

F.E. 27-9-75



Int. Cl.²: C08F

420517

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE:SOCIETA' ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

RESIDENCIA:33 Via Grazioli, MILANO, Italia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

.....DE LATEX.....

Prioridad: Patente italiana - n° 32269-A/72 del 30-11-72

anr. -



1

RESUMEN DE LA INVENCION

Un procedimiento para la producción de látex de polímeros de dieno conjugado y de copolímeros de dieno conjugado con compuestos vinílicos por polimerización en emulsión, que consiste en:

5

- (a) una primera fase de polimerización en presencia del monómero como fase distinta del polímero que se está formando,
- (b) una fase intermedia en la que el monómero se agrega en cantidades tales que la conversión del monómero al final de cada adición individual es superior al 45 % y
- (c) una fase final en la que la reacción se prosigue hasta completarla.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

15

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización en emulsión de dienos conjugados, especialmente de butadieno.

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

20

En la polimerización en emulsión de los dienos conjugados, se forma un sistema heterogéneo que contiene los aditivos, como el activante, el regulador y otros compuestos, a partir de la fase acuosa que contiene el emulgente y la fase hidrocarbonada monomérica: véase Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. 9, (1957), págs. 325-339.

25

Uno de los mayores inconvenientes en la producción de látex por polimerización en emulsión de los dienos es la formación de gel durante la polimerización. En el caso del butadieno esto ocurre a conversiones del 10 al 80 % y es especialmente pronunciado del 25 al 60 %. La formación de gel va asociada a un marcado aumento de la viscosidad en el medio

30



1 de reacción, que presenta un gran impedimento a la agitación. Además, se forman capas laminares de espesor creciente y pequeña movilidad sobre las paredes internas del reactor; esto va asociado a una reducción del coeficiente de intercambio

5 térmico en el reactor. Bajo estas condiciones, la emulsión deja de ser homogénea y surgen dificultades en el control de la temperatura de reacción y del curso de la misma. Además, los látex obtenidos presentan desviaciones pronunciadas en su tamaño de partícula. En los casos menos críticos, estos

10 fenómenos pueden ser eliminados por lo menos parcialmente mediante el uso de agitadores de ancla o agitadores rascadores, que permiten renovar la capa viscosa en las proximidades de las paredes del reactor y con ello mejorar el intercambio de calor del reactor. Sin embargo, estas medidas no han tenido

15 éxito en la producción de látex con elevado contenido de sólidos. Otro método que se utiliza para impedir la formación de gel en el sistema reaccionante consiste en agregar cantidades considerables de agua a intervalos regulares durante la polimerización, para conseguir una dilución sustancial de

20 la fase espesada. Sin embargo, esta medida no es especialmente ventajosa ya que la acción del agua se ejerce solo intermitentemente y la capacidad de agitación no es mejorada apreciablemente. Además, el producto obtenido presenta un contenido bajo de sólidos y su diámetro de partícula promedio en

25 número es generalmente inferior a 1800 \AA^0 . En cualquier caso es inferior a 2000 \AA^0 .

Otro procedimiento consiste en añadir, durante la polimerización, compuestos ionizables cuya acción produce una aglomeración por lo menos parcial de las partículas, con el

30 resultado de que disminuye el área superficial que ha de ser



1 protegida y por lo tanto la viscosidad del sistema. Sin em-
bargo, este procedimiento tampoco tiene mucha aplicación de-
bido a la baja reproducibilidad de las condiciones de traba-
jo, al elevado contenido de cenizas del producto final y a
5 la pronunciada formación de conglomerados.

Finalmente, otro método hace uso de la aglomeración
mecánica. Sin embargo, este método también presenta inconve-
nientes, en especial debido a que es difícil adherirse con
exactitud a las condiciones de operación y a que se forman
10 partículas con una amplia distribución de tamaños.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Un objeto de la invención es proporcionar un pro-
cedimiento para la homopolimerización de dienos conjugados o
para la copolimerización de dienos conjugados con compuestos
15 vinílicos en emulsión, en el cual se evitan la formación de
gel y los inconvenientes antes descritos. Este procedimiento
puede ser llevado a cabo empleando el equipo agitador conven-
cional económico.

Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la
20 preparación de látex de polibutadieno con un elevado conteni-
do de sólidos.

El procedimiento de la invención consiste esencial-
mente en añadir cantidades predeterminadas del monómero junto
con un regulador de cadena y un emulgente, en una cierta se-
25 cuencia, al medio de reacción acuoso que contiene el catali-
zador de polimerización y un agente dispersante.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedi-
miento para la producción de látex de polímeros de dienos con
30 jugados y copolímeros de dienos conjugados con compuestos vi-
nílicos, que presentan viscosidades bajas, grandes contenidos



1 de sólidos y unos tamaños de partículas grandes y uniformes
y en el que no se produce formación de gel, por polimeriza-
ción en emulsión, en el cual los monómeros se agregan junto
5 con un regulador de cadena y un emulgente al medio de reac-
ción acuoso que contiene un catalizador de polimerización y
un agente dispersante, procedimiento caracterizado por:

- (a) realizar una fase de polimerización inicial en presencia
del monómero como fase separada del polímero que está
siendo formado,
- 10 (b) realizar una fase intermedia en la que el monómero se
agrega en cantidades tales que el grado de conversión del
monómero al final de cada adición individual es superior
al 45 % aproximadamente y
- (c) realizar una fase final en la que se completa la reacción.

