

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	401741	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION 29 JUL. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 51-91068	32 FECHA 30-7-1976	33 PAIS JAPON.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar un polimero con unidades de monomero diénico.		
71 SOLICITANTE (S) SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (sociedad japonesa).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE TOKIO (JAPON) 6-1, Otomachi 2-chome, Chiyoda-ku.		
72 INVENTOR (ES) 1) Shunichi KOYANAGI, 4) Ichiro KANEKO. 2) Michiro HASEGAWA, 5) Sensaku KATSUSHIMA. 3) Toshihido SHIMIZU, (todos de nacionalidad japonesa).		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.		

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

1

5

10

15

20

25

30

Resumen de lo expuesto.

En la polimerización de emulsión de un monómero diénico o de una mezcla conteniendo un monómero diénico y por lo menos otro monómero copolimerizable en un medio acuoso, la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes internas del reactor de polimerización y otras superficies en contacto con el monómero o con la mezcla monomérica pueden reducirse notablemente o evitarse, procurando capas de revestimiento de un órgano-polisiloxano sobre aquellas superficies, antes de la polimerización, aplicando el órgano-polisiloxano directamente a las superficies o aplicando uno, o una mezcla de, órgano-silanos hidrolizables, a las superficies, seguido de condensación de hidrólisis de los silanos, para formar el órgano-polisiloxano a pié de obra.

Fundamento del invento.

El presente invento se refiere a una mejora en la polimerización de emulsión de un monómero diénico o de una mezcla monomérica, conteniendo un monomero diénico en un medio acuoso, al objeto de reducir o evitar la deposición de incrustación de polímero sobre las paredes internas de un reactor de polimerización y otras superficies en contacto con el monómero o con las mezclas monoméricas. La polimerización de emulsión es la técnica más ampliamente practicada para la preparación de una variedad de látices de goma sintética, incluyendo goma de estireno-butadieno, goma de acrilonitrilo-butireno y goma de cloropreno, así como ciertas resinas sintéticas, incluyen-

1 do acrilonitrilo-butadieno-estireno y metilmetacrilato-
butadieno-estireno, en que está comprendido un monómero
diénico. Sin embargo, en la polimerización de emulsión de
la técnica anterior en un medio acuoso, un problema im-
5 portante es que se depositarán grandes cantidades de in-
crustación de polímero sobre las paredes internas del re-
actor de polimerización y otras superficies en contacto
con el monómero o los monómeros durante el transcurso de
la polimerización. Como resultado, la eficacia refrigera-
10 dora del reactor disminuye. Además, cualquier incrusta-
ción, que se desprenda de la superficie durante la poli-
merización y resulte eventualmente mezclada en el produc-
to polímero, deteriorará la calidad del polímero. Además,
la supresión de la incrustación separándola de las super-
15 ficies, no sólo requiere extenso trabajo y tiempo, sino
que también da ocasión a un serio problema sanitario de
los operarios, así como problemas ambientales de trabajo,
debido a la presencia de monómeros tóxicos, no reaccio-
20 nados, absorbidos en la incrustación.

El problema de la deposición de incrustación de polímero
en la polimerización de emulsión es especialmente formi-
dable cuando la pared del reactor y del agitador están
hechas de un metal, tal como un acero inoxidable, cuyas
25 verdaderas superficies están expuestas directamente al
monómero o a los monómeros. Esto ocurre porque la depo-
sición de incrustación de polímeros sobre tales superfi-
cies es extremadamente grande en su cantidad en la poli-
30 merización de emulsión, que comprende un monómero diénico

1 y puede hacerla imposible para poner en práctica la poli-
merización.

5 Métodos para la prevención de la deposición de incrusta-
ción de polímeros, se han propuesto respecto a la polime-
rización de monómeros de vinilo, tal como cloruro de vi-
nilo en un medio acuoso. De acuerdo con el método propues-
to, las paredes del reactor y otras superficies, se re-
vistan con ciertos compuestos orgánicos polares, aminas,
quinonas y aldehidos, así como tintes y semejantes (véa-
10 se, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº. 3.669.946). El
método, que usa estos compuestos para revestir las super-
ficies, es considerablemente eficaz en la polimerización
de monómeros de vinilo, pero esto no puede aplicarse efi-
cazmente a la polimerización de emulsión de un monómero
15 diénico o de una mezcla conteniendo cantidades sustancia-
les de un monómero diénico. Además, muchos de los compues-
tos son compuestos coloreados que tienden a causar inde-
seable decoloración o manchado al producto polímero. Ade-
20 más, algunos de ellos son tóxicos y producen un problema
sanitario a aquellos, que manipulan los productos.

Resumen del invento.

25 Por lo tanto, es un objeto del presente invento procurar
un medio eficaz para impedir la formación de incrustación
de polímero en la polimerización de emulsión, usual para
la preparación de un polímero con unidades de monómero
diénico en un medio acuoso en presencia de un emulsionan-
te y un iniciador de polimerización.

