



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 460.170	10 AI
	21 FECHA DE PRESENTACION 28-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 701.844	1-7-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

59 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL DE POLIMERIZACION EN MASA PARA LA PREPARACION DE POLIMEZCLAS"

71 SOLICITANTE (S) MONSANTO COMPANY (08-12-0346A SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES) Robert Louis Kruse y Fred Ming-Sheng Peng

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.285)

1 Como bien se sabe, las polimezclas de caucho
con polímeros monoalquenilaromáticos tienen ventajas signi-
ficativas para proveer composiciones de resistencia desea-
ble al impacto para muchas aplicaciones. Se han sugerido
5 o utilizado varios procedimientos para la fabricación de ta-
les polimezclas, incluyendo las técnicas de polimerización
en emulsión, en suspensión y en masa, y combinaciones de las
mismas. Aunque las mezclas de injerto de un monómero mono-
alquenilaromático y caucho preparadas mediante polimeriza-
10 ción en masa exhiben propiedades deseables, esta técnica tie-
ne una limitación práctica sobre el grado máximo de conver-
sión de los monómeros a polímero que puede efectuarse, debi-
do a las viscosidades elevadas y a los requerimientos de -
energía y equipo concomitantes, que se encuentran cuando las
15 reacciones se realizan más allá de un grado regularmente ba-
jo de conversión después de que tiene lugar la inversión de
fases. Como resultado de lo anterior, se han adoptado téc-
nicas en las cuales la polimerización inicial se realiza en
masa hasta un punto de conversión más allá de la inversión
20 de fases, en el cual los niveles de viscosidad son aún de
magnitudes prácticas, después de lo cual el jarabe de prepoli-
merización resultante se pone en suspensión en agua u otro
líquido inerte, y se lleva a cabo la polimerización en masa
de los monómeros hasta su completamiento sustancial.

25 Stein y otros, en la patente de EE.UU. n^o
2.862.906 describe un método de polimerización por suspen-
sión en masa de estireno que tiene cauchos diénicos disuel-
tos en el mismo, injertándose, invirtiéndose y dispersándose
el caucho como partículas de caucho bajo agitación. Después
30 de la inversión de fases, la mezcla viscosa se pone en sus-

1 - pensión en agua y se completa la polimerización en masa produciendo una polimezcla en forma de perlas.

5 Dichos procedimientos de suspensión en masa se usan comercialmente pero sin embargo, presentan los problemas económicos de las operaciones discontinuas que requieren ciclos prolongados a temperaturas relativamente bajas para controlar el calor de polimerización. Los procedimientos de polimerización en masa continuos tienen grandes ventajas económicas si pueden realizarse a temperaturas superiores y a regímenes elevados con el control necesario de los grandes calores de polimerización. En el caso de las polimezclas, la fase de caucho dispersada debe formarse y estabilizarse en cuanto a su morfología, llevándola a través de la polimerización continua de la fase polímera de matriz, rígida, de manera que las propiedades físicas de la polimezcla satisfagan con exactitud las especificaciones de las propiedades.

10

15

Se han desarrollado varios métodos para la polimerización en masa, continua, de polimezclas. Ruffing y otros, en la patente de EE.UU. Nº 3.243.481 describe un procedimiento en el cual se disuelven cauchos diénicos en predominantemente monómeros aromáticos de monovinilideno, y se polimerizan en cuatro zonas de reacción.

20

La patente de EE.UU. 3.903.202 describe un procedimiento para la polimerización continua en masa de polimezclas usando dos reactores como un procedimiento más sencillo para la polimerización en masa de dichas polimezclas.

25

Por lo tanto, la polimerización en masa de soluciones de caucho-monómero mediante polimerización en masa discontinua o continua, es conocida, así como los procedi-

30

1 mientos discontinuos en masa-suspensión en los que las go-
titas en suspensión se polimerizan mediante la cinética de
polimerización en masa y las perlas formadas son sistemas
de polimerización en masa en miniatura. El procedimiento
5 de la presente es entonces adaptable a procedimientos de
polimerización en masa del tipo descrito.

Los procedimientos anteriores producen todos
polimezclas que tienen una fase de caucho dispersada e in-
jertada. Se ha encontrado que las polimezclas se rigidizan
10 por medio de la fase de caucho en proporción directa con el
contenido de caucho. Más allá del contenido de caucho, se
ha encontrado que la eficiencia del caucho en la rigidiza-
ción se mejora grandemente injertando el caucho con el polí-
mero de la fase matriz para proveer una compatibilidad in-
tersuperficial entre la fase de caucho y la fase matriz.
15

Generalmente, el caucho se injerta en aproxi-
madamente 10 a 100% con los monómeros de matriz, con el cau-
cho como sustrato y los monómeros de injerto formando políme-
ros de injerto como superestrato.

20 Los procedimientos de la técnica anterior han
usado catalizadores de radicales libres para promover la po-
limerización de los monómeros y también para extraer el hí-
drógeno alílico del caucho, de manera que los monómeros se
injerten al caucho más eficientemente;

25 Se ha encontrado que se forman niveles superio-
res de injerto usando niveles superiores de catalizador, pero
sin embargo, el uso incrementado de catalizador disminuye el
peso molecular de la fase matriz dando una disminución neta
de la resistencia al impacto. Por lo tanto, existe la necesi-
30 dad de un procedimiento que incrementará el injerto de la

1 fase de caucho y permitirá todavía que los polímeros de la
fase matriz alcancen pesos moleculares óptimos consistentes
con las propiedades físicas óptimas:

5 La presente invención se refiere a un proce-
dimiento mejorado para la polimerización en masa de una so-
lución que comprende un monómero monoalquenilaromático que
tiene un caucho diénico disuelto en el mismo, en el que la
mejora comprende:

10 A.- disolver una cantidad pequeña de un com-
puesto mono-olefínico, alifático en dicha solución,

B.- polimerizar en masa dicha solución a tem-
peraturas de 80° a 180°C, con agitación,

15 C.- formar moléculas polímeras de dichos mo-
nómeros como una fase matriz que tiene dispersada en la mis-
ma una fase de caucho diénico como partículas de caucho in-
jertadas con y que tienen ocluida por lo menos una porción
de dichas moléculas de polímero, seleccionándose el compues-
to olefínico de modo que, durante la polimerización, dicho
20 compuesto olefínico forma radicales libres con el monómero
monoalquenilaromático, que son más activos que un radical
libre monoalquenilaromático en la transferencia de cadena,
aumentando el caucho el injerto de dicho caucho con las mo-
léculas polímeras.

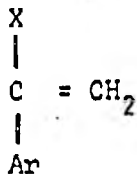
25

MONOMEROS

El monómero usado en la presente invención
comprende por lo menos un monómero monoalquenilaromático de
la fórmula:

30

1



5

en donde Ar se selecciona del grupo que consiste de fenilo, halógenofenilo, alquifenilo y alquilhalogenofenilo y mezclas de los mismos, y X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un radical alquilo de menos de tres átomos de carbono.

10

Son ilustraciones de los monómeros que pueden emplearse en el procedimiento presente estireno; compuestos monoaromáticos de alfa-alquilmovinilideno, v.gr, alfa-metil estireno, alfa-etilestireno, alfa-metilviniltolueno, etc; alquilestirenos sustituidos en el anillo, v.gr, viniltolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc; halogenoestirenos sustituidos en el anillo, v.gr, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc; estirenos sustituidos con alquilo en el anillo y sustituidos con halógeno en el anillo, v.gr, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc. Si se desea, pueden emplearse mezclas de tales monómeros aromáticos de monovinilideno.

15

20

25

30

El procedimiento puede usarse también para polimerizar una solución monómera de un caucho diénico en donde los comonómeros se usan con los monómeros monoalquilaromáticos, particularmente los monómeros de alquilonitrilo tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y mezclas de los mismos. Por lo tanto, tales soluciones monómeras comprenden aproximadamente 60 a 99% en peso del monómero monoalquilaromático, 1 a 39% en peso de un monómero de alque-

1 - nilnitrilo y aproximadamente 1 a 20% en peso de dicho cau-
cho diénico, formando polimezclas de copolímero monoalque-
nilaromático de dicha composición en solución.

5 Además de los monómeros que van a polimeri-
zarse, la formulación puede contener un catalizador cuando
se requiere, y otros componentes deseables tales como esta-
bilizadores, reguladores del peso molecular, etc.