15 Es importante que la primera fase se complete antes
de que se inicie la formación de gel. También es importante
que las adiciones en la fase intermedia se realicen mientras
la relación de monómero a polímero en el medio de reacción
es inferior a 0,65:1 aproximadamente pero no inferior a 0,25:1
20 aproximadamente. Además, estas adiciones deben realizarse has-
ta que la concentración de polímero en el medio de reacción
llegue a ser alrededor del 50 % en peso pero no pase de alrede-
dor del 60 % en peso. Cuando la concentración de polímero al-
canza este valor en el medio de reacción, se prosigue la po-
25 limerización sin añadir más monómero hasta que la conversión
del monómero introducido alcanza un valor del 75 al 95 % apro-
ximadamente. El monómero que no ha reaccionado se separa des-
pués y se recupera.

30 El procedimiento de la invención puede ser aplicado,
por ejemplo, a los siguientes dienos: butadieno, isopreno,



420517

1 cloropreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno,
1-cianobutadieno, 2-metoxibutadieno, 3-butil-1,3-octadieno.
Estos monómeros son adecuados para la producción de homopo-
límicos o de copolímeros con monómeros vinílicos. El procedi-
5 miento de la invención se utiliza preferiblemente para la po-
limerización en emulsión del butadieno. El procedimiento es
especialmente adecuado a la producción de látex de polibuta-
dieno con un contenido de sólidos de alrededor del 40 % en pe-
so como mínimo, especialmente de alrededor del 50 % en peso
10 como mínimo. Con contenidos de sólidos del 50 % en peso apro-
ximadamente, como mínimo, estos látex tienen unas viscosidades
de unos 60 cp como máximo, medidas por el método Brookfield
a 20°C y 30 rpm y unos diámetros de partícula promedios en
número de alrededor de 1800 Å como mínimo y preferiblemente
15 entre unos 2000 y 2500 Å. Estos látex son especialmente adecua-
dos para injertar con estireno y acrilonitrilo, con lo que se
obtienen unas resinas de gran calidad de acrilonitrilo-butadie-
no-estireno (resinas ABS) con una gran resistencia a los di-
solventes y buenas propiedades mecánicas y estéticas.

20 En la producción de polibutadieno por el procedimien-
to de esta invención, se obtienen resultados especialmente
ventajosos si la conversión parcial del monómero agregado al
medio de reacción en la fase intermedia es superior a alrede-
dor del 48 % y si la fase final de la polimerización se lleva
25 a cabo hasta que la conversión total del butadieno introducido
es alrededor del 85 al 95 %.

Los látex de polibutadieno obtenidos, además de su
elevado contenido de sólidos del orden del 50 % como mínimo y
de unas viscosidades de unos 60 cp como máximo, medidas por el
30 método Brookfield a 20°C y 30 rpm, presentan unos tamaños de

7
420517



1 partícula grandes y muy uniformes. El diámetro de partícula se determina por microscopía electrónica.

5 Los agentes tensoactivos convencionales utilizados en la polimerización en emulsión pueden ser utilizados como emulgentes y agentes dispersantes en el procedimiento de esta invención. Se obtienen resultados especialmente ventajosos mediante el uso de alquilsulfonatos de sodio y potasio, sales sódicas de productos de condensación de formaldehído con ácidos naftalensulfónicos, sales de sodio y potasio de ácidos resínicos, laurilsulfato sódico, alquilarilsulfonatos de sodio, sales sódicas de ésteres polietileno xifosfónicos y sales sódicas y potásicas de ácidos grasos.

10 Las condiciones de operación dependen del monómero usado. En el caso del butadieno, por ejemplo, se opera a temperaturas de unos 0 a 100°C, preferiblemente alrededor de 40 a 80°C. El pH se mantiene alrededor de 7,5 a 12 y preferiblemente alrededor de 9 a 11 mediante la adición al medio de reacción de compuestos con reacción alcalina. La presión corresponde prácticamente a la presión de vapor del butadieno bajo las condiciones usadas.

15 Como catalizadores y reguladores de cadena pueden utilizarse todos los productos comúnmente empleados para estos fines en la polimerización en emulsión de los dienos. Son ejemplos de catalizadores el persulfato de potasio, sodio o amonio, las mezclas que contienen persulfato potásico, sulfito sódico hidrógeno y sulfato ferroso o mezclas que contienen persulfato potásico, sulfito sódico hidrógeno, sulfato ferroso, peróxido de hidrógeno y dextrosa.

20
25
30 Se obtienen resultados satisfactorios empleando mercaptanos terciarios alifáticos de 12 a 18 átomos de carbono

420517



1 como reguladores de cadena.

