

387902

P-46.884



CPE 2820

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS LIMITED

entidad / de nacionalidad- británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE MATERIAL MONOMERO".--

(Clase Internacional C08f)

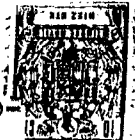
387902



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de material polimérico por polimerización de material monomérico en dispersión acuosa.

5                   La polimerización de material monomérico en -  
dispersión acuosa es ya bien conocida. Cuando la disper-  
sión y el material polimérico producido están en forma -  
de finas gotitas o partículas, estabilizadas por medio -  
10 de agentes emulsionantes y similares hasta el punto de -  
que la dispersión acuosa resulta estable cuando se de-  
tiene cualquier agitador mecánico utilizado para mante-  
nerlas, el procedimiento de polimerización se conoce con  
el nombre de polimerización en emulsión. Cuando la disper-  
15 sión y el material polimérico están en forma de gotitas o  
partículas más grandes, que únicamente se juntan o coales-  
cen separándose de la fase acuosa la agitación mecánica  
se detiene, el procedimiento de polimerización se denomi-  
20 na de polimerización en suspensión. Los sistemas de sus-  
pensión suelen estar presentes en un procedimiento de -  
suspensión para controlar el tamaño de las partículas y  
tener la seguridad de que la suspensión no se deshace du-  
rante la polimerización. La inestabilidad de los procedi-  
25 mientos de polimerización en suspensión resulta especial-  
mente de notar en la etapa inicial de la polimerización  
es decir, antes de llegar al 50% de la polimerización.

La polimerización en emulsión posee ciertas -  
ventajas sobre la polimerización en suspensión, por poder  
30 hacerse funcionar fácilmente en poco ensuciamiento del -



del reactor y con una elevada proporción de material monomérico/polimérico respecto a la fase acuosa. Ahora bien, aplicada a la producción de un polímero no formante de película, tal como el ABS (copolímero de acrilonitrilo, polibutadieno y estireno) es difícil eliminar las partículas finas, que hacen que el producto final resulte difícil de manejar. Estas partículas finas pueden presentar un riesgo de explosión, si llegan a cargarse electrostáticamente.

Es objeto de la presente invención un procedimiento perfeccionado para polimerizar en dispersión acuosa.

Por todo ello, la presente invención es un procedimiento que comprende las etapas de: polimerizar, en condiciones de polimerización en emulsión, un primer material monomérico distinto al cloruro de vinilo que dé lugar a un polímero no formante de película; dejar que el polímero de emulsión absorba un segundo material monomérico; transformar el sistema de emulsión en un sistema de suspensión; y polimerizar el segundo material monomérico absorbido, en condiciones de polimerización en suspensión.

Al hablar de polímero no formante de película se quiere dar a entender un polímero que tenga una temperatura de transición del estado vítreo ( $T_g$ ) superior a  $10^{\circ}\text{C}$ . Tales polímeros son incapaces de formar película coherente al depositarlos en un substrato adecuado, partiendo de una emulsión acuosa de los mismos, y dejarlos secar a temperaturas inferiores a unos  $10^{\circ}\text{C}$  (por ejemplo

de 5º a 10ºC).

387902



5 Todo material monomérico esencialmente insoluble en agua, distinto del cloruro de vinilo y que dé lugar a un polímero no formante de película, puede ser  
102 5 polimerizado en emulsión en la primera etapa del procedimiento de la presente invención, con tal que el polímero en emulsión producido sea capaz de absorber el material monomérico usado en la segunda etapa. Muchos materiales monoméricos insolubles en agua pueden dar lugar a polímeros no formantes de película son ya conocidos y han sido polimerizados por medio de sistemas de polimerización en emulsión y/o suspensión. Son ejemplos de los mismos etileno, propileno, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y los ésteres vinílicos, como acetato de vinilo. El  
15 material monomérico puede consistir en una mezcla de monómeros, uno o más de los cuales pueden dar lugar a homopolímeros formantes de película, siempre y cuando el copolímeros formado a partir de la mezcla sea un polímero no formante de película. Como ejemplo de dichos comonómeros están butadieno, isopreno, cloropreno y acrilato de  
20 etilo. El primer material monomérico usado en la etapa de suspensión puede ser igual o distinto del segundo material monomérico usado en la etapa de emulsión.

25 El polímero en emulsión está presente bien como látex emulsionado, bien como suspensión, cuando absorbe el segundo material monomérico. El polímero en emulsión puede mezclarse con otros polímeros en emulsión, antes de la etapa de polimerización en suspensión del procedimiento. El método puede llevar a la obtención de productos mixtos  
30 útiles. El polímero en emulsión añadido no tiene que ser



necesariamente un polímero no formador de película.