10 La polimerización puede iniciarse mediante
un catalizador monómero generador de radicales libres, for-
mados por calentamiento, pero, sin embargo, en la práctica
de esta invención puede emplearse cualquier catalizador ge-
nerador de radicales libres, incluyendo radiación actíni-
ca. Pueden usarse catalizadores peroxídicos y perazoicos
convencionales, solubles en el monómero. Son catalizadores
15 ilustrativos. peróxido de di-ter-butilo, peróxido de benzoí-
lo, peróxido de lauroílo, peróxido de oleílo, peróxido de
toluilo, diperftalato de di-ter-butilo, peracetato de ter-
-butilo, perbenzoato de ter-butilo, peróxido de dicumilo,
peróxido de ter-butilo, carbonato de isopropilo, hidroperóxi-
do de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de
20 p-mentano, hidroperóxido de ciclopentano, hidroperóxido de
pinano, etc., y mezclas de los mismos.

25 El catalizador se incluye generalmente dentro
del intervalo de 0,001 a 3% en peso, y preferiblemente en
el orden de 0,005 a 1% en peso del material polimerizable,
dependiendo principalmente de las temperaturas de polimeri-
zación.

30 Como se sabe bien, es a menudo deseable incor-
porar reguladores de peso molecular tales como mercaptanos,
halogenuros y terpenos en porcentajes en peso relativamente

1 pequeños, del orden de 0,001 a 1% en peso del material po-
limerizable. Puede agregarse de 2 a 20% de diluyentes ta-
les como etilbenceno, etiltolueno, etilxileno, dietilbence-
no o benceno a la composición monómera para controlar vis-
5 cosidades a elevadas conversiones y también proveer cierta
regulación del peso molecular. Además, puede ser deseable
incluir cantidades relativamente pequeñas de antioxidantes
o estabilizadores tales como los fenoles alcoholados con-
vencionales. Alternativamente, estos pueden agregarse du-
10 rante o después de la polimerización. La formulación puede
contener también otros aditivos tales como plastificantes,
lubricantes, colorantes y materiales polímeros preformados,
no reactivos, que son adecuados o dispersables en los mis-
mos.

15

CAUCHO

Los cauchos diénicos usados son aquellos solu-
bles en los monómeros descritos. Los cauchos diénicos pre-
20 feridos son aquellos que tienen una temperatura de transi-
ción de segundo orden no mayor que 0°C, preferiblemente no
mayor que -20°C, según se determina mediante la norma ASTM
D-746-52T, de uno o más de los 1,3-dienos conjugados, v.gr,
butadieno, isopreno, ciclopentadieno-1,3, 1-y 2-cloro-1,3-
25 -butadieno, piperileno, etc. Tales cauchos incluyen copolí-
meros y copolímeros de bloque de 1,3-dienos conjugados has-
ta con una cantidad igual en peso de uno o más monómeros co-
polimerizables, monoetilénicamente insaturados, tales como
hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (v.gr. estireno;
30 un aralquilestireno, tal como los o-, m- y p-metilestirenos,

1 - 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-ter-butilesti
reno, etc; un alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-
-metil-p-metilestireno, etc; vinilnaftaleno, etc); hidrocar
5 buros aromáticos de ar-halógeno-monovinilideno (v.gr. los
o-, m- y p-cloroestirenos, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-
-cloroestireno, etc); acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acri
latos de alquilo (v.gr. acrilato de metilo, acrilato de bu
tilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc), los correspondientes
10 metacrilatos de alquilo; acrilamidas (v.gr. acrilamida, me-
tacrilamida, n-butilacrilamida, etc); cetonas insaturadas
(v.gr. vinilmetilcetona, metilisopropenilcetona, etc); alfa-
-olefinas (v.gr. etileno, propileno, etc); piridinas; éste-
res vinílicos (v.gr. acetato de vinilo, estearato de vinilo
etc); halogenuros de vinilo y vinilideno (v.gr. los cloruros
15 y bromuros de vinilo y vinilideno, etc); y similares.

Aunque el caucho puede contener hasta aproxi-
madamente 2% de un agente de reticulación, con base en el
peso del monómero o los monómeros formadores de caucho, la
reticulación puede presentar problemas al disolver el cau-
cho en los monómeros para la reacción de polimerización por
20 injerto. Además, la excesiva reticulación puede dar como
resultado la pérdida de las características cauchoides.

Un grupo preferido de cauchos son los cauchos
de poli-butadieno estereoespecíficos formados mediante la
25 polimerización de 1,3-butadieno. Estos cauchos tienen un
contenido de isómero cis de aproximadamente 30 a 98% y un
contenido de isómero trans de aproximadamente 70 a 2% y con-
tienen generalmente por lo menos aproximadamente 85% de po-
libutadieno formado por adición 1,4, con no más de aproxima
30 damente 15% por adición 1,2. Las viscosidades Mooney del

1 - caucho (ML-4, 100°C) pueden variar desde aproximadamente
20 a 70 con una temperatura de transición de segundo orden
de aproximadamente -50° a -105°C como se determina median-
te la norma ASTM D-746-52T.

5

COMPUESTOS MONOOLEFINICOS ALIFATICOS

10 El procedimiento mejorado está basado en el
concepto de usar cantidades pequeñas de un compuesto mono-
olefínico junto con los monómeros de matriz descritos. Ta-
les compuestos monoolefínicos pueden ser compuestos monoole-
fínicos sustituidos o no sustituidos y se seleccionan de ma-
nera que cuando se añaden a la cadena alquenilaromática en
crecimiento, forman un radical más reactivo que el radical
15 alquenilaromático y extraerán más fácilmente un hidrógeno
alílico de las moléculas de caucho disuelto de manera que
el caucho se injerta más fácilmente. Generalmente, los mo-
nómeros monoalquenilaromáticos son monómeros reactivos debi-
do a su estructura conjugada pero sin embargo, un radical
20 libre de monómero alquenilaromático en el extremo de la ca-
dena en crecimiento, se estabiliza mediante resonancia y es
relativamente no reactivo y no extrae fácilmente el hidróge-
no alílico de una molécula de caucho para iniciar el injer-
to. En el mismo contexto, los compuestos monoolefínicos ca-
25 recen generalmente de conjugación y son menos activos como
monómeros aún cuando se adicionen a una cadena en crecimen-
to, no siendo estabilizados por resonancia, proporcionan ra-
dicales libres extremadamente activos que pueden unirse a
las cadenas de caucho extrayendo el hidrógeno, y por lo tan-
30 to, iniciando más sitios de injerto para incrementar el nivel

1 de injerto del caucho. Puesto que tales compuestos olefíni-
cos no se polimerizan fácilmente a sí mismos, pero se poli-
merizan fácilmente con las cadenas alquenilaromáticas en
crecimiento, se hacen necesarias solamente cantidades meno-
5 res para producir suficientes radicales libres altamente
reactivos para promover el injerto, es decir, desde aproxi-
madamente 0,01 a 5% en peso con base en la solución.

El mecanismo mediante el cual los compuestos
olefínicos inactivos producen radicales libres muy activos,
10 no se comprende completamente. La estabilización por reso-
nancia se considera un factor pero no siempre es predecible
ya que el impedimento estérico y la polaridad del doble en-
lace insaturado puede también ser un factor en la polimeri-
zación de dichos materiales.

15 Se ha encontrado inesperadamente que los si-
guientes compuestos monoolefínicos, cuando se disuelven en
una solución de caucho-monomero, en donde la mayor porción
del monómero es un monómero alquenilaromático, se obtienen
mayores niveles de injerto. Tales compuestos monoolefíni-
20 cos se seleccionan del grupo que consiste de aquellos que
formarán radicales libres con dicho monómero monoalquenil-
aromático que son más activos que dicho radical libre mono-
alquenilaromático en la transferencia de cadena con dicho
caucho.

25 Preferiblemente, los compuestos monoolefínicos
alifáticos son aquellos que tienen baja estabilización por
resonancia, que se adicionarán preferentemente a un monómero
monoalquenilaromático que tenga alta estabilización por reso-
nancia, y por lo tanto, producirán un radical muy reactivo
30 que causará transferencia de cadena con el caucho, separando

1 el hidrógeno alílico para formar un radical libre sobre la
molécula de caucho e injertarán el monómero de estireno fá-
cilmente. Tales compuestos son, por ejemplo, etileno, pro-
pilenos, buteno-1, hexeno-1, acetato de vinilo; acetato de
5 alilo, éter etilvinílico y compuestos del tipo que tienen
baja estabilidad por resonancia y baja polarización del do-
ble enlace insaturado.