30 Puede alcanzarse el objeto arriba citado procurando una

1 capa de revestimiento de un órgano-polisiloxano sobre
las paredes internas del reactor de polimerización y otras
superficies que entren en contacto con la mezcla de po-
limerización, en la polimerización de emulsión usual,
5 aplicada por lo menos a un monómero diénico o a una mez-
cla monomérica conteniendo una cantidad sustancial de por
lo menos un monómero diénico o en la así llamada copoli-
merización de injerto de por lo menos un monómero no dié-
nico sobre un polímero diénico previamente formado.
10 El presente invento se basa en el descubrimiento, como
resultado de extensas investigaciones, de que pueden con-
seguirse efectos notables para impedir la formación de
incrustación de polímero procurando una capa de un com-
15 puesto de un órgano-polisiloxano sobre las paredes de un
reactor de polimerización y otras superficies, que se
pongan en contacto con el monómero o los monómeros. Este
método es tan eficaz, que puede eliminarse casi comple-
tamente la deposición de incrustación de polímero, sin
20 tener en cuenta el material que forme las superficies,
especialmente acero inoxidable o forrado con vidrio. El
método de este invento también es ventajoso porque los
compuestos de órgano-polisiloxano son generalmente inco-
lores y no causan la indeseada decoloración o los pro-
25 blemas de manchado y además porque su no toxicidad no
produce ninguna clase de problemas de salud de los obre-
ros.

Descripción detallada de ejecuciones preferidas.

30 El método del presente invento se caracteriza, como se

1 ha descrito más arriba, por la provisión de una capa de
un compuesto de órgano-polisiloxano sobre las paredes in-
ternas del reactor de polimerización y otras superficies
5 en contacto con un monómero diénico o una mezcla monomé-
rica, por lo menos con otro monómero copolimerizable en
la polimerización de emulsión.

De acuerdo con el procedimiento del presente invento, la
capa de un compuesto de órgano-polisiloxano sobre las pa-
redes internas de un reactor de polimerización, un agita-
10 dor previsto en el reactor y otras superficies, puestas
todas en contacto con el monómero o los monómeros, se
forma aplicando a aquellas superficies una solución o dis-
persión del compuesto de órgano-polisiloxano en un disol-
vente o en un medio dispersor adecuado, por un medio con-
15 vencional, tal como revestimiento de brocha y revestimien-
to de pulverización y sometiendo las superficies reve-
stidas a secado, si fuera necesario. La capa de órgano-po-
lisiloxano, alternativamente, puede ser formada aplican-
20 do a superficies similares un órgano-silano funcional
hidrolizable o una mezcla de dos o más de ellos como ta-
les o en una solución similar o dispersión y sometiendo
después los órgano-silanos a hidrólisis-condensación en
presencia de agua para producir en su lugar un órgano-po-
25 lisiloxano.

Los compuestos de órgano-polisiloxano, útiles para la
formación de la capa revestidora, de acuerdo con el pre-
sente invento no son particularmente limitativos en su
estructura molecular, grupos orgánicos enlazados a los
30

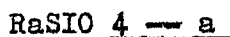
1 átomos de silicio en ello, grupos o átomos distintos a
los grupos orgánicos enlazados a los átomos de silicio y
grados de polimerización, en tanto tengan una propiedad
formadora de película. Los órgano-polisiloxanos, adecua-
5 dos para el método del invento, incluyen materiales de
silicona de cualquier tipo, tales como fluidos de sili-
cona, gomas de silicona y barnices de silicona, es decir
resinas de silicona.

10 Son ilustrativos de los fluidos de silicona, dimetil-po-
lisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, metilatilpolisilo-
xanos, metilhidrogenpolisiloxanos, metilfenilhidrogenpo-
lisiloxanos, trifluoropropilmetilpolisiloxanos y cuales-
quiera de ellos con pequeñas cantidades de grupos fun-
15 cionales, tales como grupos hidróxi y alcoxi, enlazados
a los átomos de silicio, conteniendo grupos de termina-
ción de cadena, tales como grupos de trimetilsililo, fe-
nildimetilsililo, vinildimetilsililo, etildimetilsililo e
hidrogendimetilsililo.

20 Entre los arriba mencionados fluidos de silicona son los
más preferidos metilhidrogenpolisiloxanos mezclados, si
fuera necesario, con una sal de metal (por ejemplo, oc-
toato de plomo) como un catalizador para la formación de
enlaces cruzados.

