

428098



PATENTE DE INVENCIÓN

=====

R 2119.

CO8C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN LATEX DE POLIMEROS
CAUCHUTOSOS DE PARTICULAS GRUESAS.

=====

Solicitante: RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25, Quai
Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de látices de polímeros cauchutosos de gruesas partículas, particularmente aptos para la preparación de polímeros injertados.

5

Los látices de polímeros cauchutosos son generalmente

**POOR
QUALITY**

428098

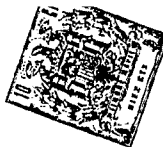


5 preparados por homo- o copolimerización en emulsión acuosa de monómeros, tal como butadieno, y contienen partículas cuyo tamaño está comprendido entre 0,02 y 0,1 micrones. Sin embargo, para algunas aplicaciones, son necesarios los látices de tamaño de partículas más elevado. Por tanto se ha propuesto aglomerar las partículas en el seno del látex, tras la polimerización, ya sea por procedimientos físicos o bien por procedimientos químicos. Pero esta aglomeración se realiza de manera anárquica, hay formación de coagulados en el látex y la distribución granulométrica de las partículas obtenidas es muy amplia; además, si el polímero está demasiado reticulado, la aglomeración es pequeña y las partículas formadas se presentan en forma de racimos, que se desaglomeran fácilmente.

10
15 Igualmente se ha propuesto formar partículas aglomeradas introduciendo un agente aglomerante en el medio reaccional antes de la polimerización. Pero la presencia del agente aglomerante retarda la reacción y favorece la coagulación parcial del látex.

20 El procedimiento, objeto de la invención, evita estos inconvenientes y permite preparar, con ciclos de polimerización cortos y sin formación de coagulados, látices que contienen una proporción variable de partículas aglomeradas, cuya repartición granulométrica puede ser estrecha y controlada. Además, el procedimiento permite obtener látices aglomerados cuyos polímeros presentan un grado de reticulación que se puede hacer variar según las aplicaciones consideradas.

25
30 El procedimiento consiste en realizar la polimerización de una diolefina alifática conjugada que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, sola o en mezcla con al menos otro



monómero copolimerizable, en emulsión acuosa, en presencia de un agente aglomerante, caracterizado porque el agente aglomerante representado por un polialquilenglicol es introducido durante la polimerización cuando al menos está formado el 40 % en peso de polímero o de copolímero poco reticulado .

Como diolefina, se puede citar butadieno, isopreno, cloropreno, dimetilbutadieno.

En el caso de copolimerización, la diolefina representa al menos el 20 % y preferentemente al menos el 50 % de la mezcla a polimerizar.

El comonómero se elige entre los monómeros que, con la diolefina, dan copolímeros cuya temperatura de transición vítrea es inferior a 0°C. Entre estos monómeros se puede citar los compuestos vinilaromáticos tales como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, los nitrilos acrílico y metacrílico, los acrilatos de alquilo cuyo grupo alquilo posee de 1 a 10 átomos de carbono.

Además de estos monómeros, se puede poner en práctica un segundo comonómero elegido entre los ácidos carboxílicos de insaturación olefínica y sus derivados entre los que se puede citar los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, maleico, fumárico. Las cantidades de este segundo comonómero están comprendidas entre 0,2 y 5 % en peso con respecto a la mezcla a polimerizar.

La polimerización en emulsión es realizada según las técnicas clásicas en presencia de un agente emulsionante o de un iniciador con una concentración en monómero o mezcla de monómeros en el medio reaccional comprendida entre 20 y 70 %.

En tanto, como agente emulsionante, se pone en prác-



5 tica los agentes aniónicos clásicos, representados en particular por las sales de ácidos grasos; los alquilsulfatos, alquil sulfonatos, arilsulfatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfatos, alquilarilsulfonatos, sulfosucinatos, alquilfosfatos de metales alcalinos; las sales de ácido abiético hidrogenadas o no. Se emplean a razón de 0,01 a 5 % en peso con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.