La producción de polibutadieno por métodos convencionales está descrita en los Ejemplos comparativos 1 a 4.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

5 Se utiliza un autoclave con una capacidad de 37 litros, provisto de un agitador de turbina con una velocidad de agitación de 240 rpm, una doble pared con una superficie de 0,5 m² y un dispositivo para medir la temperatura en la masa de reacción y en la doble pared. Este autoclave se carga inicialmente, con agitación, con 0,3 partes en peso de
10 terc-dodecilmercaptano, 73 partes en peso de agua, 4 partes en peso de alquilsulfonato sódico, 1 parte en peso de Daxad 15 (agente dispersante; fabricante: Grace), 0,5 partes en peso de pirofosfato sódico y 0,20 partes en peso de metabisulfito sódico. El autoclave se purga tres veces con una corriente de nitrógeno y después se añaden con agitación 0,25 partes en peso de amoniaco y 100 partes en peso de butadieno. Después la temperatura de la mezcla de reacción se lleva a 45°C. Entonces se añaden 0,30 partes en peso de persulfato amónico. Para una conversión del 25 % se produce un cambio
15 repentino de la diferencia de temperatura entre la mezcla de reacción y la doble pared del reactor (el valor máximo de ΔT es 35°C). Este fenómeno persiste hasta una conversión del 60 % y después desciende gradualmente. Durante el transcurso de la polimerización, la temperatura de la mezcla de reacción se lleva a 65°C. Aquí surgen ciertas dificultades, tales como
20 formación de conglomerados, problemas con el control de la temperatura de la mezcla de reacción y un marcado aumento en el consumo de energía del motor del agitador durante la fase de polimerización intermedia. El tiempo de reacción total es
25
30

420517



1 de 85 horas y la conversión final es del 92 %.

El producto obtenido tiene las siguientes propiedades:

5 contenido de sólidos, 57,2 %; pH, 10,1; tensión superficial, 49,9 dinas/cm; contenido de gel (determinado después de poner la muestra en contacto con tolueno a la temperatura ambiente durante 24 horas), 67,6 %; viscosidad Mooney (determinada de acuerdo con el método ASTM 1417/10), 99 ML 1+4 (100°C); viscosidad determinada por el método de Brookfield sobre el látex con 50 % de sólidos a 20°C y 300 rpm: 120 cp; diámetro de partícula promedio en número, 1600 Å; diámetro de partícula promedio en peso, 2500 Å (por lo tanto, existe una gran dispersión en el tamaño de partícula). Los diámetros de partícula se determinan por microscopía electrónica.

15 Puede detectarse una considerable cantidad de conglomerados. En el ensayo de tamices, esta cantidad es del 1 % (determinación del porcentaje de residuo después de filtrar a través de un tamiz con 1000 mallas/cm²).

20 El látex obtenido es después injertado en emulsión con estireno y acrilonitrilo bajo condiciones tales que se obtiene una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno con la siguiente composición: butadieno, 23 %; acrilonitrilo, 20 % y estireno, 57 %. Esta resina ABS tiene las siguientes propiedades:

25	Resistencia a los impactos Izod	11 kg.cm/cm
	Indice de fluidez	0,20 g/10 min.
	Pérdida de peso en n-heptano (resistencia a los disolventes alifáticos)	15 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

30 Un autoclave como el descrito en el Ejemplo comparativo 1 se carga con 0,3 partes en peso de terc-dodecilmer-

420517



1 captano, 75 partes en peso de agua, 2,5 partes en peso de
resinato sódico, 0,9 partes en peso de oleato potásico y 0,17
partes en peso de hidróxido sódico. El autoclave se purga
5 tres veces con una corriente de nitrógeno y se añaden con agi-
tación 100 partes en peso de butadieno. Después la temperatu-
ra de la mezcla de reacción se lleva a 55°C y luego se añaden
0,35 partes en peso de persulfato potásico. Se produce
un repentino aumento de la diferencia de temperaturas entre
10 la mezcla de reacción y la doble pared del autoclave después
de haber alcanzado una conversión del 30 % (el valor máximo
de ΔT es 43°C). Este fenómeno persiste hasta una conversión
del 57 %, volviéndose luego más débil. Aquí aparecen algunos
15 problemas. Por ejemplo, se produce una pronunciada formación
de conglomerados y es difícil seguir el curso de la reacción,
siendo debido esto a la falta de homogeneidad de la mezcla de
reacción. Debido a esta falta de homogeneidad, las muestras
tomadas en el curso de la reacción no son realmente represen-
tativas. El tiempo de reacción total es de 45 horas y la con-
versión final es del 89 %.

20 El producto obtenido tiene las siguientes propiedades:
contenido de sólidos, 55,4 %; pH, 11,9; tensión superficial,
48,5 dinas/cm; contenido de gel, 74 %; viscosidad Mooney,
118 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield (medida sobre un
25 látex con 50 % de sólidos a 20°C y 30 rpm), 300 cp; diámetro
de partícula promedio en número, 1300 Å; diámetro de partícu-
la promedio en peso, 2000 Å (esto significa una amplia disper-
sión del tamaño de partículas en el producto de polimeriza-
ción).

