

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 DEC 1978

(19) ES (11) (21)

469041

NUMERO

(10) A1

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

FECHA DE PRESENTACION

21 de abril 1978

469041

**PATENTE DE INVENCION**

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	CO8F	
<b>(54) TITULO DE LA INVENCION</b>		
"Procedimiento para la preparación de polímeros vinílicos injertados en matrices elastoméricas".		
<b>(71) SOLICITANTE (ES)</b>		
Consejo Superior de Investigaciones Científicas		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
Serrano, 117 - Madrid-6		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
D. Enrique López Madruga, D. Julio San Román del Barrio y D. José Fontán Yanes		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
Consejo Superior de Investigaciones Científicas		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
D. Javier Trueba Gutierrez		

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de polímeros o copolímeros de injerto mediante un procedimiento de polimerización en suspensión, utilizando una solución prepolimerizada de un polímero elastomérico en un monómero vinílico. El polímero o copolímero de injerto obtenido por este procedimiento tiene la ventaja de presentar un tamaño de perlas homogéneo, así como una distribución de tamaños estrecha. Se logra además una adecuada dispersión de la fase elastomérica en la matriz rígida de polímero vinílico, lo que proporciona productos de gran uniformidad, con buen brillo y excelentes propiedades.

El compuesto resultante es un sistema heterogéneo difásico, ya que los polímeros, con una estructura química diferente, son incompatibles. Las propiedades y la apariencia de los polímeros elastomodificados dependen de la composición y de la forma en la que la fase elastomérica se incorpora a la matriz del polímero rígido.

La preparación de polímeros elastomodificados presenta fundamentalmente dos problemas que están relacionados con la naturaleza heterofásica del sistema y con la formación de productos entrecruzados por la apertura de los enlaces olefínicos del elastómero.

Debido a la incompatibilidad de los polímeros vinílicos con elastómeros, su mezcla física conduce a productos totalmente heterogéneos que no presentan una adecuada uniformidad de propiedades. El tamaño de partícula en una mezcla mecánica varía con la cantidad de trabajo termomecánico, por lo que, en general, se obtiene una gran variedad de tamaños, formas y distribución de fases. Lógicamente, las partículas de elastómero en la mezcla mecánica, no contienen polímero rígido ocluído y su forma es totalmente irregular.

Igualmente, los polímeros preparados por mezcla de una emulsión de polímero vinílico y un látex de caucho, aunque son productos con una distribución más homogénea de fases, no tienen buenas propiedades puesto que las partículas de elastómero no contienen polímero rígido ocluído y presentan una distribución de tamaños bastante ancha; además hay que considerar que en la mezcla de emulsión y látex es necesario un proceso posterior de coagulación y secado de los polímeros.

30 Cuando se polimeriza una solución de elastómero en el monómero vinílico sin

agitación, la disipación del calor durante la polimerización es tan mala que o se produce aceleración de la reacción, o la polimerización es tan lenta que el proceso deja de ser rentable, conduciendo además a productos muy heterogéneos que se hinchan, sin llegar a dar soluciones completas en disolventes orgánicos comunes y en los procesos de moldeo dan piezas con un pésimo acabado que contienen grandes imperfecciones.

Un sistema polimérico de tipo caucho -vítreo en el que los componentes tienen suficiente afinidad para que sean mutuamente solubles o compatibles no tiene valor como plástico impacto. Por otra parte, sistemas poliméricos cuya afinidad es tan baja que no pueden ser mezclados de forma homogénea, tampoco presentan buen impacto. Para obtener un plástico con buen impacto se requiere que los componentes tengan suficiente afinidad para que se establezca la adhesión necesaria en la interfase caucho-vítrea, sin que se destruya el carácter difásico por compatibilidad.