10 El iniciador, que es hidrosoluble, se representa más particularmente por los hidroperóxidos, tales como agua oxigenada; hidroperóxidos de cumeno, de diisopropilbenceno, de parametano, persulfato de potasio, y se emplea en cantidades comprendidas entre 0,05 y 2 % en peso con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros. Estos iniciadores son eventualmente asociados a un reductor como por ejemplo el bisulfito o el formaldehidosulfoxilato de sodio, la polietilena-
15 amina, los azúcares: dextrosa, sacarosa, las sales metálicas. Las cantidades de reductor utilizadas están comprendidas entre 0,05 y 3 % en peso con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.

20 La temperatura de reacción, función del o de los monómeros y del iniciador puesto en práctica generalmente está comprendida entre 25 y 90°C.

25 En tanto como agente aglomerante, se utiliza uno o varios polialquileno glicoles en cantidad comprendida entre 1 y 100.000 p.p.m. y preferentemente inferior a 10.000 p.p.m. en peso con respecto al polímero o copolímero seco presente en el medio reaccional en el momento de la introducción del mencionado agente aglomerante.

30 El agente aglomerante es introducido en solución acuosa muy diluida, a fin de tener una buena dispersión en



el medio reaccional. Esta dispersión puede ser obtenida utilizando los sistemas de dispersión conocidos.

5 Se puede aumentar la eficacia del agente aglomerante, asociándole un medio físico de aglomeración, como por ejemplo una circulación del látex en un homogeneizador efectuada durante la polimerización tras la adición del agente aglomerante.

10 La introducción del agente aglomerante es efectuada en una sola vez, en varias veces o en continuo, en un estadio determinado de la polimerización, al menos el 40 % de transformación, es decir cuando está suficientemente avanzada para que el grado de conversión sea bastante grande, sin que el polímero o copolímero sea reticulado.

15 No es preciso introducir el agente aglomerante cuando el grado de conversión es muy pequeño, ya que la velocidad de polimerización se encuentra fuertemente retardada, realizándose la aglomeración de forma anárquica y habiendo formación de cortezas en el reactor. Resulta por tanto importante tener, en el momento de la aglomeración, un grado de conversión lo más elevado posible.

20 Con tal fin, de modo a beneficiarse de una velocidad de polimerización rápida y de tener un grado de conversión elevado y una reticulación pequeña, se añade al medio reaccional un limitador de cadena cuya cantidad varía con la naturaleza del mencionado limitador y puede alcanzar el 3 %
25 en peso con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros. Entre los limitadores de cadena se puede citar: los mercaptanos tales como: N-dodecilmercaptan, terciododecilmercaptan; el ciclohexeno, los derivados halogenados tales como el cloroformo, bromoformo, tetracloruro de carbono. Este limitador
30

42-8098



de cadena es añadido al medio reaccional ya sea antes de la polimerización o bien durante la polimerización antes o después de la aglomeración, según el grado de reticulación final deseado.

5 La polimerización se continua durante y después de la aglomeración hasta que el grado de transformación sea del 80 al 100 %.

10 En el caso en que la aplicación del producto cauchutoso necesite un grado de reticulación elevado, es posible introducir en el medio reaccional, en todo momento de la polimerización, un agente de reticulación en proporciones que van hasta el 5 % en peso del polímero a obtener. Este agente de reticulación es un monómero difuncional tal como el divinilbenceno, el diviniléter, el dimetacrilato de mono-, di-, o trietilenglicol, el metacrilato de vinilo, el trialilcianurato.

15 Aunque no sea indispensable, a veces es ventajoso añadir, en el momento de la aglomeración, ya sea directamente al látex o bien a la solución de agente aglomerante, una cantidad del orden de 0,01 a 5 % con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros, de un agente emulsionante tal como se ha descrito anteriormente.