25 Son ilustrativos de las gomas de silicona, diorganopoli-
siloxanos, terminados en ambos extremos de la cadena con
grupos hidróxi, mezclas de los mismos con un alcoxi-silo-
xano o sus hidrólisis-condensados parciales, mezclas de
30 un diorganopolisiloxano, teniendo por lo menos dos grupos

1 alquenilos, tales como grupos de vinilo, enlazados direc-
tamente a los átomos de silicio en una molécula, en cual-
quier posición de las cadenas moleculares con un órgano
5 hidrogenopolisiloxano. Todas estas gomas de silicona son
curables por la formación de enlaces cruzados a tempera-
tura ambiente o a una temperatura elevada en presencia de
un catalizador tales como peróxidos orgánicos, sales de
metal de ácidos orgánicos y compuestos de platino o en
10 presencia de agua. Se prefiere, para formar una capa de
un órgano-polisiloxano- elástómero aplicando una solución
de composición de silicona vulcanizable a temperatura am-
biente (RTV) seguido de desecación y cura, si fuera nece-
sario, a una temperatura elevada. El mecanismo de la for-
15 mación de enlace cruzado es muy conocido en la tecnolo-
gía de siliconas y no limitativo.
Son ilustrativos, además de los barnices de silicona o
resinas de silicona, los órgano-polisiloxanos teniendo
una estructura molecular, que es curable en una estructu-
20 ra de red tridimensional. Se expresan por la fórmula de
unidad media



2

25 en que R es un grupo orgánico y a es un número positivo
en el alcance desde 1,0 hasta 1,8 . El grupo orgánico R
se representa a título de ejemplo por grupos de alquilo,
tales como metilo, etilo, propilo y butilo; grupos de
30 arilo, tales como el grupo fenilo; grupos alquenilo tales

1 como los grupos vinilo y alilo; y sus grupos sustituidos
con átomos de halógeno o grupos ciano en lugar de los
átomos de hidrógeno, enlazados a los átomos de carbono
en los grupos orgánicos. Estos barnices de silicona pue-
5 den ser aquellos modificados con resinas epoxi, resinas
alquídicas, resinas de melamina, resinas de poliéster o
semejantes.

Los barnices de silicona, adecuados para uso en el pre-
sente invento son preferentemente aquellos que son cura-
10 bles a temperatura ambiente o a una temperatura ligera-
mente elevada con el fin de facilitar la formación de una
capa de órgano-polisiloxano sobre las superficies.

De acuerdo con el método del presente invento, los arri-
15 ba citados fluidos de silicona, gomas de silicona y barn-
ices de silicona se prefiere que contengan grupos de
metilo a por lo menos 50% molares de todos los grupos or-
gánicos enlazados a los átomos de silico.

Se añade que, cuando el valor de a en la arriba mencio-
20 nada fórmula de unidad media, representando los barnices
de silicona, es 1,0 el órgano-polisiloxano, expresado
por la fórmula, se compone de solamente unidades de ór-
gano-siloxano trifuncionales, y puede ser un siliconato
de metal de álcali, representando por la fórmula general
25 $RSi(OM)_3$ en que M es un átomo de un metal de álcali y
se usa en la forma de una solución acuosa para fines de
revestimiento.

Es conveniente aplicar el organopolisiloxano formado, de
30 revestimiento, a las paredes internas del reactor de po-

1 limerización y otras superficies, en la forma de una so-
lución o dispersión en un disolvente adecuado o medio dis-
persante. Tales disolventes o medios de dispersión, son
5 agua, disolventes de hidrocarburo alifático o aromático,
disolventes de hidrocarburo clorados, disolventes de al-
cohol, disolventes de éster, disolventes de cetona y se-
mejantes. Cuando se usa el órgano-polisiloxano en la fór-
mula de una dispersión en agua, se prefiere que se añada
un adecuado agente dispersante, tal como un emulsionante.
10 Se recomienda en la mayoría de los casos que las capas re-
vestidoras, así formadas, se secalen con el fin de ace-
lerar la desecación y la cura del órgano-polisiloxano a
una temperatura, que alcanza desde la temperatura ambien-
te hasta 200°C. La cantidad del órgano polisiloxano-reves-
15 tidor aplicada a la superficie, suficiente para impedir
la deposición de incrustación de polímero, es por lo me-
nos de 0,001 g/m² en estado seco.
Algunas veces es aconsejable añadir pequeñas cantidades
20 de los compuestos de órgano-polisiloxano a la mezcla de
polimerización junto con el revestimiento de las superfi-
cias, con el fin de obtener otros resultados mejores de
la prevención de la incrustación de polímero. En este ca-
so, incidentalmente, los compuestos de organopolisiloxa-
25 no añadidos se dispersan fácilmente en el medio de poli-
merización acuoso, debido a la presencia de un agente
emulgante, que ha sido previamente incluido al objeto de
la polimerización de emulsión de un monómero diénico o de
30 una mezcla monomérica.