El requisito esencial para el material monomé-  
trico presente en la polimerización de segunda etapa del -  
procedimiento de la presente invención es el de que sea -  
5 susceptible de ser absorbido por el polímero en emulsión  
de la primera etapa. Puede emplearse cualquiera de los -  
monómeros antes mencionados, y también el cloruro de vinilo;  
También pueden emplearse monómeros que produzcan polímeros  
formantes de película. La cantidad del segundo material -  
10 monomérico, de preferencia, no es mayor que la proporción  
de material monomérico que el polímero en emulsión puede  
absorber en las condiciones predominantes, aun cuando es  
posible emplear cantidades mayores, si se quiere. El peso  
de material monomérico empleado en la segunda etapa es,  
15 adecuadamente, no mayor que el peso del polímero en emul-  
sión presente. En la práctica, la proporción de polímero -  
a monómero se halla comprendida en el intervalo que va -  
de 50:50 a 97,5:2,5 y, de preferencia, en el que va de  
70:30 a 92,5:7,5.

20 El procedimiento de la presente invención puede  
ser aplicado con particular utilidad en la producción de  
resinas ABS (copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno/es-  
tireno). Tales resinas suelen contener alrededor de 5 a 30%  
en peso de polibutadieno, de 40 a 80% de estireno y de 10  
25 a 30% en peso de acrilonitrilo. La primera etapa de una -  
forma de realización como ésta puede ser la de un procedi-  
miento usual de ABS en emulsión, y el material monomérico  
usado en la etapa de suspensión final del procedimiento puede  
ser una mezcla de estireno y acrilonitrilo que ascienda -  
30 aproximadamente a un 10% en peso del copolímero ABS en

387902

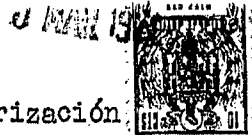


emulsión de la primera etapa.

La etapa de polimerización en emulsión de este procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de un agente emulsionante adecuado, usando métodos de polimerización en emulsión ya conocidos. Estos se describen, por ejemplo, en el volumen IX de la serie de monografías sobre la química, física y tecnología de las sustancias muy polimerizadas, editadas por Interscience Publishers, Inc., Nueva York.

En la etapa de polimerización en emulsión del presente invento puede haber componentes de sistemas de polimerización usuales como, por ejemplo, sistemas iniciadores de polimerización, modificadores de peso molecular, preferiblemente solubles en agua, y similares. Estos se eligen con arreglo a los requisitos del material monomérico que se esté polimerizando. Pueden emplearse proporciones usuales de fase orgánica a fase acuosa.

Una vez formado suficiente polímero en emulsión, se deja que las partículas de polímero en emulsión absorban el segundo material monomérico. Este material, de preferencia, se añade al látex de polímero en emulsión; pero en el caso en que el segundo material monomérico sea el mismo utilizado en la primera etapa para hacer el polímero en emulsión, el polímero en emulsión puede absorber monómero a medida que se va formando, y así, durante la etapa de polimerización en emulsión, se llegará al punto en que el polímero formado habrá adsorbido una pequeña proporción de material monomérico. A continuación y en cualquier momento sucesivo, mientras el sistema de polimerización con



tenga material monomérico, el sistema de polimerización en emulsión puede ser transformado en un sistema de suspensión, conforme al presente invento.

5 Para transformar el sistema de emulsión en un sistema de suspensión, es necesario destruir la emulsión en presencia de un sistema estabilizador de la suspensión que impida la completa coagulación del material polimérico.

10 El sistema de emulsión se transforma adecuadamente, reduciendo el rendimiento del agente emulsionante empleado, mediante la adición, por ejemplo, de ácidos o de iones multivalentes (v.gr., iones de aluminio) al sistema; o bien, en los casos apropiados, diluyendo la emulsión o alterando el grado de agitación del sistema. En  
15 una forma preferida de realización del presente invento, el agente emulsionante usado en la primera etapa del procedimiento es la sal de un ácido carboxílico, ácido que no es en sí un agente emulsionante. En esta forma de realización, el sistema de emulsión se destruye mediante la  
20 adición de un ácido relativamente fuerte al sistema, facilitándose así la formación del sistema de suspensión. Como Ejemplos de agentes emulsionantes adecuados a base de sales de ácido carboxílico están los jabones de ácido carboxílicos y las sales de ácidos resínicos como, por  
25 ejemplo, sales alcalinas o amónicas de ácidos resínicos desproporcionados, ácido oleico, ácido laurico, ácido esteárico, ácido palmítico y ácido mirístico.