30 En la emulsión puede detectarse una cantidad consi-
derable de conglomerados. La determinación de esta cantidad

420517



1 con un tamiz de 1000 mallas/cm² da un valor del 5 % en peso.

El látex obtenido es injertado después en emulsión con estireno y acrilonitrilo de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 para obtener una resina ABS con las siguientes propiedades:

Resistencia a los impactos Izod	12 kg.cm/cm
Indice de fluidez	0,22 g/10 min.
Pérdida de peso en n-octano (resistencia a los disolventes alifáticos)	13 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

10 Se sigue el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, pero se utiliza un agitador de ancla en lugar del agitador de turbina. Aunque esta medida conduce a una reducción en la formación de gel en el látex para un grado de conversión del 40 %, no la evita por completo. La diferencia de temperaturas entre la mezcla de reacción y la doble pared es de 20°C. Surgen las mismas dificultades que en el Ejemplo comparativo 1, especialmente con respecto a la formación de conglomerados. El tiempo de polimerización total es de 84 horas y el grado de conversión final es del 93 %.

15 El producto obtenido tiene las siguientes propiedades: contenido de sólidos, 57,8 %; pH, 10,2; tensión superficial, 55 dinas/cm; contenido de gel, 72 %; viscosidad Mooney, 96 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 132 cp; diámetro de partícula promedio en número, 1500 Å; diámetro de partícula promedio en peso, 2600 Å (esto significa una amplia dispersión del tamaño de partículas en el polímero).

25 También se observa una formación considerable de conglomerados. El valor es del 0,6 % en peso (1000 mallas/cm²).

30 El látex obtenido es injertado después en emulsión

420517



1 con estireno y acrilonitrilo de acuerdo con el Ejemplo compa-
rativo 1 para obtener una resina ABS con las siguientes pro-
piedades:

	Resistencia a los impactos Izod	13 kg.cm/cm
5	Indice de fluidez	0,22 g/10 min.
	Pérdida de peso en n-heptano	14 %

EJEMPLO COMPARATIVO 4

10 Se repite el Ejemplo comparativo 2 con un autoclave
provisto de un agitador de ancla. La adición de resinato só-
dico se divide como sigue: 40 % al principio y el resto en
6 porciones iguales a unas conversiones del butadieno del
20, 30, 40, 50, 60 y 70 %. Mediante este procedimiento no se
evita la formación de gel en el látex a una conversión del
15 30 %. La diferencia de temperaturas entre la mezcla de reac-
ción y la doble pared es de 20°C. Las dificultades descritas
en el Ejemplo comparativo 2 se presentan en el mismo grado.
En especial se observa una pronunciada formación de conglome-
rados. El tiempo de polimerización total es de 45 horas y la
conversión final es del 90 %.

20 Se obtiene un producto con las siguientes propieda-
des: contenido de sólidos, 55,7 %; pH, 10,3; tensión superfi-
cial, 57 dinas/cm; contenido de gel, 72 %; viscosidad Mooney,
100 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 280 cp; diámetro
de partícula promedio en número, 1200 Å; diámetro de partí-
25 cula promedio en peso, 2200 Å (esto indica una pronunciada
dispersión del tamaño de partículas en el producto de poli-
merización).

30 También se encuentra una formación considerable de
conglomerados. El valor es del 4,5 % en peso (1000 mallas/cm²).

El látex obtenido es después injertado con estireno

13
420517



1 y acrilonitrilo en emulsión como se describe en el Ejemplo 1
para formar una resina ABS con las siguientes propiedades:
Resistencia a los impactos Izod 12 kg.cm/cm
Indice de fluidez 0,25 g/10 min.
5 Pérdida de peso en n-heptano 13,5 %

Esta invención es ilustrada además mediante los
siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1

10 Un autoclave correspondiente al descrito en el
Ejemplo comparativo 1, se carga, con agitación, con 0,07 par-
tes en peso de terc-dodecilmercaptano, 63,4 partes en peso de
agua, 1,3 partes en peso de alquilsulfonato sódico, 1 parte
en peso de Daxad 15 (agente dispersante; fabricante Grace),
15 0,83 partes en peso de pirofosfato sódico y 0,10 partes en
peso de metabisulfito sódico. El autoclave se purga tres ve-
ces con una corriente de nitrógeno y se añaden con agitación
0,25 partes en peso de amoniaco y 25 partes en peso de buta-
dieno. Después la mezcla de reacción se calienta a 50°C y lue-
go se añaden 0,30 partes en peso de persulfato amónico. Esta
20 es la primera fase de polimerización, que se realiza en pre-
sencia de butadieno como fase separada del polímero que está
siendo formado.