1 Entonces, el método alternativo para la formación de las
capas de órgano-polisiloxano sobre las varias superficies
de acuerdo con el presente invento es, como se ha mencio-
5 nado arriba, realizado por la aplicación de uno o de una
mezcla de dos o más órgano-silanos, hidrolizables, poli-
funcionales, por ejemplo, bifuncionales o trifuncionales,
en la forma de una solución orgánica o de una dispersión
acuosa y sometiendo los revestimientos de silano resul-
tantes a hidrólisis-condensación en presencia de agua a
10 temperatura ambiente o, si fuera necesario, con calenta-
miento para formar capas sobre el órgano-polisiloxano
curado en el mismo lugar.

15 Son ilustrativos de los órgano-silanos bifuncionales, usa-
dos en el método arriba citado, dimetildiclorosilano, di-
metilfenildiclorosilano, metiletildiclorosilano, didenil-
diclorosilano, metilvinildiclorosilano, dimetildimetoxi-
silano, dimetildietoxisilano, metilfenildietoxisilano,
difenildietoxisilano y metilvinildietoxisilano.

20 Son ilustrativos de los órgano-silanos trifuncionales,
metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, etiltricloro-
silano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, fe-
niltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, etiltrietoxisi-
lano, viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano.

25 Estos órgano-silanos bifuncionales y trifuncionales pue-
den usarse en la forma de mezcla con pequeñas cantidades
de silanos monofuncionales, tales como trimetilclorosil-
lano y trifeniletoxisilano o silanos tetrafuncionales, ta-
30 les como tetracloruro de silicio y etil ortosilicato.

1 Para los fines del método del presente invento, los ór-
gano-silanos polifuncionales hidrolizables preferidos con-
5 tienen grupos metilo a por lo menos 50% molares de todos
los grupos de hidrocarburos, enlazados directamente a los
átomos de silicio.

Los órgano-silanos hidrolizables, que son halógenosilanos
se usan para revestir las superficies en la forma de tales
o de una solución en el mismo disolvente orgánico, que se
ha mencionado aquí anteriormente con referencia a las so-
10 luciones de los compuestos de órgano-polisiloxano reves-
tidores, para formar subsiguientemente capas de revesti-
miento de órgano-polisiloxano, en el mismo lugar, por
reacción de hidrolisis-condensación en presencia de agua.
La reacción de hidrolisis-condensación puede proseguir
15 incluso a temperatura ambiente, opcionalmente con calen-
tamiento a una temperatura elevada con el fin de acelerar
la reacción.

Los organosilanos, que son alcoxisilanos, se aplican a
20 las superficies en la forma como tal o de una solución o
dispersión en un medio, tal como agua o un disolvente or-
gánico similar, seguido de hidrolisis-condensación de una
manera similar, para formar en el mismo lugar una capa de
25 órgano-polisiloxano. Es opcional usar una pequeña canti-
dad de un catalizador, tal como ácido, álcali y sales de
metal de ácido orgánico para acelerar por ello la rea-
cción de hidrolisis-condensación.

Ahora que las paredes internas del reactor de polimeri-
30 zación y otras superficies, que se ponen en contacto con

1 un monómero diénico o una mezcla monómerica, se proveen
de la capa revestidora de órgano-polisiloxano, se carga
agua, un emulgante, un iniciador de polimerización y otras
5 sustancias necesarias para la polimerización de emulsión,
así como el monómero diénico o mezcla monómerica, dentro
del reactor de polimerización y se efectúa un proceso
usual de polimerización de emulsión. Las proporciones
entre las sustancias así cargadas, tipos de emulgantes
10 y del iniciador de polimerización, temperatura de poli-
merización, velocidad de agitación y otras condiciones
operacionales, no son limitativas, pero pueden ser las
mismas que en la polimerización de emulsión convencio-
nal.

15 Ejemplos de monómeros diénicos, adecuados para el uso en
el método del presente invento son, 1,3-butadieno, iso-
preno, cloropreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-penta-
dieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,3-dicloro-1,3-bu-
tadieno, 1,3-ciclohexadieno, ciclopentadieno y semejantes.

20 Monómeros no diénicos, copolimerizables con los monómeros
diénicos, incluyen estireno, acrilonitrilo, metacriloni-
trilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, etilacrilato,
butilacrilato, 2-etilhexil acrilato, metil metacrilato,
25 etil metacrilato, n-butil metacrilato, glicidil metacri-
lato, α -cloro-acrilonitrilo, vinil isobutil éter, vinil
acetato, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, metil
vinil cetona, 2-vinil-piridina, 9-vinil carbazol, α -
metilestireno, etileno y propileno.

30 La polimerización de emulsión, de acuerdo con el presente

1 invento, comprende, además de la homopolimerización o co
polimerización del monómero diénico o monómeros arriba
5 mencionados, la polimerización de una mezcla del monóme-
ro o monómeros diénicos, arriba mencionados, y el monó-
mero o los monómeros no diénicos en la copolimerización
de injerto del monómero o los monómeros no diénicos so-
bre un polímero diénico previamente formado, siendo la
10 cantidad del componente de dieno, presente en cada mez-
cla copolimerizante tal que el polímero resultante con-
tenga unidades de monómero diénico en una fracción de
peso de por lo menos 5% o, particularmente, por lo menos
10%, siendo el resto unidades no diénicas.

