

AÑO 1958

Expediente núm.



243981

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

243981

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de

KOPPERS COMPANY INC.

de nacionalidad

norteamericana domiciliado en Pittsburgh, Pennsylvania,
Estados Unidos,
calle de 436 Seventh Avenue

núm.

por:

« METODO Y APARATO PARA LA POLIMERIZACION DE UN LIQUIDO QUE
SE POLIMERIZA EXOTERMICAMENTE ».

Nº 9841

Agente Sr. UNGRIA



243981

Koppers Co., Inc.
Case 57:20

MEMORIA DESCRIPTIVA Spain

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA a favor de KOPPERS COMPANY, INC., de nacionalidad norteamericana, residente en 436 Seventh Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos,

p o r

"METODO Y APARATO PARA LA POLIMERIZACION DE UN LIQUIDO QUE SE POLIMERIZA EXOTERMICAMENTE".

Inventor: Eugene Michael Kuhn, de nacionalidad norteamericana.

Prioridad: De la solicitud de Patente norteamericana nº 703.

363 del 17 de diciembre de 1957.

Este invento se relaciona en general con un nuevo método de producir polímeros vinílicos aromáticos de bajo peso molecular y se refiere más especialmente a la producción de polímeros y copolímeros de bajo peso molecular, mediante polimerización en masa.

Los polímeros y copolímeros de bajo peso molecular se utilizan comercialmente para mezclarse con polímeros de alto peso molecular, lo que da por resultado una mezcla dotada de propiedades convenientes con fines de moldeo, a saber, fluencia más rápida, es decir, baja viscosidad, y consolidación más rápida, lo que vale decir que la mezcla exige menos tiempo para adquirir una forma de dimensiones



243981

estables que el poliestireno de alto peso molecular. Además, cuando se emplea una mezcla de este tipo no es necesario utilizar los lubricantes y plastificadores que se emplean más comúnmente.

5 Las propiedades físicas y mecánicas de las resinas vinílicas aromáticas, el poliestireno y sus copolímeros, por ejemplo, dependen en gran parte del peso molecular de la resina. A su vez, el peso molecular de la resina formada con cualquier monómero que se escoge depende de las
10 condiciones en que se lleva a cabo la reacción de polimerización que da lugar a la formación de la resina.

Los diversos métodos que se han empleado hasta aquí para regular el peso molecular de las resinas vinílicas aromáticas han exigido elevar la temperatura a que se efectúa la polimerización, aumentar la velocidad de polimerización mediante el empleo de catalizadores específicos,
15 tales como peróxidos y ácidos, y llevar a cabo la reacción en presencia de un disolvente en que se disuelve la sustancia reaccionante. Pero cada uno de estos métodos ha
20 entrafado una o más condiciones inconvenientes. Por ejemplo, el aumento de la temperatura o la velocidad de reacción es desfavorable, ya que se hace necesario regular cuidadosamente la reacción de polimerización, fuertemente
25 violentamente o dé lugar a la formación de un producto man-



243981

chado y de calidad poco uniforme. Por otra parte, el empleo de un disolvente para diluir la mezcla de reacción, hace que disminuya considerablemente la velocidad de la reacción y que pueda reducirse el peso molecular medio del
5 producto a un grado inconveniente.

Se ha visto que es posible preparar los polímeros y copolímeros que se desean en un proceso continuo, sin tener que recurrir a regulaciones de temperatura críticas y muy estrictas, polimerizando los monómeros vinílicos en
10 una sola zona de polimerización rodeada de una zona de intercambio térmico, que se extiende por todo el largo de la zona de polimerización y sin necesidad de tomar medidas especiales para descubrir los recalentamientos que puedan
ocurrir en algún sitio de la zona de polimerización. De
15 acuerdo con el invento, la temperatura del medio de intercambio térmico que fluye por la zona de permutación de calor permanece relativamente constante, sin necesidad de enfriamiento adicional correctivo, a lo largo de la senda de
flujo del monómero que se utiliza para la polimerización;
20 los monómeros pueden polimerizarse en chorros delgados, esto es, de como 3 a como 76 milímetros de diámetro, de diversas longitudes, dentro de amplios límites de temperatura y de períodos de permanencia; la temperatura del fluido
circulante puede variar dentro de límites de como 180° a
25 260° C., produciendo, con todo, excelentes resultados; pero



243981

las temperaturas preferidas están comprendidas dentro de límites de como 230 a 250° C. La presión manométrica no es crítica, pudiendo variar de 7 a 17 1/2 kilogramos por centímetro cuadrado. El periodo de permanencia del monómero
5 en el reactor varía grosso modo de como 1/4 de hora a 2 horas, y depende, hasta cierto punto, de la longitud del tubo que se utiliza.