25 Cuando la conversión parcial llega al 36 % apro-
ximadamente, se añaden otras 10 partes en peso de butadieno,
una solución de 0,30 partes en peso de alquilsulfonato sódico
en 0,90 partes en peso de agua y 0,05 partes en peso de terc-
dodecilmercaptano. La conversión parcial aumenta hasta 66 %, lo que corresponde a una concentración de polibutadieno del
30 26 % en la mezcla de reacción. La fase intermedia se inicia
en este momento por adición de 10 partes en peso de butadieno,

420517



1 0,05 partes en peso de terc-dodecilmercaptano y 0,30 partes en
peso de alquilsulfonato sódico en 1,20 partes en peso de agua.
Se realizan nuevas adiciones correspondientes a las columnas
4, 5, 6 y 7 de la Tabla I, cuando la relación de butadieno a
5 polibutadieno es de 0,55:1, 0,54:1, 0,54:1 y 0,55:1. De esta
manera, la conversión del butadieno presente pasa del 48 %
al final de cada adición. La adición de butadieno se interrum
pe cuando la concentración de polibutadieno es del 36,5 %.
Después se prosigue la reacción del butadieno hasta una con-
10 versión del 90 %. Las fases y adiciones individuales se rea-
lizan prácticamente todas de acuerdo con la descripción gene-
ral anterior.

15 Durante la polimerización, que dura 70 horas, la
temperatura se lleva gradualmente a 65°C. La presión corres-
ponde a la presión de vapor del butadieno bajo las condicio-
nes empleadas. No se produce formación de gel. La diferencia
máxima de temperaturas entre la mezcla de reacción y la do-
ble pared del reactor es de 2°C. La polimerización es fácil
de controlar. No se observa formación de conglomerados.

20 Las adiciones individuales están indicadas en la
Tabla I. Cada columna de la tabla representa una adición.
Las dos primeras columnas se refieren a la primera fase de
polimerización.

25 El producto obtenido tiene las siguientes propie-
dades: contenido de sólidos, 57,3 %; pH, 9,9; tensión super-
ficial, 40,5 dinas/cm; contenido de gel, 78 %; viscosidad
Mooney, 116 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 40 cp;
diámetro de partícula promedio en número 2300 Å; diámetro de
partícula promedio en peso, 2400 Å.

30 La formación de conglomerados encontrada en el en-

420517 13



1 sayo de tamices es del 0,005 % (1000 mallas/cm²).

El látex obtenido se injerta después con estireno y acrilonitrilo en emulsión como se describe en el Ejemplo comparativo 1 para formar una resina ABS con la misma composición que la de dicho Ejemplo comparativo.

5 El producto obtenido tiene las siguientes propiedades:

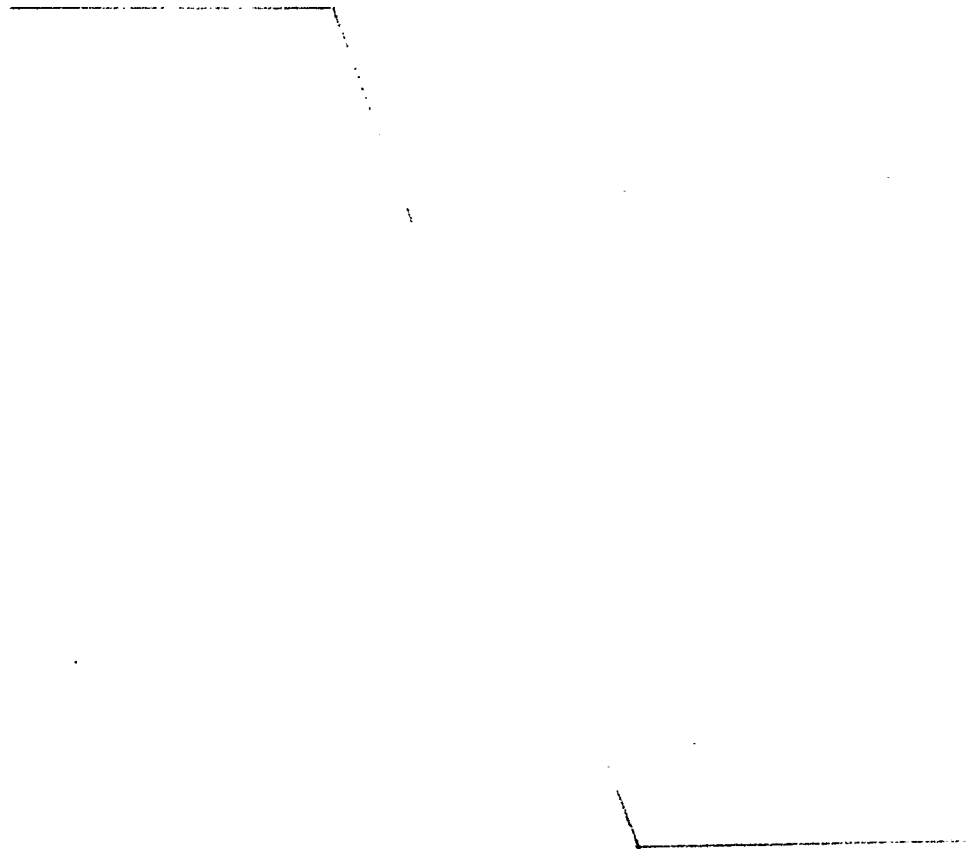
Resistencia a los impactos Izod	20 kg.cm/cm
Indice de fluidez	0,26 g/10 min.
10 Pérdida de peso en n-heptano	3 %