Los emulgantes útiles en la polimerización de emulsión
15 del presente invento no son limitativos y se citan por
ejemplo por agentes superficie-activos aniónicos, tales
como lauril sulfato de sodio, estearato de sodio, dode-
cibenceno sulfonato de sodio, octilsulfosuccinato de
sodio, sales de sodio de ácido para-fin-sulfónicos, sa-
20 les de sodio de ácidos alquilnaftalenosulfónicos y rosina-
to de sodio y agentes superficie-activos no iónicos,
tales como monolaurato de sorbitano, alquil éteres de
polioxietileno, nonilfenil éteres de polioxietileno, mo-
nolaurato de polietilenglicol y monoestearatos de sor-
25 bitano de polioxietileno.

Los iniciadores de polimerización, útiles en la polime-
rización de emulsión se citan a título de ejemplo, ini-
ciadores solubles en agua, tales como persulfato de po-
30 tasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, hi-

1 droperóxido de cumeno y para-metano hidroperóxido; inicia-
dores solubles en monómero, tales como peróxido de lau-
roilo, diisopropilperoxi dicarbonato, 2-etil-hexilperoxi
dicarbonato, t-butilperoxi pivalato, y α, α' -azobisiso
5 butironitrilo y varios iniciadores de polimerización del
sistema redox.

Pueden añadirse otras sustancias a la mezcla de polime-
rización, de acuerdo con las necesidades, y éstas inclu-
yen agentes de transferencia de cadena, agentes de con-
10 trol de pH, inhibidores de oxidación, agentes antiestáti-
cos, y semejantes.

Los siguientes ejemplos ilustrarán ulteriormente el méto-
do del presente invento a título de ejecuciones típicas,
pero no para limitar el alcance del método inventivo. En
15 los ejemplos las partes y tantos por ciento son todos de
peso.

Ejemplo 1.

En este ejemplo se utilizaron reactores de polimerización
20 de acero inoxidable, cada uno equipado con un agitador.
Las paredes internas de cada reactor de polimerización
y las superficies del agitador fueron revestidas con una
solución al 3% de uno de los materiales de revestimiento
desde (a) hasta (i) según se especifica más abajo, en una
25 cantidad desde 0,01 hasta 0,05 g/m² como materia no vo-
látil, seguido de secado a temperatura ambiente durante
30 minutos, para formar una capa de órgano-polisiloxano.
El disolvente, usado para formar la solución, fue tolueno,
excepto en el material de revestimiento (e).

1 Material revestidor (a): fluido de dimetilsilicona (KF 96
Teniendo una viscosidad de 100 centistokes a 25°C.
Material de revestimiento (b): fluido de metilfenilsili-
cona- (KF 54).
5 Teniendo una viscosidad de 400 centistokes a 25°C.
Material de revestimiento (c): goma de silicona vulcaniza-
ble a temperatura ambiente (KE 47 RTV) curable por desal-
coholación condensación para formar enlaces cruzados.
Material de revestimiento (d): barniz de metilsilicona
10 (KR 252).
Material de revestimiento (e): fluido de metilhidrogen-
silicona con catalizador de cura en nafta de petróleo
(Polon T).
Material de revestimiento (f): barniz de metilfenilsili-
15 cona (KR 282).
Material de revestimiento (g): barniz de silicona modifi-
cado alquídicamente (KR 206).
Material de revestimiento (h): fluido de metilhidrogen-
20 polisiloxano (KF 99).
Material de revestimiento (i): fluido de metilmetoxipoli-
siloxano (KC 89).
25 Los arriba mencionados materiales de revestimiento son
todos productos de Shin-Etsu Chemical Co.Ltd.Japón con
los nombres comerciales entre paréntesis. En cada uno de
los reactores de polimerización así revestidos se intro-
dujeron 180 partes de agua, 4,5 partes de dodecilbenceno
sulfonato de sodio, 0,28 partes de t-dodecilmercaptano,
30 0,3 partes de persulfato de potasio, 75 partes de 1,3-

1 butadieno y 25 partes de estireno y se efectuó una sola pasada de polimerización de emulsión con agitación a 50°C durante 12 horas.

5 A fines comparativos se efectuó un ensayo similar con reactor de polimerización no revestido, del mismo tipo. Los resultados de los arriba citados ensayos números 1-10 se exponen en la Tabla I para mostrar la cantidad de incrustación de polímero depositada sobre la superficie durante la marcha de polimerización.

