO 7

La suspensión a polimerizar contiene, por 100 partes de estireno:

5. 0,075 partes de di(tercio-butil-peroxi)-2,2-butano con $T_1 = 128^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 2 h 10) y $T_2 = 145^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 0 h 30).

10. Duración de la elevación lineal de 128 a 145°C : 2 h (velocidad 52 %/h). La viscosidad al 8 % del producto obtenido es de 14,7 csk. Es justamente suficiente para realizar la gama comercial de los poliéstirenos.

EJEMPLO 8

15. La suspensión a polimerizar contiene, por 100 partes de estireno:

0,05 partes de dimetil-2,5-di-t-peroxi-2,5-hexano con $T_1 = 132^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 2 h) y $T_2 = 145^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 0 h 25).

20. Duración de la elevación lineal de 132 a 145°C : 4 h (velocidad 26 %/h).

La viscosidad al 8 % del producto obtenido es de 22,1 csk, lo que permite poder fabricar todos los policstirenos comerciales.

EJEMPLC 9

25. La suspensión a polimerizar contiene, por 100 partes de estireno:

0,05 partes de peroxido de di-t-butilo

$T_1 = 140^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 2 horas) y $T_2 = 152^{\circ}\text{C}$ (semi-periodo: 0h30)

30. Duración total de calentamiento: 2,5 h



(velocidad media: 40 %/h). La viscosidad al 8 % del producto obtenido es de 15,4 csk lo que permite poder fabricar todos los poliestirenos comerciales.

EJEMPLO 10

5. En una preparación de poliestireno "choque" se forman en primer lugar 6 cargas constituidas cada una por:

- 100 partes de estireno
- 7 " de polibutadieno (tipo "Dieno-35" de Firestone)
- 0,2 " de antioxidante polygard
- 3 " de aceite mineral

Una de estas cargas se deja sin agente de transferencia, mientras que a las otras cinco se añaden respectivamente 0,025 - 0,05 - 0,10 - 0,20 y 0,30 partes de TDM.

Tras disolución del polibutadieno en el estireno, cada carga se calienta a 120°C, hasta que el 30 al 35 % del monómero se haya polimerizado.

20. En cada caso, el prepolímero, así formado, se vierte en un reactor que contenga una fase acuosa, preparada con vistas a la polimerización en suspensión.

Tras la puesta en suspensión del prepolímero, 3 series de ensayos se efectúan con los catalizadores I y II siguientes, cuyas proporciones están precisadas más adelante.

- I - bis(di-t.butil-peroxi-4,4-ciclohexil)-2,2-propano (Tabla 1 - I)
- 30. II - di(t-butil-peroxi)-2,2-butano (Tabla 1 - VI)



Una vez cerrado el reactor se lleva rápidamente a la temperatura $T_1 = 100^{\circ}\text{C}$.

A continuación el calentamiento se regula de forma que la temperatura suba progresivamente, linealmente, durante una duración que está indicada más adelante, hasta $T_2 = 125^{\circ}\text{C}$.

Llegada a 125°C , se mantiene la suspensión agitada, a esta temperatura durante 1 hora.

La característica de estas tres series de polimerización son:

Serie Nº	1	2	3
Catalizador I - %	0,088	0,176	0,264
" II - %	0,011	0,022	0,033
Velocidad de polimerización:			
%/h	23,5	28,5	33,3
Dureza total de calentamiento	4h15'	3h30'	3h

Cada una de estas series condujo a la obtención de 6 productos de masas moleculares medias diferentes, según el contenido en TDM del prepolímero. Estos productos se caracterizan a continuación por las viscosidades en csk, a 25°C , de sus soluciones toluénicas al 8 %.

% TDM:	0	0,025	0,05	0,1	0,2	0,3
Viscosidades csk						
Serie Nº 1	48,9	32,9	22,3	18,6	15,6	11,4
" 2	40,4	25,4	21,0	16,0	10,5	8,6
" 3	33,2	21,1	16,7	12,2	8,2	5,4

Entre los productos obtenidos, los de viscosidad comprendida entre 17 y 25 csk aproximadamente



te son los que convienen perfectamente para las utilizaciones de extrusión de los poliestirenos choque comerciales; las viscosidades de 11 a 17 csk se aplican bien en inyección.

5. De este modo se ve que el procedimiento según la invención permite fabricar, mucho más rápidamente que en el pasado, toda la gama comercial de poliestirenos choque.

NOTA

10. 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 detalles en cuanto no alteren su principio fundamental.
15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 27 de Febrero de 1968, y bajo el número^{PV}/141.341; acogiéndose por lo tanto 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS VINILICOS EN SUSPENSION ACUOSA"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1a.- Procedimiento para la polimerización de compuestos vinílicos en suspensión acuosa, con uno o varios catalizadores radicalares, con elevación progresiva de la temperatura, caracterizado porque comprende adicionar a él o a los monómeros a
- 30.

25 FEB



la suspensión acuosa uno o varios catalizadores radicalares que, a la temperatura aplicada, son susceptibles de provocar una polimerización 2 a 20 veces más rápida que la polimerización térmica a esta misma temperatura, siendo el semi-periodo del catalizador más inestable, determinado en benceno, de 2 a 8 horas a la temperatura T_1 de comienzo de la polimerización; llevar rápidamente la suspensión a la mencionada temperatura T_1 , después; elevar progresivamente la temperatura hasta un valor T_2 , a la cual el mencionado catalizador presenta un semi-periodo inferior a 1 hora.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el tiempo de mantenimiento de la suspensión a la temperatura T_1 no sobrepasa aquel para el cual el 10 % del monómero se polimeriza, mientras que a la temperatura T_2 la suspensión se mantiene hasta la obtención del grado final deseado de polimerización.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque los catalizadores son peróxidos orgánicos o compuestos azoicos cuyo semi-periodo es de 2,5 a 6 horas en benceno a la mencionada temperatura T_1 .

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a o 3^a, caracterizado porque el monómero es estireno o un homólogo o derivado del estireno y T_1 es una temperatura de 100° a 150°C.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el tiempo de la ele-

25 FEB.



vación progresiva de la temperatura de T_1 a T_2 es de 1 a 6 horas y el mantenimiento de T_2 es de 0,5 a 3 horas.

5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª o 5ª, caracterizado porque la temperatura T_2 es a la cual el catalizador, cuyo semi-periodo es de 2,5 a 6 horas a T_1 , presenta un semi-periodo de 2 a 30 minutos a T_2 .

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, 5ª o 6ª, caracterizado porque la polimerización se conduce con una velocidad de 20 a 40 % por hora.

15. 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el medio reaccional contiene 0,01 a 1 % de catalizador en peso de monómero.

20. 9ª.- Procedimiento para la polimerización de compuestos vinílicos en suspensión acuosa; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 FEB. 1969

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODLI
s. n. Firmador: E. Hernández Ruiz