15

20

25

30



420517

420517

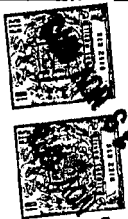


TABLA I

	Adiciones							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Butadieno	25,00	10,00	10,00	15,00	20,00	10,00	10,00	-
Terc-dodecilmercaptano	0,07	0,05	0,05	0,07	0,06	-	-	-
Alcuilsulfonato sódico	1,30	0,30	0,30	0,50	0,50	-	-	1,00
Agente dispersante (Daxad 15)	1,00	-	-	-	-	-	-	-
NH ₃	0,25	-	-	-	-	-	-	-
Pirofosfato sódico	0,83	-	-	-	-	-	-	-
Metabisulfito sódico	0,10	-	-	-	-	-	-	-
Persulfato amónico	0,30	-	-	-	-	-	-	-
Agua	63,40	0,90	1,20	1,50	1,50	-	-	3,00
Conversión parcial de butadieno al final de cada adición (conversión inicial)	0	26	51	48	49	58	58	-
Conversión parcial de butadieno al principio de la siguiente adición (conversión final)	36	66	64	65	65	64	90	-
Conversión total	0	9	23	29	29	52	58	90

1

5

10

15

20

25

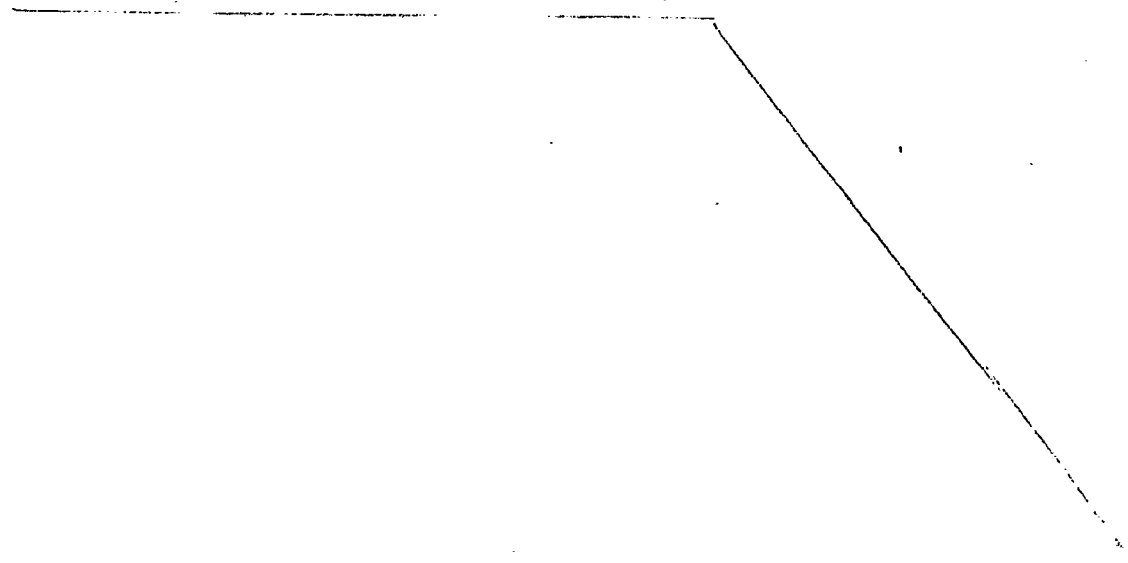
30

420517

TABLA I

1
5
10
15
20
25
30

Reactivos (% en peso)		1	2
	Butadieno	25,00	10,00
	Terc-dodecilmercaptano	0,07	0,05
	Alquilsulfonato sódico	1,30	0,30
	Agente dispersante (Daxad 15)	1,00	-
	NH ₃	0,25	-
	Pirofosfato sódico	0,83	-
	Metabisulfito sódico	0,10	-
	Persulfato amónico	0,30	-
	Agua	63,40	0,90
	Conversión parcial de butadieno al final de cada adición (conversión inicial)	0	26
	Conversión parcial de butadieno al principio de la siguiente adición (conversión final)	36	66
	Conversión total	0	9



420517



TABLA I

Adiciones

	1	2	3	4	5	6	7	8
	25,00	10,00	10,00	15,00	20,00	10,00	10,00	-
	0,07	0,05	0,05	0,07	0,06	-	-	-
	1,30	0,30	0,30	0,50	0,50	-	-	1,00
	1,00	-	-	-	-	-	-	-
	0,25	-	-	-	-	-	-	-
	0,83	-	-	-	-	-	-	-
	0,10	-	-	-	-	-	-	-
	0,30	-	-	-	-	-	-	-
	63,40	0,90	1,20	1,50	1,50	-	-	3,00
de cada	0	26	51	48	49	58	58	-
ipio de al)	36	66	64	65	65	64	90	-
	0	9	23	29	29	52	58	90



420517

EJEMPLO 2

1 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 pe-
ro la adición 8 de alquilsulfonato sódico mostrado en la Ta-
bla I se reduce a 0,5 partes en peso disueltas en 1,5 partes
5 en peso de agua. El catalizador se agrega a 53°C y la mezcla
de reacción se lleva a 65°C solamente durante los últimos 20
minutos de la polimerización. El tiempo de reacción es de 60
horas y la conversión final es del 94 %. De nuevo otra vez
no se forma gel. La diferencia máxima de temperaturas entre
10 la mezcla de reacción y la doble pared del autoclave es de
nuevo 2°C. No se detecta formación de conglomerados.