De acuerdo con el invento, el monómero se polimeriza en un aparato relativamente poco dispendioso, desprovisto
10 de dispositivos costosos de regulación del calor, y permite producir polímeros de bajo peso molecular, es decir, de 20.000 a 30.000, sin manchas de color y de calidad uniforme. Este invento presenta un notable contraste con los
15 métodos hasta aquí conocidos, que exigen aparatos caros y complicados para la producción de un polímero sin defectos de color, de propiedades uniformes. El proceso térmico continuo de polimerización, según el presente invento, puede llevarse a cabo "sin control" y producir, con todo, una
20 sustancia dotada de las propiedades adecuadas, contra lo que creían antes los peritos en el arte.

De acuerdo con el método de este invento y utilizando el nuevo reactor a que se refiere el mismo, para efectuar la polimerización es preciso bombear un monómero, tal como el estireno, de manera continua, en un extremo del reactor,
25 extruir el polímero de bajo peso molecular, polimerizado



243981

térmicamente, en el otro extremo, o extremo de descarga,
del reactor, y tirar del filamento, obtenido por extrusión,
a través de un baño de agua, donde se enfría el filamento.
El calentamiento del reactor durante la polimerización se
5 realiza haciendo circular por una zona de intercambio tér-
mico del reactor un líquido a una temperatura de 180° a
260° C. y a velocidad suficiente para mantener una tempe-
ratura de funcionamiento adecuada.

El invento consiste, pues, en un método para la poli-
10 merización de un líquido que se polimeriza exotérmicamente,
que abarca calentar uno o más chorros o corrientes de di-
cho líquido a temperaturas de polimerización, a una presión
predeterminada, mantener las corrientes a temperaturas de
180° C. a 350° C. y a una presión manométrica comprendida
15 de 7 a 18 kilogramos por centímetro cuadrado, por un perio-
do de 1/4 a 2 horas, para hacer que se efectúe la polimeri-
zación hasta quedar virtualmente completa, retirar el pro-
ducto polimerizado al terminarse virtualmente la polimeri-
zación y bajar la temperatura del producto polimerizado a
20 una temperatura máxima de 240° C.

El invento consiste también en un aparato destinado
a la polimerización de un líquido, que consta de elementos
que sirven para calentar una o más corrientes del líquido
polimerizable, a una temperatura de polimerización y a una
25 presión predeterminada, un dispositivo que sirve para man-



243981

tener las corrientes del líquido polimerizable a una temperatura que varía entre 180° C. y 350° C. y a una presión manométrica de 7 a 18 kilogramos por centímetro cuadrado por un período de 1/4 de hora a 2 horas, para hacer que la polimerización se lleve a cabo hasta quedar virtualmente completa, un orificio por donde se retira el producto polimerizado al terminarse virtualmente la polimerización, y elementos de enfriamiento destinados a enfriar el producto polimerizado a una temperatura máxima de 240° C.

10 En los dibujos, donde las partes iguales se designan con los mismos números:

La Fig. 1 presenta una realización del invento en forma de un diagrama esquemático de flujo del reactor de polimerización y equipo correspondiente:

15 La Fig. 2 es una vista de corte transversal hecho por la línea 2-2 de la Fig. 1;

La Fig. 3 es un trazado gráfico que indica el tiempo de permanencia en relación con la viscosidad de la solución a tres temperaturas escogidas;

20 La Fig. 4 es un trazado gráfico del tiempo de permanencia en relación con el punto de suavización; y

La Fig. 5 es un trazado gráfico que indica el porcentaje de materias insolubles en metanol, en relación con los períodos de permanencia a temperaturas de polimerización escogidas.

25



243981

En el aparato novedoso de la Fig. 1, la carga de materia monomérica fluye desde el tanque de materia 1, pasando por el tanque contador 4, por la tubería 2 y la válvula 3, a la bomba 5. La bomba 5 alimenta el monómero por la tubería 6, pasando por el acumulador 32, que compensa cualquier pulsación de las bombas a las tuberías igualadoras de alimentación 23. Las tuberías igualadoras de alimentación 23 se gradúan a mano, a fin de obtener en cada una de ellas el mismo caudal por unidad de tiempo. El monómero fluye de allí al reactor 7, donde entra en los tubos polimerizadores 8 del reactor 7. La polimerización del monómero se efectúa térmicamente en los tubos polimerizadores 8 por medio del agente de intercambio térmico, que fluye por el reactor 7. El monómero se polimeriza térmicamente, fluyendo hacia abajo por los tubos polimerizadores 8, que descargan en un cabezal común 33, y allí el polímero se somete a extrusión, del fondo del reactor por medio del orificio 10, en forma de un filamento continuo. Del filamento polimérico extruido, 11, tiran los rodillos 12, haciendo que el filamento pase a través de un baño de agua 13 y entre en un aplastador 24, y de allí pasa a una pulidora 14, de donde se descarga por el punto 15.