10

Ensayo No.	Tabla I Material Revestimiento.	Incrustación de polímero g/m ²
1	Ninguno	320
2	(a)	12
3	(b)	20
4	(c)	2
5	(d)	0
6	(e)	0
7	(f)	2
8	(g)	5
9	(h)	0
10	(i)	0

15

Ejemplo 2.

25 Las paredes interiores de cada reactor de polimerización de acero inoxidable y las superficies del agitador, instalado dentro del reactor, fueron revestidas con una solución al 5% de uno de los materiales de revestimiento (d) y (f) arriba citados y (j) hasta (m) según se espe-

30

1

cifica más abajo y preparados por dilución con cloruro de metileno, y los revestimientos resultantes fueron sometidos a desecación a temperatura ambiente durante 30 minutos en los ensayos 12-14, 16 y 17 y a 200°C durante 1 hora en el ensayo nº.15. En el ensayo nº 11, que fue dirigido para el control, no se realizó ningún revestimiento.

5

Material de revestimiento (j): KF 99 (véase arriba) mezclado con 0,5% de octoato de plomo.

10

Material de revestimiento (k): KC 89 (véase arriba), mezclado con 0,3% (basado en el siloxano) de cloruro de hierro (III).

15

Material de revestimiento (l): mezcla de 50 gr. de dimetilpolisiloxano, terminado con grupos hidroxil en ambos extremos de la cadena, teniendo una viscosidad de 20 centistokes a 25°C; 10 gr. de etil ortosilicato y 0,5 gr. de dibutilestanoilaurato.

20

Material de revestimiento (m): mezcla de 50 gr. de un metilvinilpolisiloxano, teniendo una viscosidad de 10 centistokes a 25°C y 50 gr. de KF 99 (véase arriba) mezclado con una solución de isopropil alcohol de ácido cloroplatínico en una cantidad de 10 mg como platino.

25

En el reactor así revestido se introdujeron 200 partes de agua, 4,5 partes de laurilbencenosulfonato de sodio, 0,18 partes de dodecilmercaptano, 0,05 partes de tetrasodio etileno-diaminotetraacetato, 0,08 partes de sulfóxilato de formaldehído de sodio, 0,5 partes de hidróperóxido de paramentano, 71 partes de sulfato de hierro

30

(II), 0,5 partes de ortofosfato de sodio, 71 partes de 1,3-butadieno y 29 partes de estireno. Después se realizó la polimerización con cada reactor con agitación a 5°C durante 10 horas. Después de completar cada marcha de polimerización, la mezcla de polimerización fue descargada fuera del reactor, se aplicó un chorro de agua sobre la superficie y después se emprendieron subsiguientes lotes de polimerización con la misma formulación y bajo las mismas condiciones operacionales. Tales marchas de polimerización fueron repetidas para registrar el número de marchas, en que la deposición o formaciones de incrustación de polímero sobre las superficies no excediera de 1 g/m². El número de marchas, aquí registradas, se ilustra en la Tabla II bajo el título de "Nº", de marchas sin incrustación".

TABLA II

Ensayo No.	Material revestidor	No. de lotes sin incrustación.
11	Ninguno	0
12	(j)	13
13	(k)	16
14	(d)	5
15	(f)	22
16	(l)	19
17	(m)	21

Ejemplo 3.

Un reactor de polimerización, forrado con vidrio, equipado con un agitador, fue empleado en este ejemplo. Las

1 paredes internas de cada reactor de polimerización y las superficies del agitador fueron revestidas con una solución al 3% de tetracloruro de carbono, de material revestidor (n) hasta (p) según se especifica más abajo, y el mismo (h), usado en el ejemplo 1, seguido de desecación a temperatura ambiente durante 1 hora, para formar una capa de organopolisiloxano, en los ensayos núms. 19 hasta 22, excepto en el ensayo número 18, que fue dirigido al control.

5

10 Material de revestimiento (n) mezcla de dimetildiclorosilano y metiltriclorosilano en cantidades iguales. Material revestidor (o) : trifluoropropilmetilpolisiloxano, teniendo una viscosidad de 5 centistokes a 25°C. Material de revestimiento (p): dimetilpolisiloxano, terminado en ambos extremos de cadena con grupos hidroxilo, teniendo una viscosidad de 20 centistokes a 25°C.

15

20 En el reactor de polimerización, así revestido, se introdujeron 180 partes de agua, 4 partes de oleato sódico, 1 parte de ácido oléico, 0,5 parte de t-dodecilmercaptano, 0,1 parte de pirofosfato de sodio, 0,3 parte de persulfato potásico, 74 partes de 1,3-butadieno y 26 partes de acrilonitrilo y una sola marcha de polimerización de emulsión se realizó a 40°C durante 12 horas.

25

30 Los resultados de los ensayos números 18-22 se exponen en la Tabla III para mostrar la cantidad de deposición de incrustación de polímero, que ocurrió en la marcha de polimerización.