Hasta el momento el método más adecuado para lograr una buena adhesión de fases ha sido el injerto de monómeros que dan polímeros típicamente vítreos a una matriz de caucho; el elastómero resulta así compatible con los alrededores de la fase vítrea que se une químicamente al caucho en la interfase. Las reacciones de injerto se presentan fundamentalmente cuando los polímeros utilizados tienen en su cadena átomos de hidrógeno o de halógenos lábiles o bien con insaturaciones residuales. La utilización de elastómeros diénicos en las reacciones de polimerización de monómeros vinílicos, conduce a la obtención de apreciables cantidades de copolímero de injerto, que actúa como un agente emulsificante que estabiliza las heterofases del sistema, de tal manera, que el sistema polimérico puede ser considerado como una emulsión polimérica de caucho en polímero vinílico en la que el copolímero de injerto actúa como estabilizante situándose en la interfase, como si estuviera formando una barrera protectora de coalescencia. En cuanto al tipo y estructura de los diferentes cauchos puede decirse que deben ser polibutadienos con el mínimo contenido en gel posible, no influyendo apreciablemente su estructura - 1,4 cis, 1,4 trans, 1,2 ó 3,4 vinil aunque se obtienen resultados óptimos con polibutadienos con un alto contenido de estructuras 1,4 cis.

Considerando los posibles mecanismos de formación de copolímero de injerto por vía radical, se ha comprobado que el iniciador juega un importante papel en el injerto a cadenas de caucho. En general se obtienen buenos rendimientos utilizando iniciadores peroxídicos capaces de abstraer hidrógenos lábiles, mientras que los azocompuestos no resultan suficientemente eficaces.

La microscopía óptica y microscopía electrónica ha demostrado que, cuando se realiza la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de caucho con agitación, el producto que se obtiene está constituido morfológicamente por una fase de partículas de caucho dispersas en una matriz de polímero vinílico rígido. Las partículas de caucho presentan en general formas más o menos esféricas, con una distribución de tamaños bastante estrecha, que contienen en su interior partículas de polímero rígido formando microfases rígidas dentro de la fase elastomérica.

Intimamente relacionado con la agitación del sistema, está el fenómeno llamado de inversión de fase, totalmente necesario para obtener un material uniforme con buenas propiedades, de tal manera que la estructura morfológica del polímero obtenido a conversión total, está determinada por la estructura del polímero en la fase emulsionada durante un período de reacción relativamente breve que sigue a la inversión de fase. La inversión de fase es un fenómeno dinámico que aparece cuando el volumen de la fase de solución de polímero vinílico en monómero se iguala al volumen de la fase de solución de caucho en monómero vinílico. En ese momento, la fase de solución de caucho en monómero, pasa a ser la fase discreta en la que el monómero vinílico migra hacia la superficie, disminuyendo paulatinamente su volumen hasta que alcanza un tamaño mínimo y constante cuando la viscosidad de la fase de caucho es excesivamente elevada para que exista difusión. El monómero vinílico que permanece en la fase de caucho termina de polimerizar en su interior por no poder difundirse, formando así pequeños microgeles en el interior de la fase elastomérica, lo que hace que aumente la eficacia del caucho como reforzante.

La velocidad a la que se produce la inversión de fase depende fundamentalmente de la viscosidad del medio de reacción y, puesto que la viscosidad es muy elevada, teniendo en cuenta que la fase continua está constituida inicialmente por una solución de caucho en monómero, la velocidad de inversión de fase es mucho más pequeña que la de polimerización, por lo que la emulsión solidificaría en la fase no invertida. La agitación incrementa la velocidad de inversión de fase ya que se produce un mayor número de choques entre las partículas que constituyen la fase discreta y, por lo tanto, con una agitación adecuada puede completarse la inversión de fase en un pequeño intervalo de conversión.

Una vez alcanzada la inversión de fase, la polimerización puede completarse

en masa o en suspensión, siendo más conveniente la técnica de suspensión ya que la masa de reacción alcanza viscosidades elevadas, lo que hace muy difícil una buena disipación del calor, además de que una temperatura elevada podría provocar un grado de entrecruzamiento indeseable.

