

AÑO 1957

Expediente núm.

23 8283



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de **SOLVAY & CIE.**,

de nacionalidad

belga domiciliado en **Ixelles, Bruselas, Bélgica**

calle de núm.

por:

PROCEDIMIENTO DE COAGULACION DE LATEX EN ESTADO DE PARTICULAS SENSIBLEMENTE ESFERICAS"

Nº 3949

Agente Sr. **elzaburu**

23 8283

238283

26 77 1957



26

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO DE COAGULACION DE LATEX EN ESTADO DE PARTICULAS SENSIBLEMENTE ESFERICAS".-

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención en forma de perlas de los polímeros obtenidos en estado de látex por polimerización en emulsión acuosa.

5 Se sabe que la coagulación de los látices puede realizarse por calentamiento, por refrigeración o bien por mezcla con electrolitos o alcoholes.

10 El polímero coagula en estado de partículas muy finas, difícilmente filtrables, y cuyo lavado se muestra particularmente difícil. Durante el secado del látex en secadores de pulverización se obtienen partículas de dimensiones análogas. Los productos obtenidos así tienen un peso específico aparente débil lo que limita la capacidad de producción de los aparatos de extrusión y de moldeo.

238283



Se ha preconizado ya coagular el látex en el estado de partículas sensiblemente esféricas dispersando el látex en el estado de gotitas en un líquido coagulante soluble en el agua, pero no disolvente del polímero por ejemplo, alcoholes que no
5 contienen más de tres átomos de carbono (Patente norteamericana núm. 2.556.260). Este procedimiento presenta el inconveniente de necesitar la evaporación de toda el agua constitutiva del látex para recuperar los alcoholes utilizados como coagulante. Por lo demás este procedimiento es de aplicación difícil
10 por el hecho de que es difícil dispersar el látex en estado de gotitas en un medio acuoso o miscible con el agua.

Se ha preconizado también (Patente norteamericana número 2.530.362) inyectar el látex por un orificio estrecho en un baño coagulante constituido por una solución acuosa de sales
15 tales como $MgCl_2$, $NaCl$, etc., de modo que se coagule el polímero en forma de filamentos continuos o discontinuos. Este procedimiento presenta sensiblemente los mismos inconvenientes que el precedente y no parece aplicable más que al tratamiento de emulsión de polímeros que coagulan y decantan rápidamente.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento
20 de obtención de polímeros insolubles en el agua bajo forma de partículas esféricas, de dimensiones variables a voluntad del operador evitando los inconvenientes de los procedimientos anteriores.

La invención consiste en dispersar el látex en estado de
25 finas gotitas en un medio coagulante no acuoso líquido o gaseoso, separar las partículas coaguladas así obtenidas para lavarlas eventualmente en el agua y secarlas.

Como medio de dispersión coagulante no acuoso puede utilizarse una atmósfera gaseosa cualquiera generalmente inerte
30



238283

frente al polímero, calentada o enfriada, o bien una atmósfera que contiene vapores ácidos o un electrolito en forma de aerosol, por ejemplo una atmósfera que contenga cloruro de hidrógeno, o aún un medio líquido no miscible con el agua en el cual se hace de coagulación bajo la acción del calor, del frío

5 o de un electrolito en estado disuelto.

Una variante particularmente ventajosa consiste en pulverizar el látex en una cámara llena de aire mantenida a una temperatura próxima a 100° C o que contiene algunos volúmenes % de HCl gaseoso. A fin de evitar la coagulación a la salida de las toberas de pulverización, conviene sustraer la zona circundante a la acción del agente coagulante, ya por enfriamiento de esta zona si la coagulación se efectúa bajo la acción del calor, ya por barrido con un gas inerte si la coagulación se efectúa bajo la acción de un electrolito.

10

15

El trayecto de las gotitas en la zona de coagulación debe ser suficiente para coagular las capas periféricas y obtener esferas que pueden ser manipuladas sin romperse y sin adherirse unas a otras. Las partículas coaguladas son remojadas en el agua para ser lavadas, y luego son secadas. Se puede igualmente alcanzar la coagulación recibiendo las partículas en un electrolito después de lo cual se las lava en el agua y se secan.

20

Este procedimiento de coagulación en fase gaseosa permite la conservación, en el producto terminado, de la totalidad de los auxiliares contenidos en el látex tales como estabilizadores, plastificantes, etc.

25

La coagulación puede estar acompañada por un secado parcial si se desea.

Otra variante del procedimiento consiste en pulverizar

30



238283

el látex o dispersarlo mecánicamente, por agitación por ejemplo, en un líquido o no miscible con el agua en el cual se aña de luego un agente coagulante tal como el cloruro de hidrógeno.

5 Como líquido de dispersión se pueden utilizar líquidos no miscibles con el agua, no disolventes o disolventes débiles del polímero, por ejemplo, éteres de petróleo, tricloroetileno, etc.

10 Las perlas se reúnen entonces en un medio acuoso donde la coagulación puede terminarse eventualmente, después se lavan y se secan. Cualquiera que sea la variante utilizada el diámetro de las partículas puede ser regulado actuando sobre el grosor de las gotitas dispersadas, ya modificando el diámetro de la tobera de pulverización ya modificando la velocidad y el modo de agitación.

15 El procedimiento es aplicable a cualquier látex obtenido por polimerización o emulsión acuosa, particularmente a los polímeros y copolímeros de compuestos vinílicos tales como el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el estireno, el nitrilo acrílico, el nitrilo metacrílico, los acrilatos y meta-
20 acrilatos de alquilo, el acetato de vinilo, etc; los copolímeros de estos monómeros polimerizados entre ellos o con otros monómeros tales como el anhídrido maléico, el butadieno y sus derivados, isopreno, cloropreno, etc.