PROCEDIMIENTO

10

Se conoce la polimerización del monómero de estireno en presencia de cauchos diénicos disueltos, en reactores de tipo depósito agitado para formar polimezclas de caucho de estireno injertado y poliestireno. A medida
15 que el estireno se polimeriza a poliestireno, forma una solución de monómero-polímero como una fase separada en la fase de solución de monómero-caucho. Algo del poliestireno se injerta sobre el caucho formando un caucho injertado en la fase de monómero-caucho.

20

La fase de monómero-polímero incrementa su volumen con la conversión del monómero de estireno y a medida que ese volumen se hace mayor que la fase de monómero-caucho, entonces ocurre una inversión, dispersándose la fase
25 de monómero-caucho como gotitas de monómero-caucho en la fase de monómero-polímero. El caucho injertado existe en la interfase de la gotita, actuando como un agente tensioactivo que ayuda a dispersar y estabilizar las gotitas de monómero-caucho. La agitación del reactor agitado ayuda al fenómeno de inversión y ayuda al tamaño de las gotitas de monómero-
30 -caucho. Esta agitación debe ser suficiente tanto para crear

1 - agitación por cizallamiento como para producir agitación
a través de toda la mezcla de polimerización para asegurar
homogeneidad tanto en la mezcla como en su temperatura. La
agitación debe asegurar suficiente acción por cizallamien-
5 to para dimensionar y dispersar los glóbulos de monómero-
caucho. Dicha agitación variará con el tamaño del reci-
piente, el tipo de agitador y la viscosidad de la mezcla.

Stein y otros, en la patente de EE.UU. No.
2.862.906, describen un procedimiento para polimerizar en
10 masa policstireno, en presencia de caucho diénico en un pri-
mer reactor de depósito agitado, a través de la inversión
de fases del caucho y después poner en suspensión el jarabe
parcialmente polimerizado o prepolímero, en agua en un se-
gundo reactor y completamiento de la polimerización en ma-
15 sa, realizando excelente control de calor y produciendo una
polimezcla en forma de perlas. Dichos procedimientos se -
usan comercialmente pero presentan el problema de las opera-
ciones discontinuas.

El paso de prepolimerización es muy importante
20 para proveer una polimezcla con propiedades físicas superio-
res de productos de moldeo y lámina. Aquí, la resistencia
al impacto o la rigidez y el brillo del artículo fabricado
son de importancia primordial. Tanto la resistencia al im-
pacto como el brillo dependen de las propiedades de la par-
25 ticular de caucho y de la cantidad usada en la polimezcla.
Las partículas pequeñas dan buen brillo pero baja rigidez
mientras que las partículas grandes dan buena rigidez pero
bajo brillo. Se realiza un equilibrio en un producto óptimo
controlando el tamaño de partícula y la cantidad de estireno
30 injertado dentro de la partícula. Estas partículas de monó-

1 mero-caucho se forman en el primer reactor y se estabilizan
por injerto. Cuando el prepolímero se pone en suspensión
en agua, se polimeriza progresivamente bajo temperaturas
uniformes con la fase matriz en la perla en suspensión, con
5 mucho como en un procedimiento de polimerización en masa.

Las partículas de monómero-caucho contienen
caucho injertado pero también polímero ocluido formado por
polimerización del monómero en la gotita, como polímero.
La cantidad de polímero injertado puede variar en las goti
10 tas de caucho que forman partículas de caucho individuales
ya que todo el monómero se polimeriza, y dicho polímero in
jertado y ocluido está presente en las partículas de cau
cho en una cantidad preferida de aproximadamente 1 a 5 par
tes por cada parte de caucho.

15 La gotita de monómero-caucho se polimeriza en
tonces como un sistema separado en la fase de monómero-polí
mero, desarrollando cada una una fase de polímero progresi
vamente mayor a medida que se realiza la conversión del mo
nómero. El polímero ocluido en la partícula de caucho es
20 un aspecto importante de la morfología de la partícula. Al
go del caucho se injerta, lo que estabiliza su dispersión
en la matriz de polímezcla. Algo del polímero que se for
ma reticula la partícula de caucho, asegurando su integri
dad de tamaño de partícula tan importante para las propieda
25 des físicas. El resto del polímero ocluido sirve como una
carga o extendedor para la partícula de caucho, dándole una
eficiencia superior como una fase de caucho en la rigidiza
ción de las polimezclas, particularmente aquellas de la fami
lia del poliestireno, de polímeros tales como poliestireno
30 de impacto y polimezclas de ABS.

1 Debido a la naturaleza crítica de la fase de
partícula de caucho, ésta debe formarse correctamente en
el primer reactor de prepolimerización según se describe,
y después, esa estructura o morfología debe mantenerse en
5 cualquier sistema de polimerización ulterior usado para com-
pletar la polimerización. El sistema discontinuo de suspen-
sión en masa de Stein y otros, conserva la estructura de
caucho usando un sistema de reacción por suspensión para
polimerizar gradualmente los monómeros restantes. El jara-
10 be prepolímero se pone en suspensión generalmente a una con-
versión de 10 a 40% y se polimeriza en masa gradualmente a
una conversión total como perlas. Aquí, el monómero que se
polimeriza en la fase de monómero-caucho y la fase de monó-
mero-polímero, se polimeriza al mismo régimen y concentra-
15 ciones de monómero, en cada fase permaneciendo aproximada-
mente lo mismo sin extracción del monómero crítico de la fa-
se de caucho para disminuir su contenido de polímero oclui-
do.

 Para desarrollar un procedimiento continuo pa-
20 ra la polimerización en masa de soluciones de monómero-cau-
cho, deben considerarse el mismo procedimiento y requerimien-
tos del producto para producir las polimezclas aceptables.
Se ha encontrado que la polimerización continua en masa en
un reactor de depósito agitado puede realizarse bajo condi-
25 ciones de polimerización de estado estacionario, formando una
fase de caucho dispersada con una alimentación controlada de
solución de monómero-caucho y con retirada controlada de ja-
rabe parcialmente polimerizado. El efluente del primer reac-
tor de depósito agitado, continuo, puede entonces alimentar-
30 se continuamente a un reactor agitado, isóbaro, de etapas,

1 como se describe en la patente de EE.UU. N° 3.903.202 para
que ulteriormente, la polimerización conserve aún la morfo-
logía de las partículas de fase de caucho. Ambos reactores
se operan a un llenado variable, de manera que pueden hacer
5 se productos de peso molecular variable y predeterminado,
a cualquier régimen predeterminado.

El reactor isóbaro en etapas opera sustancial-
mente bajo flujo lineal con polimerización progresiva de la
primera a la última etapa. El jarabe de prepolimerización
10 se alimenta a la primera etapa del reactor isóbaro de eta-
pas, agitado, (RIEA) y se polimeriza bajo niveles de conver-
sión sólo ligeramente mayores que el reactor de depósito
agitado, continuo (RDAC). Esto es necesario para asegurar
que la fase de caucho mantenga su morfología. Si el jarabe
15 de prepolimerización a una conversión de 10 a 40% se alimen-
tara a un segundo reactor de depósito agitado, continuo, que
opera a una conversión de 75%, habría una pérdida sustancial
de monómero de las gotitas de monómero-caucho, que disminuye
las cantidades posibles de polímero ocluido que va a formar-
20 se en la partícula de caucho. Los procedimientos de la téc-
nica anterior han superado este problema usando una serie de
reactores de torre separados, operando cada uno a una conver-
sión ligeramente mayor para polimerizar progresivamente la
solución de monómero-polímero. Ruffing y otros, en la pa-
25 tente de EE.UU. N° 3.243.481, usa una serie de reactores de
torre separados, para polimerizar progresivamente polimez-
clas que contienen caucho.

El reactor RIEA proporciona una polimerización
en etapas en un reactor que opera bajo llenado constante pe-
30 ro variable y bajo condiciones isóbaras de ebullición. El

1 RIEA proporciona medios para separar el monómero de todas
las etapas simultáneamente, permitiendo que cada etapa ope-
re bajo temperaturas controladas. Se proporcionan medios
5 para condensar dichos vapores y llevarlos de regreso a las
primeras etapas cuando se realizan los regímenes de polime-
rización superiores, para una conversión altamente eficien-
te de monómeros por unidad de volumen de reactor. El RIEA
proporciona agitación por cizallamiento para asegurar la
uniformidad de la mezcla viscosa de polimerización en cada
10 estado, manteniendo la morfología de las partículas de cau-
cho.