30 Durante la segunda etapa del procedimiento de la presente invención hay presente un sistema estabiliza-

387902 3/12/49



5 dor de suspensión, para asegurar que la polimerización  
del segundo monómero tiene lugar en condiciones de poli-  
merización en suspensión. Hay sistemas estabilizadores de  
suspensión ya conocidos, que pueden contener agentes de -  
suspensión de tipo orgánico o inorgánico, y pueden ser -  
solubles o insolubles en agua. Son ejemplos de agentes -  
de suspensión orgánicos adecuados poli(alcohol de vinilo),  
poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, sales de  
10 copolímeros de estireno y anhídrido maléico, gelatinas,  
éteres celulósicos tales como metilcelulosa, hidroxipropil-  
metilcelulosa e hidroxietilcelulosa. Entre los agentes de  
suspensión inorgánicos adecuados están, por ejemplo, los  
fosfatos metálicos escasamente solubles tales como la hi-  
droxi-apatita. Pueden usarse mezclas de agentes de sus-  
15 pensión orgánicos e inorgánicos, y de agentes de suspen-  
sión solubles e insolubles en agua.

En la etapa de polimerización final del proce-  
dimiento de la presente invención es posible emplear con-  
diciones de polimerización en suspensión usuales. A menu-  
20 do resulta posible usar una relación de fase orgánica a  
fase acuosa mayor de la que puede usarse en los procedi-  
mientos en los que el material monomérico se polimeriza  
enteramente en condiciones de suspensión. Así, es posible  
convertir un sistema de polimerización en emulsión muy -  
25 concentrado en un sistema de suspensión, sin tener que  
añadir necesariamente más cantidades de agua.

Para ayudar a la polimerización del material -  
monomérico absorbido puede añadirse un iniciador de la po-  
limerización. Como es usual en los sistemas de polimeriza-  
30 ción en suspensión, el iniciador de la polimerización es,



del modo más adecuado, soluble en el material monomérico absorbido. Puede emplearse cualquiera de los muchos iniciadores de polimerización en emulsión conocidos. Son -  
ejemplos de estos el perbenzoato de butilo terciario,  
5 el peróxido de di-tera-butilo, el peróxido de di-benzoilo,  
el acetato de terc-butilo y el carbonato de tera-butilperoxiisopropilo.

El producto del procedimiento de la presente -  
invención puede aislarse por los medios habitualmente -  
10 usados para los polímeros de suspensión. Los productos -  
se comportan como polímeros de suspensión usuales en cuanto pueden ser recuperados por métodos sencillos de filtración o de centación y, además, las partículas de polímero individuales conservan su identidad en los tratamientos  
15 de recuperación adecuados. Esto contrasta notablemente con la recuperación de material polimérico en los procedimientos usuales de polimerización en emulsión, por agregación o reunión de las partículas de polímero en emulsión. El producto agregado tiende a disgregarse de nuevo en partículas del tamaño correspondiente al polímero de emulsión  
20 cuando se le somete a cizalladura durante los tratamientos usuales de calentamiento y secado.

La presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos, que se refieren a la manufactura de una resina ABS. Las partes indicadas son en peso.  
25

Ejemplo 1 a 6

Se hizo un látex de ABS polimerizando 150 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en presencia de 50 partes (en peso en seco) de un látex de poli-  
30 butadieno. El emulsionante usado en la polimerización fué

387902 3 MAR 1972



la sal potásica de un ácido resínico desproporcionado.

El látex de ABS tenía un contenido de materia sólida de 28,6%. El paso de las condiciones de suspensión y la polimerización subsiguiente se efectuaron con este látex de ABS en recipientes de reacción de 2 litros con agitadores. Como segundo material monomérico se usó una mezcla de estireno y acrilonitrilo; como desestabilizante, ácido acético; y como agente de suspensión, poli(alcohol vinílico). Había 25 partes de monómero por 75 partes de polímero. En todos los casos, el monómero pareció estar completamente absorbido por el polímero al empezar la polimerización en suspensión. La formulación básica fué como sigue

	Látex de ABS (28,6% materia sólida)	699 g
	Agua	431 g
15	Estireno	32,5g
	Acrilonitrilo	17,5g
	Peróxido de lauroilo	0,8g
	Poli(alcohol vinílico(hidrolizado en 88%, de viscosidad media) en solución al 4%	62,5ml
20	Acido acético (10% p/v)	7,3ml

Los monómeros y el peróxido de laurilo se mezclaron antes de usarlos. Se introdujo el látex de ABS en el recipiente de reacción. Se añadió cada solución agitando durante un período de 5 minutos, y se agitó la masa o carga durante 5 minutos tras cada adición. Se calentó luego la carga de 70°C, temperatura a la cual tuvo lugar la polimerización. Se realizó una serie de operaciones, con diferentes ordenes de adición.