El producto obtenido tiene la siguientes pro-
piedades: contenido de sólidos, 58,7 %; pH, 10,1; tensión
15 superficial, 55,0 dinas/cm; contenido de gel, 83 %; viscosi-
dad Mooney, 96 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 48 cp;
diámetro de partícula promedio en número, 2100 Å; diámetro
de partícula promedio en peso, 2200 Å; cantidad de conglomerados,
0,0003 % (1000 mallas/cm²).

El látex obtenido se injerta después con esti-
20 reno y acrilonitrilo en emulsión como se describe en el Ejem-
plo comparativo 1, para formar una resina ABS con las siguien-
tes propiedades:

Resistencia a los impactos Izod	15,8 kg .cm/cm
Indice de fluidez	0,25 g/10 min.
25 Pérdida de peso en n-heptano	3,5 %

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 pe-
ro la velocidad de agitación se reduce en un 10 % en compara-
ción con la de los ejemplos anteriores. La polimerización
30 transcurre algo más lentamente. El tiempo de polimerización



1 es de 80 horas y la conversión final del 88 %. Tampoco aquí se observa formación de gel. La diferencia máxima de temperaturas entre la mezcla de reacción y la doble pared del autoclave es de 1,5°C.

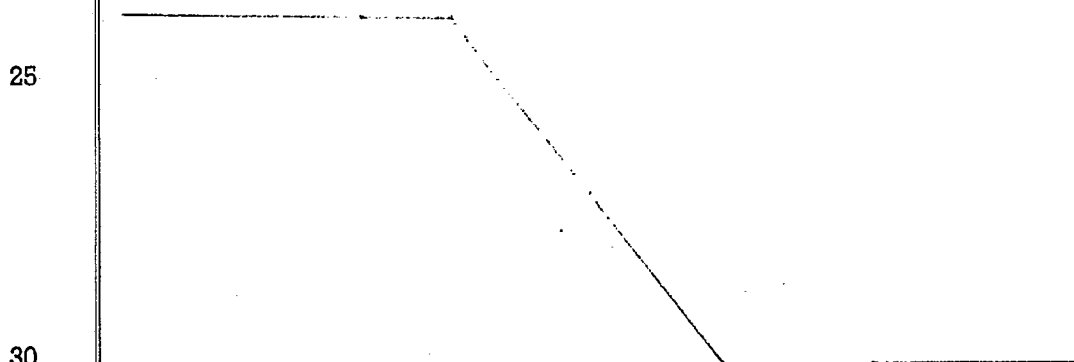
5 El producto obtenido tiene las siguientes propiedades: contenido de sólidos, 57,3; pH, 10; tensión superficial, 37 dinas/cm; contenido de gel, 75 %; viscosidad Mooney, 89 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 44 cp; diámetro de partícula promedio en número, 2400 Å; diámetro de partícula promedio en peso, 2500 Å; cantidad de conglomerados, 0,005 % (1000 mallas/cm²).

10 El látex obtenido es después injertado con estireno y acrilonitrilo en emulsión como se describe en el Ejemplo comparativo 1 para formar una resina ABS con las siguientes propiedades:

Resistencia a los impactos Izod	18,2 kg.cm/cm
Indice de fluidez	0,22 g/10 min.
Pérdida de peso en n-heptano	4 %

EJEMPLO 4

20 Este ejemplo se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los componentes, cantidades y conversiones están indicados en la Tabla II.



420517

420517



TABLA II

	1	Adiciones							8
		2	3	4	5	6	7		
Reactivos (% en peso)	25,00	10,00	10,00	15,00	20,00	10,00	10,00	10,00	-
Butadieno	0,07	0,05	0,05	0,07	0,06	-	-	-	-
Terc-dodecilmercaptano	1,20	0,20	0,30	0,50	0,50	-	-	-	0,50
Resinato potásico	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-
KOH	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-
Persulfato potásico	63,00	1,00	1,50	2,50	2,50	-	-	-	2,50
Agua	0	26	49	50	50	57	58	58	-
Conversión parcial de butadieno al final de cada adición (conversión inicial)	36	63	67	66	65	64	90	90	-
Conversión parcial de butadieno al principio de la siguiente adición (conversión final)	0	9	22	30	40	52	58	58	90
Conversión total									