El procedimiento de la presente puede adaptarse a cualquier procedimiento de polimerización en masa, ade-
cuado, como se describió anteriormente, y se incorporan co-
15 mo anterioridad. El procedimiento de la presente es un pro-
cedimiento mejorado para la polimerización en masa de una
solución que comprende un monómero monoalquenilaromático
que tiene un caucho diénico disuelto en el mismo, en donde
la mejora comprende:

20 A.- disolver una cantidad pequeña de un com-
puesto monoolefínico alifático en dicha solución,

B.- polimerizar en masa dicha solución a tempe-
raturas de aproximadamente 80 a 180°C, con agitación,

25 C.- formar moléculas polímeras de dichos mo-
nómeros como una fase matriz que tiene dispersada en la mis-
ma una fase de caucho diénico como partículas de caucho in-
jertadas con y que tienen ocluida por lo menos una porción
de dichas moléculas polímeras, seleccionándose el compuesto
olefínico de modo que, durante la polimerización, dicho com-
30 puesto olefínico forme radicales libres con dicho monómero

1 monoalquenilaromático, que son más activos que el radical libre monoalquenilaromático en la transferencia de cadena, incrementando dicho caucho el injerto del caucho con dichas moléculas polímeras.

5 La operación A de disolver una cantidad pequeña de un compuesto monoolefínico alifático en la solución de monómero-caucho, se realiza en el reactor de polimerización después de que se ha cargado la solución. Se purga una olefina gaseosa en la solución bajo agitación y presio-
10 nes de 1 a 5 atmósferas o más, si es necesario, para asegurar la solubilidad necesaria para proporcionar de 0,01 a 5% en peso de dicha olefina en la solución a la temperatura de polimerización, es decir, 80 a 180°C, preferiblemente 100 a 150°C. Las olefinas líquidas se mezclan bajo agitación, pro-
15 porcionando una concentración de 0,01 a 5% en peso, con base en la solución de monómero. Preferiblemente, las olefinas se agregan inicialmente antes de que la solución se lleve a las temperaturas de polimerización pero, sin embargo, pueden hacerse adiciones en incrementos o continuas durante la
20 polimerización en un ciclo de polimerización continua.

Una solución monómera que comprende un monómero monoalquenilaromático que tiene aproximadamente 1 a 20% en peso de un caucho diénico disuelto en el mismo; se carga con-
25 tinuamente como una solución de monómero-caucho a una zona de reacción agitada. Se describe un sistema de reactor adecuado en la patente de EE.UU. N° 3.903.202. El monómero se polimeriza a temperaturas de aproximadamente 110° a 145°C en el primer reactor, convirtiéndose aproximadamente 10 a 50% en peso del monómero a un polímero alquenilaromático que tie-
30 ne un peso molecular de 150.000 a 500.000 M_w , preferiblemente

1 200.000 a 300.000 M_w . Por lo menos una porción del polí-
mero polimerizado se injerta como moléculas polímeras al cau-
cho diénico como un superestrato.

5 Aunque la cantidad de superestrato polímero
injertada sobre el sustrato de caucho puede variar de un va-
lor tan pequeño como 10,0 partes en peso por 100,0 partes
del sustrato hasta tanto como 500,0 por 100,0 partes y aún
más, los copolímeros de injerto preferidos tendrán general-
mente una relación de superestrato a sustrato de aproxima-
10 damente 100 a 250:100. Con relaciones de injerto de aproxima-
damente 150 a 250:100, generalmente se obtiene un grado alta-
mente deseable de mejora en varias propiedades.

15 El resto del polímero formado se disuelve en
dicha composición monómera a medida que se polimeriza, for-
mando una solución de monómero-polímero. La solución o fase
de monómero-polímero es incompatible con la solución o fase
de monómero-caucho y se observa separación de fases median-
te el bien conocido efecto Dobry. A medida que la concen-
tración de polímero de la fase de monómero-polímero se in-
20 crementa y tiene un volumen ligeramente mayor que la fase
de monómero-caucho, la fase de monómero-caucho se dispersa
como partículas de caucho-monómero con la ayuda de agita-
ción por cizallamiento de la primera zona de reacción agita-
da.

25 La agitación debe ser significativa y de ciza-
llamiento suficientemente elevado para dispersar y dimensio-
nar las partículas de caucho uniformemente a través de toda
la fase de monómero-polímero. La intensidad de la agitación
variará con el tamaño y la geometría del reactor pero, sin
30 embargo, la simple experimentación con un reactor agitado

1 - dado establecerá la cantidad suficiente de agitación necesaria para asegurar la dispersión homogénea de las partículas de caucho a través de toda la fase de monómero-polímero. El tamaño de partículas del caucho puede variar de un diámetro de partícula promedio ponderal de aproximadamente 0,5 a 10 micras, preferiblemente de 0,5 a 5 micras, para proporcionar un equilibrio entre la resistencia al impacto y el brillo de la polimezcla reforzada con caucho. Los regímenes de agitación y la agitación por cizallamiento superiores pueden disminuir el tamaño de la partícula de caucho dispersada y, por lo tanto, debe controlarse para proporcionar agitación suficiente para dimensionar las partículas al tamaño predeterminado necesario y asegurar dispersión homogénea.

15 En polimerización en estado estable, en el primer reactor, la composición monómerica continuamente cargada, que contiene de 1 a 20% en peso de caucho diénico, se dispersa casi instantáneamente, bajo agitación formando las partículas de caucho-monómero que, por polimerización completa forman partículas de caucho discretas. La conversión de monómeros a polímeros en la primera etapa se controla entre 20 10 a 50% y debe tener un nivel de porcentaje en peso que suministre un contenido de polímero superior al contenido de caucho de la composición monómera para asegurar la dispersión de la fase de monómero-caucho a una fase de partícula de caucho-monómero que tiene un tamaño predeterminado y que 25 está dispersado uniformemente a través de toda la fase de monómero-polímero.

30 Las partículas de caucho llegan a injertarse con un polímero en las primeras etapas, lo que ayuda a su dispersión y estabiliza la morfología de la partícula. Duran

1 - te la dispersión de las partículas de caucho-monómero, algo
de la fase de monómero-polímero se ocluye dentro de la par-
tícula. La cantidad total de fase de monómero-polímero
ocluida y polímero injertado, presente en las partículas,
5 puede ser de aproximadamente 1 a 5 gramos por cada gramo de
dicho caucho diénico.

La fase de caucho dispersada incrementa la ri-
gidez de la polimezcla polímera como se mide mediante su
resistencia al impacto Izod por la norma ASTM D-256-56. Se
10 ha encontrado que la resistencia al impacto de las polimez-
clas se incrementa con el porcentaje en peso de caucho dis-
persado en la polimezcla en el intervalo de 1 a 20% como
se usa en la presente invención. La resistencia al impacto
es también determinada por el tamaño de las partículas de
15 caucho dispersadas, suministrando las mayores partículas
mayor resistencia al impacto en el intervalo de 0,5 a 10 mi-
cras, medida como un diámetro de partícula promedio ponde-
ral con un fotosedimentómetro mediante el procedimiento pu-
blicado de Graves, M.J. y otros, "Size Analysis of Subsieve
20 Powders Using a Centrifugal Photosedimentometer" British
Chemical Engineering 9:742-744 (1964). Se usó un analiza-
dor de tamaño de partículas modelo 3000 de Martin Sweets
Company, 3131 West Market Street, Louisville, Kentucky.

El diámetro promedio ponderal de las partículas
25 de caucho afecta también el brillo, dando las partículas me-
nores mayor brillo y dando las partículas mayores bajo bri-
llo al artículo de polimezcla fabricado, tal como un produc-
to moldeado o laminado. Se deben equilibrar los requerimien-
tos de resistencia al impacto y de brillo al seleccionar un
30 tamaño de partícula de caucho óptimo. El intervalo de 0,5 a

1 10 micras puede usarse, prefiriéndose el intervalo de 0,5 a 5 micras y prefiriéndose aún más 0,8 a 3 micras para resistencia al impacto y brillo óptimos.