5                   La polimerización en suspensión presenta fundamentalmente dos problemas: - estabilidad del sistema y control y homogeneidad de tamaños de las perlas obtenidas. La estabilidad de la suspensión se mantiene a lo largo de la reacción por medio de agentes de suspensión cuya misión principal es evitar la formación de aglomeraciones durante la reacción de polimerización. Para ello, el agente de suspensión debe mantener el medio  
10 de reacción con una viscosidad apropiada o bien, recubrir a las gotas de monómero o de prepolímero de una pequeña película que actúe como barrera protectora de coalescencia. Los agentes de suspensión comunmente empleados son de dos tipos: inorgánicos y orgánicos. Los agentes de suspensión de tipo inorgánico, talco, bentonita, etc., son más baratos pero contaminan el material y generalmente requieren la adición de pequeñas -  
15 cantidades de otras sustancias como fosfatos ácidos o polifosfatos que promuevan la dispersión de este tipo de estabilizadores de suspensión.

Los agentes de suspensión orgánicos presentan la ventaja de que se necesitan pequeñas concentraciones para obtener una suspensión estable. Los agentes de suspensión utilizados en este procedimiento son agentes orgánicos, obteniéndose buenos resultados  
20 con un copolímero de ácido acrílico-acrilato de 2-etilhexilo. También da buenos resultados hidroxietilcelulosa en proporciones adecuadas e incluso N-vinil pirrolidona.

El tamaño y homogeneidad de las perlas obtenidas depende de la geometría - del reactor, del tipo de agitador, de la velocidad de agitación y del tipo y concentración del agente de suspensión utilizado.

25                   Por las características del proceso es necesario tener un riguroso control de - temperatura, de ello depende parcialmente el que se obtengan productos uniformes con estrecha distribución de tamaños.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en esta invención se describe un -  
30 procedimiento de obtención de polímeros vinílicos injertados, mediante prepolimerización en masa por vía radical de una solución de caucho en monómeros vinílicos hasta alcanzar la inversión de fase, lo que depende del contenido en caucho, seguido de la polimerización en suspensión del siruposo.

### Descripción del procedimiento

En este procedimiento, la obtención de polímeros vinílicos injertados en matrices elastómericas se realiza en dos etapas: una primera etapa de polimerización en masa hasta conversiones que dependen del porcentaje de elastómero utilizado, con agitación turbulenta, y a continuación una segunda etapa de polimerización en suspensión, en la que la relación monómero (o prepolímero): agua es de 1:2, utilizando como agentes de suspensión un copolímero de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexilo e hidroxietilcelulosa.

En la primera etapa se utiliza como iniciador peróxido de lauroilo, mientras que para la segunda se utiliza este mismo peróxido y perbenzoato de terbutilo. Ambas etapas se realizan de forma sincronizada en reactores provistos de agitador, condensador de reflujo, termómetro y boca de entrada de gas inerte, y a una temperatura de polimerización constante para las dos etapas de  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de reacción oscila entre 6-7 horas dependiendo de la concentración de elastómero utilizada.

El procedimiento operatorio se compone de una primera etapa de disolución del caucho en monómero vinílico, la etapa de prepolimerización en masa agitada y, finalmente, la etapa de polimerización en suspensión.

La disolución del caucho en monómero vinílico puede realizarse en el mismo reactor que la prepolimerización en masa o en un tanque adicional. En cualquier caso se introduce en el reactor el monómero sin necesidad de eliminar el inhibidor que contiene y a continuación se agrega el caucho troceado; se consigue una buena disolución calentando la mezcla a  $50^{\circ}\text{C}$ . con agitación y corriente de nitrógeno durante 4-6 horas sin que por ello se produzca polimerización térmica u oxidación de la matriz elastomérica.