20 Después de la polimerización, se obtienen látices cuyas partículas regularmente aglomeradas presentan un tamaño medio comprendido entre 0,05 y 1 micrón, de repartición granulométrica relativamente estrecha. La granulometría es función de la temperatura de polimerización, de la naturaleza, de la cantidad y del modo de introducción del agente aglomerante, así como del momento elegido para su introducción. La repartición granulométrica puede igualmente ser influenciada

25

30



por la técnica de polimerización. Así pues el procedimiento de la invención realizado por polimerización sembrada permite eliminar totalmente las partículas de poco diámetro.

5 En cuanto a la morfología de las partículas, es función del momento elegido para la introducción del agente aglomerante y del grado de reticulación del polímero en el momento de la introducción. Así pues, las partículas aglomeradas son tanto más esféricas cuanto que el agente aglomerante sea in-
10 troducido más pronto y que el grado de reticulación sea pequeño. Inversamente, las partículas aglomeradas presentan contornos tanto más irregulares cuanto que el agente aglomerante es introducido tarde y que el grado de reticulación es elevado. Es precisamente una de las ventajas del procedimiento la de permitir preparar una gama muy extensa de productos para
15 aplicaciones diversas.

Los látices de partículas aglomeradas, según la invención son particularmente utilizables en la preparación de espumas de caucho sintético y en la síntesis de polímeros injertados tales como ABS, MBS, AMBS, a los que confieren
20 propiedades reforzantes en particular superiores a las de polímeros injertados clásicos.

Se dan a continuación, unos ejemplos ilustrativos y no limitativos de la invención.

EJEMPLOS 1 a 6

25 En autoclaves, provistos de agitador, se introducen los productos a polimerizar así como los ingredientes necesarios para la realización de la emulsión y después se calienta a 75°C y se mantiene esta temperatura durante toda la duración de las operaciones.

30 En el ejemplo 1, dado a título comparativo, la poli-



merización es efectuada sin adición de agente aglomerante.

5 En el ejemplo 2, dado igualmente a título comparativo, el agente aglomerante, polióxido de etileno de masa molecular 20.000 en solución acuosa a 0,16/10.000, es añadido antes de la polimerización.

En los ejemplos 3 y 4, el agente aglomerante es añadido al medio, a grados diferentes de transformación, en 30 minutos.

10 En el ejemplo 5, el limitador de cadena puesto en práctica es más eficaz que el de los otros ejemplos. Los que, asociado a una cantidad más elevada da, en el momento de la introducción del agente aglomerante, un polímero muy poco reticulado.

15 En el ejemplo 6, un agente reticulante, en solución a 200 % en el estireno, es añadido tras la aglomeración.

En todos los ejemplos la polimerización es detenida cuando la presión en el autoclave es de 1 bar.

20 Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos son llevados en el cuadro 1, donde todas las proporciones están en partes en peso.

El diámetro de las partículas y la granulometría son determinados por examen del látex con el microscopio electrónico y conteo de las partículas, después del tratamiento por vapor de bromo.

25 El grado de reticulación es expresado por el grado de gel y el índice de hinchazón del polímero en el benceno. Estas dos características son determinadas en el producto obtenido después de la coagulación del látex y secado.

30 Un peso p de muestra es colocado en un cestillo de peso T , que se sumerge en un vaso de pesada que contiene 30 cm^3



de benceno y se mantiene 24 horas en la oscuridad a 20°C. El
destilado con la muestra es a continuación colocado en un de-
secador saturado de vapor de benceno y después pesado. Se ob-
tiene el peso p_1 .

5 10 cm³ de la solución bencénica son evaporados; el
peso del extracto seco es p_2 .

El grado de gel es dado por la fórmula $100 \left(1 - \frac{3p_2}{p_1} \right)$

El índice de hinchazón está dado por la fórmula

10 $\frac{p_1 - T}{p - 3p_2}$

El grado de reticulación es tanto mayor cuanto que
el grado de gel es elevado y que el índice de hinchazón es pe-
queño.