5 Con respecto al procedimiento, en el primer reactor, se debe (1) formar y dispersar la partícula de caucho, y (2) injertar y estabilizar la partícula de caucho manteniendo su tamaño y morfología o estructura. La cantidad de fase de monómero-polímero ocluida anteriormente descrita, se mantiene en un nivel predeterminado anteriormente

10 descrito, mediante polimerización en estado estacionario, en donde el monómero se convierte a polímero, por lo menos una porción del cual se injerta al caucho, estabilizando la partícula de caucho. Se ha encontrado que mientras mayor sea la cantidad de oclusión estabilizada dentro de la partícula

15 de caucho, más eficientemente es usada la fase de caucho para rigidizar la polimezcla. La partícula de caucho actúa con mucho como una partícula de caucho puro si las oclusiones se controlan en la cantidad anteriormente descrita durante su estabilización en las etapas iniciales y durante todo

20 el procedimiento de polimerización. La partícula de caucho se injerta también externamente, estabilizando su estructura en cuanto al tamaño y su dispersabilidad en la fase de monómero-polímero.

25 El primer reactor forma una mezcla de polimerización de una fase de monómero-polímero que tiene la fase de caucho descrita dispersada en la misma. La mezcla se polimeriza ulteriormente mediante polimerizaciones de etapas múltiples progresivas, de flujo sustancialmente lineal, avanzando la conversión del polímero desde aproximadamente 10 a 50% de

30 conversión en la primera etapa a 50 a 90% de conversión en

1 la etapa final de la zona de reacción agitada, isóbara de
 etapas. Esto proporciona un incremento gradual, progresivo
 del polímero en la fase del monómero-polímero. Se ha en-
 5 encontrado que esto es importante para mantener la morfología
 o estructura de las partículas dispersadas de caucho-monóme-
 ro.

Se ha encontrado posible analizar la cantidad
 de fase polímera ocluida total y polímeros injertados. El
 producto de polímezcla polimerizada final (1 gramo) se dis-
 10 persa en un disolvente 50/50 de acetona(metiletilcetona (10
 ml) que disuelve la matriz de fase polímera dejando disper-
 sada la fase de caucho. La fase de caucho se separa de la
 dispersión por centrifugación como un gel y se seca en un
 horno de vacío a 50°C durante 12 horas, y se pesa como un
 15 gel seco.

$$\begin{array}{l} \text{\% de gel seco} \\ \text{en la polímezcla} \end{array} = \frac{\text{peso del gel seco}}{\text{peso de polímezcla}} \times 100$$

$$\begin{array}{l} \text{\% de injerto y oclu} \\ \text{siones en el caucho} \end{array} = \frac{\text{\% de gel seco} - \text{\% de caucho}}{\text{\% de caucho}} \times 100$$

$$\begin{array}{l} \text{partes ** en peso de)} \\ \text{polímero de injerto)} \\ \text{y polímero ocluido)} \\ \text{por unidad de peso)} \\ \text{del caucho)} \end{array} = \frac{\text{\% de gel seco} - \text{\% de caucho}}{\text{por ciento de caucho}}$$

* Por ciento de caucho se determinó mediante análisis es-
 pectroquímico infrarrojo del gel seco.

** La presente invención tiene presente preferiblemente de
 aproximadamente 0,5 a 5 gramos de polímero ocluido e injer-
 30 tado por gramo de caucho diénico.

1 El índice de hinchamiento de las partículas de
injerto de caucho se determina tomando el gel seco anterior
y dispersándolo en tolueno durante 12 horas. El gel se se-
para por centrifugación y el tolueno sobrenadante se drena
5 libremente. El gel húmedo se pesa y después se seca en un
horno de vacío durante 12 horas a 50°C, y se pesa.

$$\text{Índice de hinchamiento} = \frac{\text{peso del gel húmedo}}{\text{peso del gel seco}}$$

10 Como se describió previamente, la cantidad de
oclusiones y polímero de injerto presentes en la partícula
de caucho se encuentra en un nivel de aproximadamente 0,5
a 5 partes por cada parte de caucho diénico. El porcentaje
de gel seco medido anteriormente es entonces el porcentaje
de gel en la polímezcla polimerizada y representa la fase
15 de caucho dispersada que tiene oclusiones polímeras e injer-
to polímero. El porcentaje de gel varía con el porcentaje
de caucho cargado en la composición de monómero y la canti-
dad total de injerto y polímero ocluido presente en la fase
de caucho.

20 El índice de hinchamiento del caucho como se
determinó anteriormente es importante para las propiedades
finales de la polímezcla. Un bajo índice de hinchamiento
indica que el caucho se ha reticulado por medio del monóme-
ro a medida que se polimeriza a una fase polímera en la par-
25 tícula de caucho monómero. Generalmente, la conversión de
monómero a polímero en la oclusión sigue el régimen de con-
versión de monómero a polímero en la fase de monómero-políme-
ro. Si la reacción en el segundo reactor se lleva a aproxi-
madamente 70 a 90% de conversión en lugar de 99 a 100% de
30 conversión, la mezcla de polimerización puede desvolatilizar

1 se separando los monómeros residuales de la polímezcla. Las
temperaturas de la mezcla de polimerización se elevan a
aproximadamente 185° a 250°C y los vapores de monómero se
separan para dar una polímezcla terminada. Las partículas
5 de caucho se reticulan calentando la mezcla desde aproxima-
damente 150° a 250°C durante un tiempo suficiente para reti-
cular las partículas de caucho, de manera que tengan un ín-
dice de hinchamiento de aproximadamente 7 a 20, preferible-
mente de aproximadamente 8 a 16.

10 Preferiblemente, el polímero de la fase matriz
de las polímezclas producidas mediante esta invención tiene
un índice de dispersión (M_w/M_n), en donde M_w es un peso mo-
lecular promedio en peso y M_n es un peso molecular promedio
en número, que varía de aproximadamente 2,0 a 4,0, preferi-
15 blemente 2,2 a 3,5. El índice de dispersión es bien conoci-
do para los expertos en la técnica y representa la distribu-
ción de peso molecular, teniendo los valores inferiores una
distribución de peso molecular estrecha y teniendo los valo-
res superiores una distribución de peso molecular más amplia.
20 El peso molecular promedio del polímero de la fase de matriz
varía preferiblemente de 170.000 a 500.000 M_w , teniendo un
peso molecular promedio en número de aproximadamente 50.000
a 200.000 M_n .

25

POLIMERIZACION EN ETAPAS

La polimerización después de la prepolimeriza-
ción se realiza preferiblemente en una zona de reacción agi-
tada, isóbara, en etapas, de flujo directo, cilíndrica, gene-
30 ralmente horizontal manteniendo condiciones de manera que se

1 polimerice la primera mezcla prepolimerizada mediante poli-
merización por flujo directo, sustancialmente lineal, en
etapas múltiples progresivas; todas las etapas operan con
5 agitación por cizallamiento y enfriamiento de fase vapor
con evaporación común bajo condiciones isóbaras en dicha
zona de reacción, proporcionando cada etapa con polimeriza-
ción en estado estacionario a temperatura controlada, y con
tacto intersuperficial líquido de etapa a etapa, estable-
ciendo un gradiente de presión hidráulica de la primera eta-
10 pa corriente abajo a la etapa final, causando flujo sustan-
cialmente lineal a través de la zona de reacción; todas las
etapas operan a niveles de conversión predeterminados, pro-
duciendo un polímero en la zona de reacción, que tiene una
distribución de peso molecular predeterminada y un peso mo-
15 lecular promedio predeterminado, manteniendo la integridad
estructural de dicha partícula de caucho dispersada, produ-
ciendo dicha zona de reacción una mezcla de polimerización
que tiene un contenido total del polímero que es determina-
do por la polimerización en estado estacionario, en etapas
20 múltiples y la evaporación de dichos monómeros.

El reactor opera bajo condiciones isóbaras con-
troladas. Para el intervalo de temperatura normalmente de
interés para los monómeros alquenilaromáticos, v.gr, polime-
rización de estireno, la presión de operación variará de 0,4
25 a 2,0 kg/cm². La reacción de estireno es exotérmica, y se
proporciona enfriamiento principalmente por evaporación de
una parte del monómero de la masa de reacción. Puede propor-
cionarse enfriamiento ulterior por medio de una camisa. Se
proporciona también enfriamiento mediante alimentación, de
30 monómero de recirculación condensado a la zona de reacción.