A continuación se eleva la temperatura del reactor hasta que alcance los  $80^{\circ}\text{C}$  y se le añade una solución de peróxido de lauroilo preparada de tal forma que la concentración total de iniciador sea de 10 gramos por litro de monómero independientemente de la concentración de caucho utilizada. La velocidad de agitación, fundamental en esta etapa, depende de la capacidad del reactor y es inversamente proporcional al diámetro del mismo. En estas condiciones el tiempo necesario para alcanzar la inversión de fase es de 35-40 minutos para concentraciones de caucho hasta un 5% en peso con respecto al monómero, y de 40-50 minutos para concentraciones de caucho entre 5-10% en peso con respecto al monómero vinílico utilizado. El tiempo de reacción para esta etapa de prepolimerización puede fijarse en 70 minutos para las reacciones realizadas hasta con un 5%

de caucho y de 90 minutos para las que llevan hasta un 10% de caucho. En todos los casos, se alcanza en estos períodos de tiempo entre un 30 y un 40% de conversión que es suficiente para que se produzca la inversión de fase completa y haya disminuído hasta va  
lores prácticamente constante el tamaño de los dominios discretos de solución de caucho  
5 en el monómero vinílico. Además, para estas conversiones la viscosidad del medio de -  
reacción es la adecuada para conseguir una suspensión estable y con un tamaño de gotas  
homogéneo; mayores tiempos de reacción en masa, y por lo tanto mayor conversión, pro-  
vocan un aumento de viscosidad que perjudica apreciablemente la eficacia del proceso,  
pudiendo además producirse sobrecalentamientos y aceleración de la masa de reacción.

10 Al finalizar el período de prepolimerización en masa agitada se agrega nueva-  
mente una parte de una solución de peróxido de lauroilo y perbenzoato de tercbutilo en  
monómero vinílico con concentraciones con respecto a la cantidad total de monómero de  
5 gramos de peróxido de lauroilo y 5 gramos de perbenzoato de tercbutilo por litro de mo-  
nómero.

15 A continuación se efectúa el trasvase del prepolímero al reactor de polimeriza-  
ción en suspensión, operación sencilla si ambos reactores se encuentran a diferente altura,  
cayendo el siruposo sobre el medio de suspensión previamente preparado formado por dos  
partes de agua desionizada con respecto a la cantidad total de monómero a la que se ha  
añadido disuelto en una pequeña cantidad de agua el agente de suspensión. La concentra-  
20 ción de agente de suspensión varía relativamente poco con el contenido en caucho del  
prepolímero, siendo de 4 gramos por litro de monómero para soluciones que contengan -  
hasta un 5% de caucho y de 5 gramos por litro de monómero para las que contengan hasta  
un 10% de caucho si se emplea como agente de suspensión hidroxietilcelulosa y de 5 a 6  
gramos por litro de monómero del copolímero de ácido acrílico: acrilato de 2-etilhexilo.

25 La velocidad de agitación depende, como en la etapa anterior, de la capaci-  
dad del reactor, siendo inversamente proporcional al diámetro del reactor para agitadores  
de un mismo tipo. La temperatura se sigue manteniendo constante a  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . durante  
4 horas y 30 minutos a 5 horas, dependiendo del contenido en elastómero.

30 Finalizada la reacción, se descarga el reactor lavándose las perlas con un fuer-  
te chorro de agua, centrifugando y secando en lecho fluidizado.

Con el fin de dar una descripción más detallada del procedimiento, y para que  
pueda ser más fácilmente comprendido el objeto de esta patente, damos a continuación

algunos ejemplos con fines exclusivamente ilustrativos, en los que se utilizó como monómero vinílico el estireno, siendo posible emplear otros monómeros tales como metacrilato de metilo o acetato de vinilo y como elastómero polibutadieno.