30

Ejemplo 1

Las adiciones se hicieron por el orden siguiente:



ácido solución de monómero, agente de suspensión. El producto resultó principalmente en forma de cuentas de un tamaño medio de unos 0,5 mm. El análisis granulométrico en un tamiz vibrante puso de manifiesto que el 99,9% del producto tenía un tamaño de partículas mayor de 0,1 mm.

#### Ejemplo 2

Las adiciones se hicieron por este orden: ácido agente de suspensión y solución monomérica. El producto resultó principalmente en forma de cuentas de un tamaño comprendido entre 0,5 y 1,0 mm, y el 99,9% del producto dió un tamaño de partículas mayor de 0,1 mm.

#### Ejemplo 3

Las adiciones se hicieron por este orden: agente de suspensión, ácido y luego la solución de monómero. La mayor parte del producto resultó en forma de cuentas comprendidos en el intervalo de 0,5 a 1,0 mm. El análisis en el tamiz vibrante puso de manifiesto que el 99,9% del producto tenía un tamaño de partículas mayor de 0,1 mm.

#### Ejemplo 4

Las adiciones se hicieron por el siguiente orden: agente de suspensión, solución monomérica y luego el ácido. El análisis al tamiz vibrante hizo ver que el 99,9% del producto tenía un tamaño de partículas mayor de 0,1 mm, y el 70% era de más de 0,5 mm.

#### Ejemplo 5:

Las adiciones se hicieron por este orden: solución monomérica, ácido y luego el agente de suspensión. El producto resultó principalmente en forma de bolas o grumos gruesos, de los que el 99,9% era mayor de 0,1 mm, y el 99% mayor de 0,5 mm.

# 387902

3



### Ejemplo 6

Las adiciones se hicieron por este orden: monó-  
mero agente de suspensión y luego el ácido. El análisis en  
el tamiz vibrante puso de manifiesto que el 99,9% del -  
producto tenía un tamaño de partículas mayor de 0,1mm, y  
5 el 85% mayor de 0,5 mm.

### Ejemplo 7

Se repitió el ejemplo 4, aumentando la propor-  
ción de polímero a monómero a 90/10. La formulación fué  
la siguiente:

10	Látex de ABS(28,6% de materia sólida)	699 g
	Agua	9l g
	Estireno	11,5g
	Acrilonitrilo	5,5g
15	Peróxido de laureilo	0,27g
	solución de poli(alcohol de vinilo)	54,0ml
	Acido acético (10% p/v)	7,3ml

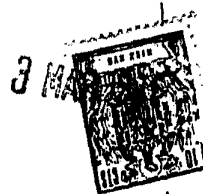
El producto salió principalmente en forma de cuentas dando  
el siguiente análisis granulométrico:

20

25

30

Abertura Micras	% en peso retenido
4760	7,7
1676	4,2
1204	7,7
500	45,8
353	16,1
251	8,9
104	8,9
76	0,6
menor	0



Ejemplo A - comparativo

Se realizó un ejemplo comparativo, con el mismo látex de ABS de los ejemplos 1 a 7 inclusive, excepto, en que se omitieron el monómero y el iniciador. La formulación fué:

Latéx de ABS (28,6% de materia sólida)	699	g
Agua	297	g
La solución de poli(alcohol vinílico)	50	ml
Acido acético (10% p/v)	50	ml

El látex fué diluido y acidificado. Se añadió - luego el agente de suspensión y se calentó la mezcla como en los demás ejemplos.

El látex formó una suspensión que se filtró fácilmente. El producto tenía un tamaño de partículas más - fino, en general, que el de los productos de los ejemplos 1 a 7, y se adhería al tamiz a causa de las cargas electrostáticas, de manera que el análisis no es exacto. Después de pesados los tamices se usó un cepillo para desprender - el material y se siguió, tamizando durante 15 minutos más. Se siguió con el mismo procedimiento durante 90 minutos en total.

Como puede verse por los siguientes análisis - granulométricos, las partículas de polímero se disgregaban incluso en las condiciones de reducido esfuerzo de cizalla- dura de un tamiz vibrante.