15 El examen del cuadro muestra que haciendo variar el
momento de introducción del agente aglomerante, el grado de
reticulación, se obtiene, sin ninguna dificultad, de los látex
cuyas partículas presentan características variadas, que no
son obtenidas con los procedimientos del arte anterior.

EJEMPLO 7

20 En un autoclave, se introduce:

- 100 partes en peso de agua,
- 0,2 partes en peso de potasa,
- 80 partes en peso de butadieno,
- 20 partes en peso de acrilato de butilo,
- 25 - 0,2 partes en peso de N-dodecilmercaptan,
- 1 parte en peso de cloruro de potasio,
- 2 partes en peso de laurato de potasio,
- 0,15 partes en peso de persulfato de potasio.

30 La mezcla es calentada a 75°C y mantenida a esta
temperatura durante toda la duración de la reacción.

499098



Cuando el grado de conversión de los monómeros es del 50 %, se introduce:

- 2 partes en peso de laurato de potasio en solución en agua al 30 %
- 0,0030 partes en peso de polióxido de etileno de masa molecular 20.000 en solución en agua a 0,5g/l, en 30 minutos.

Después se continua la reacción hasta que la presión sea de 0,5 bares.

El tiempo de polimerización es de 12 h 10 m.

El grado de conversión del 95 %.

El producto obtenido presenta un grado de gel de 100 %, un índice de hinchazón de 17 y una granulometría de:

- 30 % en peso de las partículas de diámetro inferior a 0,1 μ ,
- 60 % en peso de partículas de diámetro inferior a 0,5 μ ,
- 80 % en peso de partículas de diámetro inferior a 0,8 μ ,
- 95 % en peso de partículas de diámetro inferior a 1 μ .

Las partículas aglomeradas son esferoides en los contornos regulares.

A título comparativo se repite el mismo ensayo, pero sin introducir agente aglomerante.

El tiempo de polimerización es de 10 horas y el grado de conversión de 98 %.

El polímero obtenido presenta:

- un grado de gel de 99,8 %,
- un índice de hinchazón de 19 y



- un diámetro de partículas comprendido entre 0,05 y 0,12 μ .

EJEMPLO 8

Se repite el ejemplo 7 pero con 0,5 partes de N-do-decil mercaptan en lugar de 0,2.

Los resultados son los siguientes:

- Tiempo de polimerización: 16 horas,
- Grado de conversión : 93 %,
- Grado de gel : 83 %,
- Índice de hinchazón : 25,
- Granulometría:

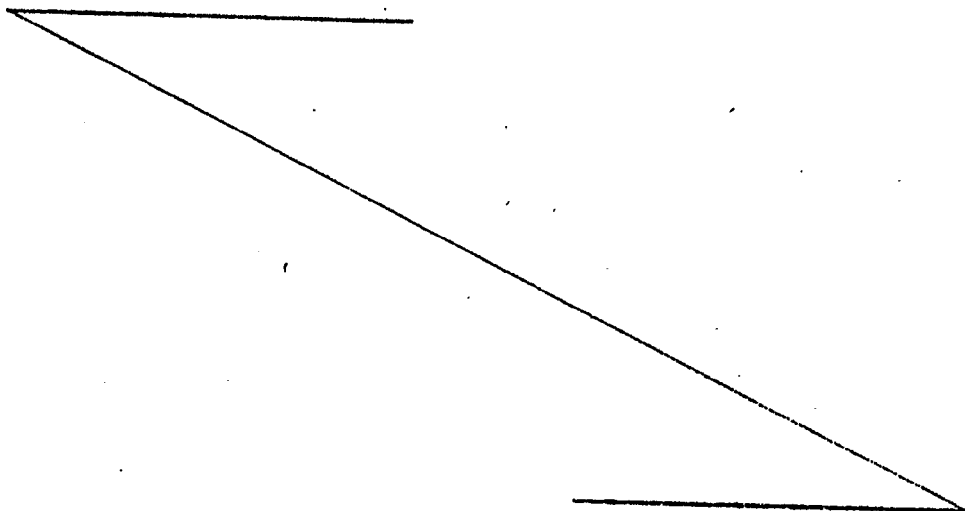
20 % en peso de partículas de diámetro inferior a 0,1 μ ,

80 % en peso de partículas de diámetro inferior a 0,5 μ ,

90 % en peso de partículas de diámetro inferior a 0,8 μ ,

98 % en peso de partículas de diámetro inferior a 1 μ .