1 - La masa se encuentra en un estado de ebullición, y la temperatura se determina mediante la relación natural entre la presión de vapor y el punto de ebullición. Esta relación es también una función de las cantidades relativas de polímero, monómero y otras sustancias, (v.gr. caucho disuelto, disolventes y aditivos). Puesto que, a medida que el material progresa a través de este reactor, la cantidad de polímero se incrementa continuamente y la cantidad de monómero correspondiente disminuye por polimerización, y el contenido de monómero disminuye además debido a la pérdida por evaporación, la temperatura se incrementa progresivamente desde la etapa de entrada a la etapa de salida.

15 Para adaptar el hinchamiento natural de la masa en ebullición, y para suministrar espacio para el desprendimiento de vapor, el reactor se opera usualmente a un llenado de aproximadamente 10 a 90%, preferiblemente 40 a 80% de su volumen.

20 El vapor sale del reactor a un condensador externo, en donde se condensa y puede también sub-enfriarse. Este condensado puede entonces devolverse al compartimiento de entrada del reactor, en donde se recalienta por condensación de una fracción de los vapores previamente desprendidos y se mezcla con otros materiales entrantes libres.

25 En un reactor de etapas, de compartimientos múltiples, cada etapa está bien mezclada, y la masa de reacción es sustancialmente homogénea dentro de sí misma. Los discos que separan las etapas evitan el contraflujo de material entre compartimientos. La holgura entre el disco y la carcasa permite cierto contraflujo, y permite también el avance necesario del material a través de los compartimientos desde la

30

1 entrada del reactor hasta la salida del mismo, dando un flujo
2 sustancialmente lineal.

3 En un reactor de etapas, con compartimientos,
4 la primera etapa tiene un nivel de conversión relativamente
5 bajo, ya que está siendo alimentado continuamente por la
6 solución monómera. Sin embargo, el régimen de conversión
7 en esta etapa es relativamente elevado debido a la alta con-
8 centración de monómero.

9 En cada etapa subsiguiente, el nivel de conver-
10 sión es mayor que en la anterior, lo que tiende a disminuir
11 el régimen de conversión. La compensación de este efecto,
12 sin embargo, es debida a que la temperatura es mayor, y que
13 el monómero se está evaporando de la masa. De tal manera,
14 la conversión total a polímero obtenida por unidad de volu-
15 men de llenado del reactor de etapas, es mayor que la que
16 podría obtenerse en un reactor de una sola etapa produciendo
17 un nivel de conversión final igual, a la misma tempera-
18 tura.

19 La holgura entre los tabiques de los comparti-
20 mientos de disco rotatorio y la pared cilíndrica, puede ser
21 de 1 a 10% del radio de la envolvente, siendo los valores
22 mayores apropiados para el extremo de mayor conversión del
23 reactor, en donde la viscosidad está en el máximo. El flujo
24 hacia adelante de etapa a etapa de la mezcla de polimeriza-
25 ción, se realiza a través de esta holgura, y el vapor de la
26 mezcla de polimerización fluye en contracorriente también
27 a través de la holgura, por encima del nivel de la superfi-
28 cie de la masa.

29 La solución de monómero-polímero fluye a través
30 de la zona de reacción sustancialmente bajo flujo lineal,

1 con retromezclado disminuido a un mínimo, desde la primera
etapa a la etapa final bajo un gradiente de presión de lí-
quido desde la primera etapa a la última etapa. La tempe-
ratura en la zona de reacción se controla mediante presión,
5 en donde la presión se regula para hacer que la solución de
polimerización hierva bajo su calor de polimerización, se-
parando una fase de monómero-vapor a un régimen suficiente
para mantener la temperatura de la solución en polimeriza-
ción, en un nivel de 100° a 180°C y bajo condiciones isóba-
10 ras de 0,4 a 2,0 kg/cm².

El monómero, v.gr. estireno, se polimeriza ce-
diendo 233 calorías por gramo polimerizado. El calor de
evaporación del estireno de 83 calorías por gramo evapora-
do, y, por lo tanto, el reactor separa generalmente 2 kg.
15 de monómero del jarabe de polimerización por kilogramo de
poliestireno convertido que se recircula a la primera etapa
de polimerización a un régimen tal que mantiene polimeriza-
ción bajo estado estacionario, bajo temperatura controlada
y condiciones isóbaras.

20 Durante la operación, la zona de reacción puede
llenarse de aproximadamente 15 a 90% de su volumen con la so-
lución de polimerización, siendo ocupado su volumen restante
por los monómeros evaporados. Se retira una mezcla de la úl-
tima etapa de la zona de reacción, en donde el grado de con-
25 versión puede variar de aproximadamente 50% hasta tanto como
90%. Las últimas etapas de la zona de reacción se mantienen
generalmente a temperaturas superiores (130°-180°C) que el
primer reactor del sistema que produce polímeros que tienen
peso moleculares promedio en el intervalo inferior de 170.000
30 a 250.000 M_w. El polímero combinado puede tener un intervalo

1 de pesos moleculares de 170.000 a 350.000 M_w . Esta flexibi-
lidad produce la capacidad de producir una amplia gama de
polímeros de distribución de peso molecular variable y a
niveles variables de llenado de la zona de reacción.

5 Durante la operación de la zona de reacción de
etapas, se prefiere emplear un reactor agitado, isóbaro, de
etapas, continuo, que se controla mediante la retirada del
monómero evaporado por encima del nivel del líquido mante-
nido en el mismo, con el fin de controlar la temperatura en
10 dicha segunda zona de reacción. Esta corriente retirada de
monómero evaporado se condensa en un condensador y se rec-
oge en un receptor. Puede devolverse a la primera etapa de
la zona de reacción.

15 Un método preferido de controlar la zona de
reacción es la temperatura dentro de la etapa final del reac-
tor. El sistema de control implica percibir la temperatura
en la fase líquida en la etapa final del reactor y emplear
una señal así generada para controlar un controlador de tem-
peratura modificado por una señal de un generador de punto
20 fijo a un valor de temperatura preseleccionado. La señal
resultante, modificada por una señal generada por percepción
de la presión en la fase vapor de dicho reactor, se emplea
para controlar un controlador de presión que controla a su
vez una válvula de presión en la línea de ventilación del
25 receptor de monómero condensado recirculado. Ajustando así
la presión por encima del monómero condensado en el recep-
tor, la temperatura de la etapa final en el reactor es muy
precisa y rápidamente controlada a un valor preseleccionado
deseado. La temperatura en cada etapa alcanza rápidamente
30 un valor de equilibrio basado en la presión del reactor y el

1 contenido de sólidos polímeros de la solución de polimerización en cada etapa.

5 La utilización del procedimiento de la presente da un procedimiento de producción global para polímeros de alto peso molecular de polialquienil aromáticos de alta resistencia al impacto. La mezcla de polímero, caucho dispersado y monómero, denominada mezcla de polimerización, comprende el efluente de fase líquida del reactor. Dicha mezcla, que tiene un contenido de sólidos polímeros de aproximadamente 50 a aproximadamente 10 90% en peso, se retira del mismo por medios adecuados, tales como una bomba de engranajes, y se hace pasar a una zona o varias zonas de calentamiento y desvolatilización.

15 Una zona de desvolatilización puede operarse a presiones inferiores a la atmosférica, o grados de vacío. Sin embargo, el procedimiento de la presente invención puede operarse mediante el uso de dos o una multiplicidad de zonas de desvolatilización, según se desee. En el procedimiento descrito, los monómeros alquienil aromáticos evaporados, así como sus oligómeros inferiores, se separan de la primera zona de desvolatilización, se condensan y se hacen pasar a un receptor. Del receptor puede recircularse una corriente de monómeros y oligómeros condensados, a la primera etapa del reactor. Asimismo, los monómeros y oligómeros 20 evaporados en una segunda zona de desvolatilización operada generalmente a una presión algo menor que la primera, se retiran, se condensan y se hacen pasar a un receptor. De este receptor puede recircularse también al reactor una corriente de monómeros y oligómeros condensados. Preferiblemente, 25 los oligómeros evaporados en cualquier zona de desvolatiliza

30

1 - ción pueden separarse del monómero evaporado, por destilación, y recircularse separadamente a la zona de reacción o purgarse del procedimiento.