387902 3



Polimero retenido (%)

Abertura micras	Tiempo de cribado				
	30 min.	45 min.	60 min.	75 min.	90 min.
4760	1,7	0,9	0,6	0,5	0,5
1676	13,0	9,3	4,8	3,1	2,4
1204	6,0	6,5	5,4	4,3	3,8
500	16,3	18,5	16,6	16,1	15,4
353	14,3	14,4	15,9	13,1	14,6
251	13,8	9,6	11,5	12,2	12,0
104	19,3	18,3	19,3	22,2	21,8
76	11,5	15,9	16,9	19,2	20,0
menor	4,1	6,4	9,0	9,3	9,7

Ejemplo B- comparativo

Se preparó un látex de ABS de igual manera que el utilizado en los ejemplos precedentes. se coaguló el látex con ácido acético, y se calentó haciendo que se aglomerasen las partículas. Los análisis en tamiz vibrante que se dan a continuación, ponen de manifiesto que el producto secado contenía una considerable proporción de "finos". Al cabo de 30 minutos se pesó el tamiz, y luego se cepilló para desprender las partículas que se adherían al tamiz debido a las cargas electrostáticas. El tamizado se prolongó luego durante otros 15 minutos.

387902



Polimero retenido (%)

5	Abertura (micras)	Tiempo de cribado	
		30 min.	45 min.
	4760	0	0
	1676	0	0
10	1204	1,0	0,4
	500	6,5	6,2
	353	7,5	7,0
	251	9,0	8,7
	104	51,9	46,5
15	76	7,6	10,0
	menor	15,7	20,0

20 Está claro que la proporción de "finos" iba creciendo a medida que las partículas se disgregaban en el tamiz vibrante. Estos valores de tamiz, probablemente, son bajos a causa de las cargas electrostáticas.

#### Ejemplo 8

25 Se preparó un látex de polistireno con laurilsulfato de sodio como emulsionante. El procedimiento indicado se llevó a cabo con 90 partes de materia sólida de látex para 10 partes de estireno. La formulación fué la siguiente:

	Látex de poliestireno (22 1,% materia sólida)	1130 g
	Solución de poli(alcohol vinílico) al 4%	69,5ml
	Estireno	28 g
30	Peróxido de benzoílo (70%)	0,4g
	cloruro cálcico(solución de dihidrato al 10%)	20 ml

387902



5 El (poli alcohol vinilico) se incorporó al látex con agi-  
tación durante 5 minutos. A continuación, se añadió du-  
rante 5 minutos el estireno que contenía el peróxido de  
benzoilo, prolongando luego la agitación durante 10 minu-  
tos más. Finalmente, se desestabilizó el sistema añadién-  
dole la solución de cloruro de calcio durante cinco minu-  
tos y agitándola durante 15 minutos más. En esta etapa, el  
monómero de estireno pareció quedar completamente absor-  
bido por el poliestireno. Se calentó, luego la masa a -  
10 85°C durante 3 horas. Se logró una conversión de virtual-  
mente el 100%. El producto se obtuvo principalmente en -  
forma de cuentas, de las cuales alrededor del 97% eran de  
más de 0,1 mm.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada -  
en Gran Bretaña el 6 de Febrero de 1970 bajo el número -  
5 798/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 -REIVINDICACIONES-

25 Los puntos de Invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España por VEINTE años son los siguien-  
tes:

30 1.-Un procedimiento que comprende las etapas de:  
polimerizar, en condiciones de polimerización en emulsión,  
un primer material monomérico distinto del cloruro de vinilo  
que dé lugar a un polímero no formador de película; dejar



que el polímero en emulsión absorba un segundo material monomérico, transformar el sistema de emulsión en un sistema de suspensión; y polimerizar el segundo material monomérico absorbido, en condiciones de polimerización en suspensión.

5

2.-El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de material monomérico no es mayor que la cantidad de material monomérico que puede absorber el polímero en emulsión.

10

3.-El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la proporción de polímero a segundo material monomérico está en el intervalo que va de 70:30 a 92,5:7,5.

15

4.-El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el primer material monomérico da lugar a un copolímero acrilonitrilo/polibutadieno/estireno (resina ABS) y el segundo material monomérico es una mezcla de estireno y acrilonitrilo.

20

5.-El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la mezcla de estireno y acrilonitrilo asciende a alrededor de 10% en peso del copolímero de acrilonitrilo/polibutadieno/estireno en emulsión de la primera etapa.

25

6.-El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el agente emulsionante usado en la polimerización de primera etapa es la sal de un ácido carboxílico que no sea agente emulsionante, y el sistema de emulsión se transforma en sistema de suspensión por adición al mismo de un ácido.

30

7.-Un procedimiento de polimerización de material monómero.

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

387902



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

3 MAR 1971

Madrid,

P.A.

Alberio de Elizaburc  
Por Poder

27.2.71

MJ/.