Las partículas aglomeradas son esferas regulares.



CUADRO 1

EJEMPLOS	1	2	3
PRODUCTOS PUESTOS EN PRACTICA			
Agua	100	100	100
Potasa	0,35	0,35	0,35
Persulfato de potasio	0,70	0,70	0,70
Butadieno	90	90	90
Estireno	10	10	10
N-dodecilmercaptan	0,2	0,2	0,2
Terciododecilmercaptan			
Laurato de potasio	0,6	0,6	0,6
CARACTERISTICAS DE LAS PARTICULAS EN EL MOMENTO DE LA INTRODUCCION DEL			
Grado de conversión %		0	50
Diámetro μ			0,16
Grado de gel %			55
Indice de hinchazón			55
AGLOMERACION			
Laurato de potasio	0		0,7
Poliórido de estileno	0	0,005	0,0025
% polímero formado en el momento de la introducción	0		0,05

420000

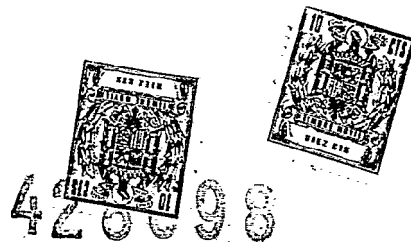
	4	5	6
GENTE AGLOMERANTE			
	100	100	100
	0,35	0,35	0,35
	0,70	0,70	0,70
	90	90	90
	10	10	10
	0,2		
		1	1
	0,6	0,6	0,6
	82	80	71
	0,19	0,19	0,175
	84	55	50
	25	50	60
	1,1	1,1	1
	0,004	0,004	0,0035
	0,0049	0,005	0,005

425 23

CUADRO 1

EJEMPLOS	1	2	3
PRODUCTOS PUESTOS EN PRACTICA			
Agua	100	100	100
Potasa	0,35	0,35	0,35
Persulfato de potasio	0,70	0,70	0,70
Butadieno	90	90	90
Estireno	10	10	10
N-dodecilmercaptan	0,2	0,2	0,2
Terciododecilmercaptan			
Laurato de potasio	0,6	0,6	0,6
CARACTERISTICAS DE LAS PARTICULAS EN EL MOMENTO DE LA INTRODUCCION DEL			
Grado de conversión %		0	50
Diámetro μ			0,16
Grado de gel %			55
Indice de hinchazón			55
AGLOMERACION			
Laurato de potasio	0		0,7
Polióxido de etileno	0	0,005	0,0025
% polímero formado en el momento de la introducción	0		0,05

GENTE A



4	5	6
100 0,35 0,70 90 10 0,2 0,6	100 0,35 0,70 90 10 1 0,6	100 0,35 0,70 90 10 1 0,6
GENTE AGLOMERANTE		
82 0,19 84 25	80 0,19 55 50	71 0,175 50 60
1,1 0,004 0,0049	1,1 0,004 0,005	1 0,0035 0,005

420003

C U A D R O 1 (Continuación)

RETICULACION					
Divinilbenceno				2	
RESULTADOS					
Tiempo de reacción h.		27	30	31	
Grado de conversión %		94	93	95	
CARACTERISTICAS DE LAS PARTICULAS DEL LATEX OBTENIDO					
Grado de gel %		88	60	98	
Índice de hinchazón		20	40	7	
Granulometría % en peso de partículas de diámetro $\leq a:$		todas las partículas tienen un diámetro de 0,2/μ	5 80 90 98 100	5 75 90 95 100	Esferoides Esféricas
Aspecto		partículas reunidas Contornos irregulares	partículas reunidas Contornos regulares	partículas reunidas Contornos muy regulares	