5 En la producción de ciertos polímeros deseados, generalmente se ha encontrado ventajoso añadir ciertos compuestos orgánicos de alto punto de ebullición a los polímeros producidos, y la adición se realiza preferiblemente durante la polimerización. Estos aditivos incluyen lubricantes internos tales como aceite mineral, u. otros aceites
10 pesados y agentes desmoldeantes tales como ácidos grasos, ésteres de ácido graso, o sales y ceras. Estas adiciones pueden hacerse convenientemente a la zona de reacción, y se hacen preferiblemente a la última etapa por medio de bombas dosificadoras múltiples.

15 Cuando se opera de la manera anteriormente descrita, el control apropiado de los reactores del tipo de llenado variable produce una de las ventajas extremadamente útiles de la capacidad de producir polímeros de propiedades físicas específicas y distribución de peso molecular específico,
20 fico, en un intervalo de capacidades de un nivel tan bajo como 30 hasta tan alto como 100% de la capacidad de diseño para la instalación de producción individual descrita. Esta flexibilidad en capacidad útil es altamente deseable para producir una respuesta rápida a los cambios en la demanda
25 de mercado para los polímeros totales o en el porcentaje de mercado para los varios polímeros producidos en dicha instalación de producción.

30 Los ejemplos siguientes se establecen para ilustrar más claramente los principios y la práctica de esta invención a todo experto en la técnica. No se pretende que -

1 sean restrictivos sino meramente ilustrativos de la inven-
ción aquí descrita. Todas las partes están en peso, a me-
nos que se indique otra cosa. Todos los pesos moleculares
están en valores promedio ponderales a menos que se indique
5 otra cosa.

EJEMPLO 1

10 Se prepararon soluciones de caucho que comprendían
95 partes de estireno y 5 partes de un caucho de polibutadi-
eno. Las soluciones se purgaron durante 2 horas con nitrógeno
para separar el oxígeno disuelto. Se hicieron estudios cin-
éticos a conversiones de 10 a 40% del monómero de estireno
en donde ocurre el mayor porcentaje de injerto, es decir,
15 aproximadamente 65%. Aquí, los regímenes de injerto se es-
tudian más exactamente porque los efectos de alta viscosidad
y gelificación no afectan los regímenes de polimerización y
de injerto. Los experimentos han demostrado que las conver-
siones por polimerización en masa, de 10 a 50%, establecen
20 aproximadamente 65% del injerto, mientras que la conversión
restante de 50 a 100% establece aproximadamente 35% del in-
jerto. Por lo tanto, la eficiencia de injerto es crítica en
las etapas primarias de la polimerización en masa y propor-
ciona el sistema más puro para estudiar la eficiencia de in-
25 jerto de un procedimiento de polimerización en masa.

Las soluciones se polimerizaron en masa térmi-
camente en tubos de 2,5 x 20 cm., con agitación. El agita-
dor fue una varilla de vidrio de 0,6 cm, que tenía discos
de 1,5 x 0,3 cm. separados cada 2,5 cm. a lo largo de la va-
30 rilla. A medida que las varillas se movían a través de la

EJEMPLO 2

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 usando etileno gaseoso como un compuesto monoolefínico alifático, para purgar la solución de caucho. La solubilidad de etileno en solución de estireno-caucho, se encontró que era aproximadamente 0,04% en peso, con base en la solución a 130°C y 3 atmósferas, como se polimerizó.

El análisis mostró que la conversión fue aproximadamente 20% y la fase de caucho contenía aproximadamente 220% de injerto en peso, con base en el caucho, siendo el peso molecular del poliestireno de la matriz de 345.000. Es evidente de los datos que el compuesto monoolefínico alifático, etileno, cuando se disuelve en cantidades menores en una solución de caucho/monómero, proporciona un procedimiento inesperadamente eficaz y de alto injerto para la polimerización en masa de soluciones que comprenden un monómero monoalquenilaromático que tiene un caucho diénico disuelto en el mismo. Es evidente que el compuesto olefínico forma radicales libres con dicho monómero alquenilaromático, que son más activos en la transferencia de cadena con dicho caucho que el monómero alquenilaromático solo, incrementando el nivel de injerto de dichas moléculas polímeras a dicha fase de caucho.

EJEMPLO 3

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 2, usando propileno y buteno-1 como compuestos olefínicos. La solubilidad del propileno, se encontró que era aproximadamen

1 - junta hermética a la presión, se indujeron regímenes de ci-
zallamiento de menos de 10 segundos⁻¹ en la solución, a 4
ciclos/segundo. Las conversiones se midieron precipitando
5 el polímero polimerizado en soluciones de metanol/agua, y
después filtrando y secando al vacío el polímero precipita-
do. Los pesos moleculares del polímero se midieron median-
te las viscosidades intrínsecas en tolueno a 25°C, usando
la fórmula

10
$$[\eta] = 1,7 \times 10^{-4} M^{0,69}$$

Los niveles de injerto se determinaron median-
te el ensayo ya descrito, usando acetona/metiletilcetona pa-
ra separar la fase de caucho injertado de la fase polímera.

15 La solución purgada con nitrógeno se polimeri-
zó a 130°C durante 1 hora y se enfrió rápidamente para aná-
lisis del peso molecular del polímero y el porcentaje de in-
jerto, que incluye el injerto que toma la forma de oclusio-
nes o injerto interno como contenido en las partículas de
20 caucho.

El análisis mostró que la conversión fue apro-
ximadamente 20% y la fase de caucho contenía aproximadamen-
te 70% de injerto en peso, con base en el caucho, siendo el
peso molecular de la fase de poliestireno de la matriz de
25 aproximadamente 382.000 M_w . Es evidente de los datos, que
el porcentaje de injerto es relativamente bajo, y el peso
molecular del polímero es relativamente elevado, mostrando
un bajo grado de transferencia de cadena con el caucho para
la eficacia de injerto.

1 te 0,3% en peso, con base en la solución, siendo la del buteno-1 de 1% en peso, ambas a 130°C y 3 atmósferas.

5 El análisis demostró que el propileno suministró un nivel de injerto de aproximadamente 220% con base en dicho caucho y un peso molecular de poliestireno de 338.000 M_w . El buteno-1 suministró un nivel de injerto de 140% y un peso molecular de 288.000 M_w .

EJEMPLO 4

10

Se usaron los procedimientos del ejemplo 1 con nitrógeno, purgando para separar el oxígeno y después disolviendo 5% en peso, con base en dicha solución, de hexeno-1 líquido en dicha solución como compuesto olefínico.

15

El análisis mostró un nivel de injerto de 90% y un peso molecular de 356.000. Es evidente que los compuestos olefínicos de mayor peso molecular no son tan eficaces para producir el injerto como las olefinas de menor peso molecular, y proporcionan aún una eficacia de injerto 30% mayor que los monómeros de estireno solos.

20

EJEMPLO 5

25 Se repitió el ejemplo 4 usando acetato de vinilo, disolviendo 5% en peso en la solución de caucho. El análisis mostró que el nivel de injerto era aproximadamente 180% con base en el caucho, teniendo la fase matriz del poliestireno un peso molecular de aproximadamente 330.000 M_w .

30

Es evidente que las olefinas sustituidas que no se polimerizan fácilmente consigo mismas, tienen la capacidad

1 de polimerizarse con radicales libres de estireno y formar radicales libres muy activos que dan una transferencia de cadena muy eficaz con caucho, para dar injerto de caucho mejorado y eficaz.

5

EJEMPLO 6

Una solución de monómero-caucho que consiste en 8 partes en peso de caucho de polibutadieno estereoespecífico en 92 partes en peso de monómero de estireno, se prepara agitando la mezcla a 40°C durante 8 horas. La mezcla usada contiene aproximadamente 35% de estructura 1,4-cis; aproximadamente 55% de estructura 1,4-trans, y aproximadamente 10% de estructura 1,2-vinílica, teniendo una viscosidad Mooney del caucho (ML-4, 100°C) de 55. A la composición monómera anterior se le agrega 0,5 partes de aceite mineral blanco, 0,1 partes en peso de 3-(3',5'-di-ter-butyl-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo y 40 partes en peso de monómero de estireno recirculado. Esta composición monómera se alimenta continuamente a 65 kg/hora a un reactor inicial de 380 litros, agitado con ancla, que trabaja a aproximadamente 50% de llenado y a 124°C, bajo una presión de nitrógeno de 1,4 kg/cm². El agitador es de una anchura de 79 cm. y gira a 65 rpm. Se bombea una primera mezcla que contiene aproximadamente 28% de poliestireno, desde el reactor anterior, a un régimen continuo a modo que se mantenga un llenado esencialmente constante en el mismo y fluye a la entrada del segundo reactor, un reactor isóbaro agitado, de etapas. El segundo reactor tiene una capacidad de 190 litros y trabaja a aproximadamente 40% de llenado.