25 El procedimiento es tanto más fácilmente realizable cuanto que el polímero tratado tenga una tendencia más marcada a la cristalización. Por ejemplo, se obtienen muy fácilmente perlas homogéneas y resistentes cuando el látex está constituido por un polímero o un copolímero a base de cloruro de vinilideno.

30 Cuando el látex está constituido por un polímero cuya



238283

coagulación es larga y difícil, se puede reforzar la resistencia de las partículas obtenidas según el procedimiento de la invención haciéndolas sufrir un tratamiento térmico ulterior que provoca la aglomeración de las micelas superficiales o eventualmente la fusión parcial o total del gránulo sin alterar su esfericidad.

Este tratamiento consiste, por ejemplo, en un paso dentro de un baño de agua hirviente o dentro de una solución acuosa de cloruro de calcio o de glicerina cuya temperatura está próxima a la zona de temperatura de reblandecimiento del polímero. Se puede igualmente poner las perlas en contacto rápido con una superficie sólida elevada a una temperatura próxima al punto de reblandecimiento del polímero.

El tratamiento en el agua hirviente presenta la ventaja de purificar el producto por eliminación de iones perturbadores a la vez que refuerza la resistencia mecánica de los gránulos.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar de forma más completa el procedimiento según la invención, sin limitarlo en forma alguna.

Ejemplo 1.

Un látex de 30% de un copolímero de 88% de cloruro de vinilideno y 12% de cloruro de vinilo se pulveriza en estado de gotitas finas en la parte alta de una cámara constituida por un cilindro de vidrio de 10 cm. de diámetro y 80 cm. de altura. Se mantiene en la cámara una atmósfera de aire y de HCl, siendo la concentración de HCl de 5 vol. % con excepción, sin embargo, de la zona en la cual se encuentra el orificio de salida de la tobera de pulverización, manteniéndose esta zona exenta de HCl por barrido por medio de una corriente de aire.

238283



Las gotitas transformadas en perlas son reunidas en la base de la columna en una corriente de agua de lavado; después de enjugado, el producto contiene todavía 20-25% de agua que se elimina por secado en la estufa.

5 El producto seco se presenta en forma de perlas de 0,2 a 0,5 mm. de diámetro, porosas en el interior y cuyo peso específico aparente medido ppr derrame libre es de 0,83 Kgr./dm³ en tanto que el peso específico aparente del mismo copolímero obtenido por secado del látex en un atomizador es de 0,3 Kg/dm³.

10 Ejemplo 2.

Látex de 30% de un copolímero idéntico al tratado en el ejemplo 1 se pulveriza en estado de gotitas en éter de petróleo en el cual se ha disuelto una pequeña cantidad de cloruro de hidrógeno. Las perlas formadas se reúnen en una solución acuosa de HCl a 5% después se lavan en agua y se secan en la estufa a 80° C.

15 El producto seco así obtenido es análogo al descrito en el ejemplo 1. Estos productos tienen la particularidad de fluir fácilmente y su transformación en las máquinas utilizadas para el moldeo se ha mostrado muy sencillo.

20 Ejemplo 3.

Un látex de 40% de cloruro de polivinilo se coagula en esférulas según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Las perlas obtenidas son ligeramente quebradizas. Para aumentar su resistencia mecánica, se reúnen después de la coagulación en una solución acuosa de cloruro de calcio a 130° C y se mantienen allí durante 1 a 5 minutos. Las perlas se lavan entonces en agua y se secan en la estufa a 80° C.

25 Ejemplo 4.

30 Un látex de 34% de un copolímero de 85% de cloruro de vi

238283



milideno y 15% de nitrilo acrílico se pulveriza en estado de gotitas por agitación mecánica en éter de petróleo, al cual se añade cloruro de hidrógeno. Después de la coagulación, las partículas se ponen en suspensión durante 8 minutos en agua mantenida a 115^o C bajo presión. Las perlas se enjugan directamente y después se secan.

Puede obtenerse un producto transparente mediante el paso rápido por un tambor rotativo mantenido a una temperatura próxima a la del punto de fusión del polímero.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 27 de Diciembre de 1956, bajo el número 436.689 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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 siguientes:

1^a. - Procedimiento de coagulación de látex en estado de partículas sensiblemente esféricas, caracterizado porque se dispersa el látex en estado de gotitas en un medio coagulante no acuoso y porque se separan las partículas coherentes para lavarlas y secarlas.

2^a. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispersa el látex en estado de gotitas en una atmósfera gaseosa, realizándose la coagulación bajo la acción del calor, del frío y/o de un electrolito.

3^a. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispersa el látex en estado de gotitas en un

26 OCT



23823

medio líquido no miscible con el agua, no disolvente o disolvente débil del polímero constitutivo del látex, realizándose la coagulación bajo la acción del calor, del frío y/o de un electrolito disuelto en el medio líquido.

5 4ª. - Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque el agente coagulante es el cloruro de hidrógeno.

10 5ª. - Procedimiento caracterizado porque la resistencia mecánica de las partículas coaguladas obtenidas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, se aumenta por tratamiento a una temperatura próxima al punto de fusión o de reblandecimiento del polímero.

15 6ª. - Procedimiento según una cualquiera o varias de las reivindicaciones precedentes, aplicado a la coagulación de los látices de polímeros de compuestos vinílicos, vinilidénicos o de sus copolímeros.

7ª. - Procedimiento de coagulación de látex en estado de partículas sensiblemente esféricas.

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

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 OCT. 1957,

P.A.

Alberto de Euzkadi
Por Fidei