1

5

10

15

20

25

30

17

420517

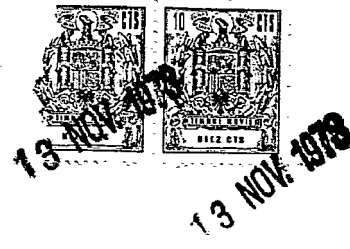


TABLA II

Adiciones

	1	2	3	4	5	6	7	8
	25,00	10,00	10,00	15,00	20,00	10,00	10,00	-
	0,07	0,05	0,05	0,07	0,06	-	-	-
	1,20	0,20	0,30	0,50	0,50	-	-	0,50
	0,17	-	-	-	-	-	-	-
	0,30	-	-	-	-	-	-	-
	63,00	1,00	1,50	2,50	2,50	-	-	2,50
de cada	0	26	49	50	50	57	58	-
ipio de al)	36	63	67	66	65	64	90	-
	0	9	22	30	40	52	58	90



420517

1

La temperatura inicial de la polimerización es 55°C. Después la temperatura se aumenta gradualmente hasta 70°C. El tiempo de reacción es de 55 horas y la conversión final del 90 %. Tampoco ahora se forma gel. La diferencia máxima de temperaturas entre la mezcla de reacción y la doble pared del autoclave es de 2°C. No se forman conglomerados. El curso de la polimerización se controla fácilmente.

5

10

El producto obtenido tiene las siguientes propiedades: contenido de sólidos, 56,2 %; pH, 10,6; tensión superficial, 50 dinas/cm; contenido de gel, 80 %; viscosidad Mooney, 98 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 44 cp; diámetro de partícula promedio en número, 2100 Å; diámetro de partícula promedio en peso, 2200 Å.

15

La cantidad de conglomerados en el látex se ha reducido considerablemente en relación con los Ejemplos comparativos 2 y 4. El valor encontrado al medir de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 es de 0,020 % en peso.

20

El látex obtenido es después injertado en emulsión con estireno y acrilonitrilo como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1 para formar una resina ABS con las siguientes propiedades:

25

Resistencia a los impactos Izod	21 kg.cm/cm
Indice de fluidez	0,25 g/10 min.
Pérdida de peso en n-heptano	4 %

EJEMPLO 5

30

Se realiza un experimento de polimerización en un autoclave comercial con una capacidad de 16,9 m³ y una superficie cambiadora de calor de 23,2 m². El procedimiento de carga y las condiciones de operación son las del Ejemplo 2. Durante la reacción, la mezcla se calienta gradualmente hasta

21
420517



1 65°C y después se sigue el mismo procedimiento que en el Ejem
plo 2. El tiempo de reacción es de 60 horas y la conversión
es del 92 %. Tampoco aquí se observa formación de gel. La di
5 ferencia máxima de temperaturas entre la mezcla de reacción
y la doble pared del autoclave es del 8,5 %, con una conver
sión total entre 55 y 65 %. No se forman conglomerados.

El producto obtenido tiene las siguientes propie
dades: contenido de sólidos, 58,2 %; pH, 9,9; tensión super
ficial, 48 dinas/cm; contenido de gel, 86 %; viscosidad Moo
10 ney, 99 ML 1+4 (100°C); viscosidad Brookfield, 45 cp; diáme
tro de partícula promedio en número, 2050 Å; diámetro de par
tícula promedio en peso, 2200 Å; cantidad de conglomerados,
0,0002 % (1000 mallas/cm²).

El látex obtenido se injerta como se describe en
15 el Ejemplo comparativo 1 para formar una resina ABS con las
siguientes propiedades:

Resistencia a los impactos Izod	20 kg.cm/cm
Indice de fluidez	0,25 g/10 min.
Pérdida de peso en n-heptano	3 %

20 En resumen, la Patente de Invención que se soli
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la producción de látex
de polímeros de dieno conjugado y copolímeros de dieno conju
gado con compuestos vinílicos, con baja viscosidad, alto con
tenido de sólidos y tamaños de partícula grandes y uniformes
y que no presentan formación de gel, por polimerización en
emulsión en la que los monómeros se añaden junto con un regu
lador de cadena y un emulgente al medio de reacción acuoso
que contiene un catalizador de polimerización y un agente dis
30

420517



1

persante, cuyo procedimiento se caracteriza por:

5

(a) realizar una primera fase de polimerización en presencia del monómero como fase distinta del polímero que está formándose;

10

(b) realizar una fase intermedia en la que el monómero se agrega en cantidades tales que la conversión del monómero al final de cada adición individual es superior al 45 % y

(c) realizar una fase final en la que se completa la reacción.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque las adiciones del monómero en la fase intermedia se realizan cuando la relación de monómero a polímero es inferior a 0,65:1 aproximadamente pero no inferior a 0,25:1 aproximadamente, siendo la concentración de polímero en el medio de reacción alrededor del 50 % en peso pero no superior a alrededor del 60 % en peso.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la fase final de la polimerización se prosigue hasta una conversión del 75 al 95 % aproximadamente.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por utilizar butadieno como monómero, mantener la conversión parcial del butadieno empleado en la mezcla de reacción en la fase intermedia por encima del 48 % y continuar la fase final de la polimerización hasta una conversión total del butadieno introducido del 85 al 95 % aproximadamente.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de polimerización se ajusta entre 0 y 100°C y se utiliza un pH de 7,5 a 12 aproximadamente.

420517



1

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LATEX.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitrés páginas mecanografiadas.

Madrid, 13 de noviembre de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P. D.

10

15

20

25

30