#### Ejemplo 1

5 En un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro y boca de entrada de gas inerte, se introducen 1300 c.c. de estireno comercial sin necesidad de eliminar el inhibidor y se agregan a continuación 68 gramos de caucho troceado cuyo peso molecular aproximado en  $M_n = 150.000$ , que  
10 tiene un contenido en gel inferior al 1% y un 80% de estructuras 1,4 cis, 14% de estructuras 1,4 trans y 6% de estructuras 1,2 y 3,4 vinil.

La mezcla se mantiene durante 4 horas a 50°C con agitación y corriente de nitrógeno obteniéndose una solución clara y transparente que no contiene poliestireno.

A continuación se eleva la temperatura del reactor a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  y se agrega  
15 una solución de 15 gramos de peróxido de lauroilo en 100 c.c. de estireno. La velocidad de agitación en esta etapa se mantiene constante. Al cabo de 38-40 minutos se observa una alteración del comportamiento reológico de la solución viscosa, desapareciendo el efecto Weissenberg como consecuencia de haberse producido la inversión de fase. A los 70 minutos de reacción se agrega al medio de reacción una solución de 7,5 gramos de  
20 peróxido de lauroilo y 7,5 gramos de perbenzoato de terbutilo disueltos en 100 c.c. de estireno. El prepolímero se adiciona inmediatamente a un reactor de 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro y boca de entrada de gas inerte, que contiene una solución de 6 gramos de hidroxietil celulosa y 4 gramos de copolímero de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexilo en 3.000 c.c. de agua desionizada.

A las 4 horas y 30 minutos de reacción puede descargarse el reactor, obteniéndose  
25 perlas de poliestireno de medio impacto perfectamente esféricas, con excelente brillo y tamaños de 1-2 mm de diámetro y con un contenido en gel inferior del 1%.

#### Ejemplo 2

30 En un reactor de vidrio de 60 litros de capacidad provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro y boca de entrada de gas inerte, se introducen 24 litros de estireno comercial sin necesidad de eliminar el inhibidor y se agregan a continuación 1359 gramos de caucho troceado cuyas características se describen en el ejemplo 1. La mezcla se mantiene durante 4 horas a 50°C con corriente de nitrógeno y agitación, obte

niéndose una solución clara y transparente que no contiene poliestireno.

5 A continuación se eleva la temperatura del reactor a  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  y se agrega una solución de 300 gramos de peróxido de lauroilo disueltos en 3 litros de estireno. Aproximadamente a los 40 minutos de reacción se observa una alteración del comportamiento reológico de la solución, análoga a la descrita en el ejemplo 1, lo que indica que se ha producido la inversión de fase. A los 70 minutos de reacción se agrega una solución de 150 gramos de peróxido de lauroilo y 150 gramos de perbenzoato de terbutilo disueltos en 3 litros de estireno, se homogeneiza la masa de reacción y a continuación se adiciona el polímero a un reactor de 118 litros de capacidad, provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro y entrada de gas inerte que contiene 60 litros de agua desionizada con 110 gramos de hidroxietilcelulosa y 90 gramos de copolímero de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexilo. A las 4 horas y 30 minutos de reacción puede descargarse el reactor. Las perlas de poliestireno de medio impacto después de lavado, centrifugado y secado, presentan un excelente brillo y tamaños de 1-2 mm. de diámetro con un contenido en gel inferior al 1%.

### Ejemplo 3

El reactor de 2 litros de capacidad descrito en el ejemplo 1 se carga con 1300 c.c. de estireno comercial y se agregan 136 gramos de caucho troceado cuyas características se describen en el ejemplo 1.

20 La mezcla se mantiene durante 6 horas a  $50^{\circ}\text{C}$  con agitación y corriente de nitrógeno obteniéndose una disolución clara y transparente que no contiene poliestireno. A continuación se eleva la temperatura del reactor a  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  y se agrega una solución de 15 gramos de peróxido de lauroilo en 100 c.c. Al cabo de 45-46 minutos de reacción se observa una alteración del comportamiento reológico de la solución, análoga a la descrita en el ejemplo 1, lo que indica que se ha producido la inversión de fase.