1 El reactor tiene una longitud de 133 cm. El
agitador consiste en un árbol horizontal sobre la cual están
fijadas una serie de paletas de 5 cm. de anchura, alternan-
do a ángulos rectos entre sí, de un modo similar al mostra-
do en la Figura 1. A lo largo del árbol y girando con él
5 se encuentran cuatro discos circulares con una holgura de
pared radial promedio de 1 cm., girando a 15 rpm. Estos
discos están colocados para dividir el reactor en cinco eta-
pas de un volumen aproximadamente igual. La presión en es-
te reactor se mantiene en 2,0 kg./cm².

10 La segunda mezcla en la etapa final se mantie-
ne a aproximadamente 166°C y contiene aproximadamente 62%
de poliestireno. El vapor de estireno evaporado del segun-
do reactor se condensa y el condensado se devuelve al pri-
mer compartimiento. La segunda mezcla se bombea continua-
mente de la etapa final a un régimen que mantiene un llena-
do esencialmente constante en el segundo reactor, y se sumi-
nistra a la entrada del precalentador desvolatilizador. La
segunda mezcla sale del precalentador a aproximadamente
15 240°C y entra a una cámara desvolatilizadora mantenida a
50 torr. Los vapores volátiles de la segunda mezcla que sa-
len de la cámara desvolatilizadora se condensan y recircu-
lan al primer sistema de alimentación del precalentador del
reactor. Se retiran como purga aproximadamente 6,6 kg/hora
20 de los vapores desvolatilizados, condensados. La masa fundi-
da desvolatilizada, se alimenta desde la cámara desvolatili-
zadora a un extrusor que la transforma a una pluralidad de
hebras que son después enfriadas y cortadas en nódulos.

Propiedades típicas

30 Impacto Izod, barra de 1,8 cm x 1,8 cm,

1	23°C (kg-cm/cm)	7,1
	Resistencia a la tracción en el límite elástico (kg/cm ²)	268
5	Resistencia a la tracción en el fallo (kg/cm ²)	265
	Alargamiento a la tracción en el fallo (%)	33
	Índice de hinchamiento	9
	Partes de injerto y oclusiones/caucho	1,43:1
	Tamaño de partícula del caucho (micras)	1,5

10 Debe advertirse que el primer reactor se hizo trabajar a 124°C y el segundo reactor a aproximadamente 166°C, fabricándose con el primer reactor un primer polímero de peso molecular promedio elevado y con el segundo reactor un segundo polímero de peso molecular promedio inferior. El precalentador de la etapa separadora se hizo trabajar a 240°C,

15 causando la reticulación de la fase de caucho, dando a la fase de caucho un índice de hinchamiento de 9. Algo del polímero de bajo peso molecular puede formarse durante las etapas de calentamiento y separación. El polímero combinado de

20 la fase rígida se encuentra que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 240.000 M_w y un índice de dispersión de 3,1, representativo de la distribución de peso molecular. Las partículas de caucho tienen una morfología deseable teniendo un tamaño de partículas de 1,5 micras y teniendo

25 do una relación de nivel de injerto y oclusión a caucho de 1,43 a 1.

EJEMPLO 7

30 Se repite el ejemplo 6 usando una purga de etileno gaseoso durante las dos últimas horas de disolución

1	del caucho seguido por la polimerización en el reactor inicial, bajo una presión de etileno de 0,35 kg./cm ² manométricos. La solución de caucho durante la polimerización contenía aproximadamente 0,05% en peso del etileno disuelto. El	
5	análisis de la polimezcla tenía las siguientes propiedades:	
	Impacto Izod, (kg-cm/cm)	11,4
	Resistencia a la tracción en el límite elástico	310 kg/cm ²
	Resistencia a la tracción en el fallo	296 kg/cm ²
10	Alargamiento por tracción en el fallo (%)	49
	Indice de hinchamiento	13
	Partes de injerto y oclusiones/caucho:	2,5 (250% de injerto)
15	Tamaño de partícula de caucho (micras)	1,2

Es evidente del ejemplo 7, que el nivel de injerto es considerablemente mayor usando un compuesto olefínico disuelto en la solución de monómero/caucho durante la polimerización en masa. El mayor nivel de injerto proporciona propiedades físicas mejoradas a la polimezcla, incrementando la resistencia al impacto y el alargamiento en el fallo.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1^a.- Un procedimiento industrial de polimerización en masa para la preparación de polimezclas, a una temperatura de 80 a 180°C, de una solución de un monómero monoalquenilaromático que tiene de 1 a 20% en peso de un caucho diénico disuelto en la misma, caracterizado porque una cantidad pequeña de un compuesto mono-olefínico alifático se disuelve en dicha solución, seleccionándose dicha olefina de tal modo que durante la polimerización dicho compuesto olefínico forme radicales libres con dicho monómero monoalquenilaromático que son más reactivos que los radicales libres monoalquenilaromáticos en la transferencia de cadena con dicho caucho para aumentar el injerto de dicho caucho con dichas moléculas de polímero.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho compuesto monoalquenilaromático es estireno, α -metilestireno, cloroestireno, dicloroestireno, bromoestireno o dibromoestireno o sus mezclas, y dicho caucho diénico es polibutadieno, poliisopreno, poli-2-clorobutadieno, policiclopentadieno, copolímeros y copolímeros de bloques de butadieno-estireno, butadieno-cloropreno, cloropreno-estireno, cloropreno-isopreno, 2-clorobutadieno-1-

30
A

1 -clorobutadieno o sus mezclas.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho caucho diénico es polibutadieno y tiene un contenido de isómero cis de 30 a 98% y un intervalo de Tg desde -50°C a -105°C.

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha solución tiene presente de 0,001 a 3,0% en peso de un catalizador generador de radicales libres de peróxido de di-terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilo, carbonato de isopropilo o sus mezclas.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha solución incluye 60 a 98% en peso de dicho monómero monoalquenilaromático, de 1 a 39% en peso de un monómero de nitrilo alquenílico y de 1 a 20% en peso de dicho caucho diénico.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dichas partículas de caucho tienen presente injertado y ocluido polímero en una cantidad de 0,5 a 5 partes por parte de caucho.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho compuesto mono-olefínico alifático es un compuesto olefínico alifático sustituido o sus mezclas, siendo dicho compuesto mono-olefínico alifático etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, acetato de vinilo, acetato de alilo, éter etil-vinílico o sus mezclas presentes en cantidades de 0,01 a 5% en peso de dicha solución.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha polimerización en masa se efectúa

1 túa a temperaturas de 100 a 150°C y dicha solución se polime-
riza de tal modo que el 10 al 99% en peso de dichos monóme-
ros se convierten en polímero que tiene un peso molecular
que varía desde 150.000 a 500.000 M_w .

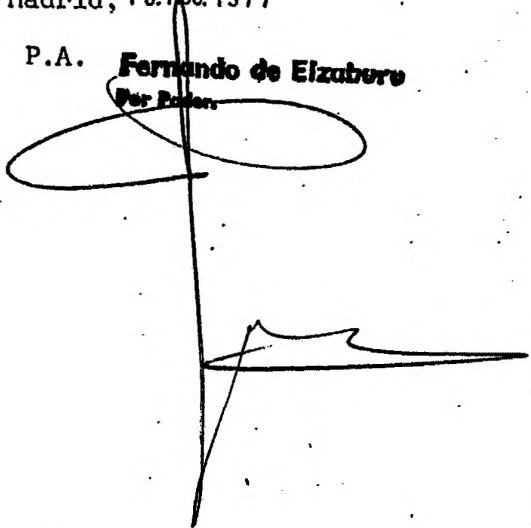
5 9ª.- Un procedimiento industrial de polimeriza-
ción en masa para la preparación de polimezclas.

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

10 Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 AGO. 1977

P.A. **Fernando de Elizaburu**
~~Per. P. A.~~



15

20

25

~~30~~