C U A D R O 1 (Continuación)

RETICULACION			
Divinilbenceno			
RESULTADOS			
Tiempo de reacción h.	27	60	32
Grado de conversión %	95	90	95
CARACTERISTICAS DE LAS PARTICULAS DEL LATEX OBTENIDO			
Grado de gel %	88	90	90
Indice de hinchazón	20	18	20
Granulometría % en peso de partículas de diámetro < a:			
0,20 / μ	todas las partículas tienen un diámetro de 0,2/ μ	2	5
0,30 / μ		40	75
0,50 / μ		50	85
0,70 / μ		60	95
1 / μ		65	100
Aspecto		Látex parcialmente coagulado Muy gruesas partículas Contornos irregulares	Esferoides Contornos regulares

Pa
re

Co
ir



		2
27	30	31
94	93	95
88	60	98
19	40	7
5	5	5
90	80	75
90	90	90
95	98	95
96	100	100
Partículas reunidas	Esferoides	Esféricas
Contornos irregulares	Contornos regulares	Contornos muy regulares

428098

- 14 -



N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental. También se hace constar que el in-
veto corresponde a una solicitud de Patente presentada en
Francia con el número y fecha siguiente: nº 73.25393 de 11
de julio de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios
10 que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
que constituye la esencia del referido invento por lo que se
solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN LATEX DE POLIMEROS CAUCHUTOSOS
DE PARTICULAS GRUESAS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para preparar un látex de polí-
meros cauchutosos de partículas gruesas, que consiste en po-
limerizar una diolefina alifática conjugada que contiene de
4 a 8 átomos de carbono, sola o en mezcla con al menos un mo-
nómero copolimerizable, en emulsión acuosa, en presencia de
20 un agente aglomerante, caracterizado porque el agente aglome-
rante, representado por un polialquilenglicol, se introduce
durante la polimerización a 25-90°C cuando está formado al
menos el 40 % en peso de un polímero o copolímero poco reti-
culado.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la diolefina está representada por butadieno,
isopreno, cloropreno, dimetilbutadieno.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el monómero copolimerizable se elige entre
los compuestos vinilaromáticos, nitrilos acrílico y metacríli-



oo, acrilatos de alquilo cuyo grupo alquilo posee de 1 a 10 átomos de carbono.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero copolimerizable representa a lo sumo el 80 % del copolímero.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polialquilenglicol se pone en práctica en una cantidad comprendida entre 1 y 100.000 p.p.m. en peso con respecto al polímero presente en el medio reaccional, en el momento de su introducción.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polialquilenglicol se introduce en una sola vez, en varias fracciones, o en continuo.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se asocia un medio físico de aglomeración a la introducción de polialquilenglicol.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade un limitador de cadena, representado por un mercaptan, ciclohexeno o un derivado halogenado, al medio reaccional en una cantidad que no exceda del 3 % en peso con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade un agente reticulante, representado por un monómero difuncional, al medio reaccional en una cantidad que no exceda del 5 % en peso del polímero a obtener.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade al medio reaccional 0,01 a 5 % en peso, con respecto al monómero o a la mezcla de monómeros, de un agente emulsionante, al mismo tiempo que el agente aglomerante.

A handwritten signature or mark, possibly a stylized letter 'A' or a similar symbol, located at the bottom left of the page.

428¹⁶098



11.- Procedimiento para preparar un látex de polí-
meros cauchutosos de partículas gruesas, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

5

Madrid, -9 JUL 1974

RHONE-PROGIL.

COMER ACEDS Y RODET
E. p. Firmado: L. Gaeta Fernández