25 A los 90 minutos de reacción se agrega una solución de 150 gramos de peróxido de lauroilo y 150 gramos de perbenzoato de terbutilo disueltos en 3 litros de estireno, se homogeneiza la masa de reacción y a continuación se adiciona inmediatamente al reactor de 5 litros de capacidad descrito en el ejemplo 1, que contiene 3000 c.c. de agua desionizada en el que están disueltos 7 gramos de hidroxietilcelulosa y 5 gramos de copolímero de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexilo.

30

A las 5 horas de reacción puede descargarse el reactor. Las perlas de poliesti

reno de alto impacto obtenidas, después de lavado, centrifugado y secado, presentan un excelente brillo y tamaños de 1-2 mm. de diámetro con un contenido en gel inferior al 1%.

#### Ejemplo 4

5 El reactor de 60 litros de capacidad descrito en el ejemplo 2 se carga con -  
24 litros de estireno comercial y se agregan 2718 gramos de caucho troceado cuyas caracte-  
rísticas se describen en el ejemplo 1. La mezcla se mantiene durante 6 horas a 50°C  
con agitación y corriente de nitrógeno, obteniendo una solución clara y transparente que  
no contiene poliestireno. A continuación se eleva la temperatura del reactor a 80 ± 2°C  
10 y se agrega una solución de 300 gramos de peróxido de lauroilo disueltos en 3 litros de  
estireno.

Aproximadamente a los 48 minutos de reacción se observa una alteración del  
comportamiento reológico de la solución análoga a la descrita en el ejemplo 1, lo que  
indica que se ha producido la inversión de fase. A los 70 minutos de reacción se agrega  
15 una solución de 150 gramos de peróxido de lauroilo y 150 gramos de perbenzoato de terc-  
butilo disueltos en 3 litros de estireno, se homogeneiza la masa de reacción y a continua-  
ción el prepolímero se adiciona a un reactor de 118 litros de capacidad, análogo al uti-  
lizado en el ejemplo 2, que contiene 60 litros de agua desionizada con 135 gramos de  
hidroxietil celulosa y 100 gramos de copolímero de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexi-  
20 lo. A las 5 horas de reacción, puede descargarse el reactor. Las perlas de poliestireno -  
de alto impacto obtenidas, después de lavado, centrifugado y secado, presentan excelen-  
te brillo y tamaños de 1-2 mm. de diámetro con un contenido en gel inferior al 1%.

### REIVINDICACIONES

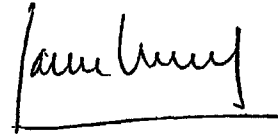
25 Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación -  
exclusiva de:

1) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS VINILICOS  
INJERTADOS EN MATRICES ELASTOMERICAS", que contienen entre 1 y 10% en peso  
30 de caucho, caracterizado por el empleo de una solución prepolimerizada de caucho en  
monómero vinílico, obtenido en masa con agitación y una relación monómero vinílico:  
agua de 1:2, utilizando como agentes de suspensión hidroxietilcelulosa y un copolímero

5 de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexilo, con concentraciones de hasta 5 gramos de hidroxietilcelulosa y 6 gramos de copolímero de ácido acrílico:acrilato de 2-etilhexilo, por litro de monómero; utilizando como iniciadores peróxido de lauroilo para la preparación del prepolímero en masa agitada con una concentración hasta de 10 gramos por litro de monómero (para soluciones que contienen hasta un 10% de caucho) y peróxido de lauroilo y perbenzoato de tercbutilo en concentraciones de 5 gramos por litro respectivamente para la polimerización en suspensión.

La temperatura de reacción es de  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante todo el proceso y el tiempo de reacción total es de 6 horas para preparados hasta con un 10% en peso de caucho.

10 2) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS VINILICOS INJERTADOS EN MATRICES ELASTOMERICAS", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 11 páginas escritas por una sola cara.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luis...' followed by a horizontal line underneath.