1

Table III

Ensayo No.	Material revestidor	Incrustación de polímero g/m ²
18	Ninguno	45
19	(n)	0
20	(o)	0
21	(p)	0
22	(h)	0

5

10

Ejemplo 4.

Las paredes interiores de cada uno de los reactores de polimerización de acero inoxidable y las superficies del agitador fueron revestidas con uno de los materiales de revestimiento (q) hasta (t) según se especifica más abajo o el mismo (j) que se usó en el Ejemplo 2, de la misma manera que en el Ejemplo 2, exceptuando que la desecación se efectuó a 90°C durante 30 minutos en todos los ensayos números 24-28 para formar una capa de organopolisiloxano. El ensayo 23 fue un control, en el que no se emprendió ningún revestimiento.

15

20

Material de revestimiento (q): resina de silicona compuesta de 52% molares de unidades de dimetilsiloxano y 48% molares de unidades de metilsiloxano mezclados con 0,1% de octoato de hierro.

25

Material de revestimiento (r): barniz de metilsilicona KR: 20 (producto de Shin-Etsu Chemical Co.) mezclado con 0,1% (basado en el siloxano) de octoato de hierro.

30

Material de revestimiento (s): barniz de metilfenilsili-

1 cona KR 272 (producto de Shin-Etsu Chemical Co.).
 Material de revestimiento (t): KC 89 (véase arriba) mez-
 clado con 0,5% (basado en el siloxano) de cloruro de hie-
 rro (III).

5 En cada reactor de polimerización, así revestido, se in-
 trodujeron 30 partes de un látex de polibutadieno con un
 contenido sólido de 50%; 50 partes de estireno, 20 par-
 tes de acrilonitrilo, 0,1 parte de t-hexadecilmercapta-
 no, 0,5 parte de oleato potásico y 0,5 partes de persul-
 10 fato de potasio y una sola marcha de polimerización de
 emulsión se efectuó a 50°C durante 15 horas, para produ-
 cir una resina de ABS.

15 La cantidad de incrustación de polímero depositado so-
 bre las superficies en cada ensayo se expone en la Ta-
 bla IV.

Tabla IV

Ensayo No.	Material revestidor	Incrustación de polímero g/m
20 23	Ninguno	180
24	(j)	0
25 25	(q)	0
26	(r)	0
27	(s)	0
25 28	(t)	0

Ejemplo 5.

30 Las paredes interiores de cada reactor de polimerización
 de acero inoxidable y las superficies del agitador, equi

1 pado con los mismos, se revistieron con uno de los mate-
riales de revestimiento desde (u) hasta (y) según se es-
pecifica más abajo o el mismo (s) que se utilizó en el
Ejemplo 4, para formar una capa de órgano-polisiloxano.
5 En el revestimiento se usaron soluciones al 5% de benceno
del órgano-polisiloxano en los ensayos números 30-33 y
dispersiones o soluciones acuosas de las siliconas de con-
centración al 5% en los ensayos números 34-36. Las condi-
ciones de secado o cura se variaron, como se ilustra en
10 la Tabla V. En el ensayo nº. 29, que fue un control, no
se emprendió ningún revestimiento.
Material de revestimiento (u): barniz de metilsilicona KR
251 (producto de Shin-Etsu Chemical Co.).
15 Material de revestimiento (v): KR 251 (véase arriba) mez-
clado con 0,5% (basado en el siloxano) de octoato de hie-
rro.
Material de revestimiento (w): emulsión acuosa del metil-
hidrogenpolisiloxano, Polon MR (producto de Shin-Etsu Che-
20 mical Co.).
Material de revestimiento (x): Polon MR (véase arriba)
mezclado con 0,5 (basado en el siloxano) de octoato de
zinc.
25 Material de revestimiento (y): solución acuosa de metil-
siliconato de sodio, Polon C (producto de Shin-Etsu Che-
mical Co.).
En cada reactor de polimerización, así revestido se in-
trodujeron 180 partes de agua 4,5 partes de sulfonato de
30 laurilbenceno de sodio, 0,28 partes de t-dodecilmercapta-

1 no, 0,3 partes de persulfato potásico, 40 partes de 1,3-butadieno, 54 partes de metil metacrilato y 4 partes de estireno.

5 Entonces la polimerización de emulsión se realizó con cada reactor con agitación a 50°C durante 10 horas, de la misma manera que en el Ejemplo 2 para determinar "No. de marchas sin incrustación ". Los resultados se exponen en la tabla V.

Tabla V

10	Ensayo No.	Material revestidor	Secado/Curado	No. de lotes sin incrustación.
	29	Ninguno	-----	0
	30	(u)	R.T., 30 minutos	5
15	31	(v)	150°C, 1 hora	18
	32	(s)	R.T., 30 minutos	4
	33	(s)	200°C, 1 hora	32
	34	(w)	R.T., 30 minutos	3
	35	(x)	R.T., 30 minutos	11
20	36	(y)	90°C, 30 minutos	5

Nota: R.T. es la temperatura ambiente.

Ejemplo 6.

25 Las paredes interiores de cada reactor de polimerización de acero inoxidable y las superficies del agitador, instalado en el mismo, se revistieron con una solución al 10% de uno de los materiales de revestimiento (z), (aa) y (bb) como se especifica más abajo y los mismos (c), (h), 30 (i) y (u), como se habían usado previamente y se preparó

1 por dilución con xileno. Los revestimientos resultantes
fueron sometidos a desecación a 90°C durante 30 minutos,
a título de ensayo núms. 38-44 para producir una capa de
5 órgano-polisiloxano. El ensayo nº. 37 fue un control en
que no se emprendió ningún revestimiento.

Material de revestimiento (z): barniz de metilsilicona
KR 253 (producto de Shin-Etsu Chemical Co.).

Material de revestimiento (aa): goma de silicona vulca-
nizable a temperatura ambiente KE 41 RTV (producto de
10 Shin-Etsu Chemical Co.), que es curable por reacción de
condensación entre un silano, conteniendo acetoxi y un
dimetilpolixiloxano, terminado en hidroxilo.

Material de revestimiento (bb): barniz de silicona modi-
ficado alquídicamente KR 201 (producto de Shin-Etsu Che-
15 mical Co.).

En cada reactor de polimerización, así revestido se in-
trodujeron 5.320 partes de agua, 38 partes de hidróxido
sódico, 24 partes de sal de sodio de un condensado de
20 ácido sulfónico de formaldehído-naftaleno, 24 partes de
persulfato de potasio, 160 de resina, 14 partes de n-do-
decilmercaptano y 4.000 partes de cloropreno. Entonces
se efectuó la polimerización de emulsión con agitación a
temperaturas de 40 a 45°C hasta que la conversión de mo-
25 nómero alcanzó alrededor de 70%. Después de ello, se añ-
dieron a la mezcla de polimerización 1.680 partes de
agua, 8 partes de la sal de sodio del condensado de for-
maldehído-ácido naftalenosulfónico, 17 partes de sulfo-
30 nato de laurilbenceno de sodio, 1.120 partes de benceno,

1 8 partes de fenotiacina y 140 partes de fenil-~~B~~-nafti-
 lamina para continuar la reacción de polimerización a la
 misma temperatura.
 5 Como un resultado de cada ensayo arriba dado, la cantidad
 de deposición de incrustación de polímero sobre las super-
 ficies fue como se expone en la Tabla VI.

Tabla VI

Ensayo No.	Material revestidor	Incrustación de polímero
10 37	Ninguno	1,200
38	(z)	18
39	(u)	10
40	(h)	2
15 41	(c)	0
42	(i)	5
43	(aa)	0
44	(bb)	0

20 La presente patente de invención reacerá sobre las si-
 guientes reivindicaciones.

o-o-o-o-o-o-o-o-o

o-o-o-o-o

o

25

30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar un polímero con unidades de monómero diénico, en una fracción de peso de por lo menos 5% por polimerización de emulsión en un medio acuoso, en presencia de un emulsionante y un iniciador de polimerización en un reactor de polimerización, caracterizado por la mejora que comprende la formación de una capa revestidora de un órgano-polisiloxano sobre las superficies de las paredes interiores del reactor de polimerización y otros instrumentos en contacto con la mezcla de polimerización.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la formación de dicha capa de revestimiento se efectúa aplicando una solución ó dispersión del órgano-polisiloxano a dichas superficies.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la formación de dicha capa revestidora se realiza aplicando una solución o dispersión de por lo menos un órgano-xilano hidrolizable a dichas superficies y condensando por hidrólisis dicho órgano-xilano en su sitio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho órgano-polisiloxano es curable por enlace cruzado.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho órgano-polisiloxano contiene grupos metilo en una cantidad de por lo menos 50% molares de todos los grupos orgánicos enlazados a los átomos de silicio.

30

1	6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho órgano-polisiloxano es un silanolato de alcali.
5	7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicha capa revestidora, formada sobre dichas superficies, es de por lo menos 0,001 g/m ² una vez sacado.
10	8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mismo o diferente órgano-polisiloxano se añade adicionalmente a la mezcla de polimerización.
15	9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho órgano-polisiloxano es un fluido de metilhidrogen-polisiloxano, mezclado en un catalizador curador.
20	10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho órgano-polisiloxano es un elastómero de silicona, vulcanizable a temperatura ambiente.
25	11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho órgano-polisiloxano es una resina de órgano-polisiloxano, curable a temperatura ambiente.
30	12.- Procedimiento para preparar un polímero con unidades de monómero diénico.

[Handwritten mark]

1
5
10
15
20
25
30

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

29 JUL. 1977

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Alfonso Sanchez

AS