Puede utilizarse cualquier agente conocido de intercambio térmico, como Dowtherm A, una mezcla de difenilo y óxido de difenilo, fabricado por la Dow Chemical Co., o el



243981

Aceite Mobiltherm Ligero, un aceite producido por la Socony Mobil Oil Co., que trabajan a las temperaturas de funcionamiento del proceso. El agente de intercambio térmico se almacena en el tanque 16. Dicho agente se bombea del tanque 16 por medio de la bomba 17, a través de la tubería 18, a la parte inferior del reactor 7. El agente de intercambio térmico fluye a través del reactor 7 y es descargado por el orificio 19, de donde regresa por la tubería 20 al tanque de almacenaje 16. El agente de intercambio térmico se mantiene a la temperatura deseada, por medio de los calentadores 21 y 22, situados en el tanque de almacenaje 16.

Dentro del reactor se instala una pluralidad de tubos polimerizadores 8, Fig. 2, de manera que el agente de intercambio térmico entre en contacto íntimo con los tubos por toda la longitud de los mismos.

Los tubos polimerizadores 8 pueden construirse ventajosamente con tubería de acero inoxidable recocido, tipo 316, de 1 3/4 pulgadas (44,5 milímetros) o de un tipo equivalente como el 304; pueden tener una espesor de pared de 0,035 pulgada (0,89 milímetro) y puede contener un pozo de pila termoelectrónica 31.

El aparato y método del invento puede aplicarse con ventaja a la polimerización de cualquier líquido orgánico no saturado, capaz de polimerizarse y convertirse en un líquido de bajo peso molecular o en un polímero resinoso fun-



243981

dible, térmicamente estable. Es especialmente útil en la polimerización de compuestos vinílicos monoméricos o polimerizados en parte, tales como los hidrocarburos vinílicos aromáticos y derivados de los mismos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos que pueden polimerizarse de acuerdo con el método del invento para la obtención de polímeros de bajo peso molecular son el estireno, el orto-metilestireno, para-metilestireno, meta-etilestireno, para-iso-propilestireno, orto-cloroestireno, para-cloroestireno, divinilbenceno, vinilnaftaleno, etc. También cae dentro de los alcances de este invento la preparación de copolímeros de estireno y derivados de éste, como, por ejemplo, los copolímeros formados con alfa-metilestireno, divinilbenceno, y otros compuestos no saturados, como el acrilonitrilo, el metacrilato de metilo, acrilato de etilo, etc.

El invento se describe también más detalladamente en los ejemplos que siguen, que se dan por vía ilustrativa y no limitativa. Todas las partes y porcentajes se entienden por peso, a menos que se indique lo contrario.

Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en un reactor de un solo tubo, de 3,5 pies (1,07 metros):



243981

	<u>Condiciones</u>	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
	Tasa de alimentación de estireno	1,7 kg./h.	1,7 kg./h.	1,7 kg./h.
5	Tiempo de permanencia en el reactor	0,73 h.	0,73 h.	0,73 h.
10	Temperatura del Dowtherm que entra en la camisa del reactor	200° C.	230° C.	250° C.
	Presión del reactor	9,49 kg/cm ²	9,49 kg/cm ²	9,49 kg/cm ²

Producto

	Materias insolubles en metanol, %	85,1	81,3	80,2
15	Viscosidad relativa (1 g./100 ml. de tolueno)	1,23	1,19	1,15
	Punto de suavización, °C. (Anillo y bola)	125	116,5	113,5
20	Monómero residual, %	2,5	1,7	1,5

Estos tres ejemplos demuestran el efecto que ejerce la temperatura sobre el producto: una temperatura menor da un producto con un contenido monomérico residual más alto, de punto de suavización más alto y con un porcentaje mayor de materias insolubles en metanol.

En los ejemplos siguientes la polimerización se llevo a cabo en un reactor de 3,48 metros y tubo de 38 milímetros:



243981

	<u>Condiciones</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>
	Tasa de alimentación de estireno	4,72 kg/h.	4,76 kg/h.	4,76 kg/h.
5	Tiempo de permanencia en el reactor	0,74 h.	0,72 h.	0,72 h.
	Temperatura del Dowtherm que entra en la camisa del reactor, °C.	200	230	250
10	Presión del reactor	11,95 kg/cm ²	11,95 kg/cm ²	11,25 kg/cm ²

Producto

	Materias insolubles en metanol, %	88,9	81,5	78,4
15	Viscosidad de la solución, 30 % en tolueno (centistokes)	56,1	21,3	13,7
	Punto de suavización, °C. (anillo y bola)	132	117	109
	Monómero residual, %	5,3	2,2	2,2

20 Estos ejemplos indican también el efecto de diversas temperaturas de polimerización: La temperatura más baja da un producto con el contenido de monómero residual más alto, el porcentaje más alto de materias insolubles en metanol, la mayor viscosidad de la solución y el punto de suaviza-

25 ción más alto. Además, una comparación de los resultados obtenidos en estos ejemplos demuestra que la ejecución del invento es independiente de la longitud del tubo del reactor.



243981

Los procedimientos correspondientes a los ejemplos 7 y 8 se llevaron a cabo también en el reactor de 10 pies (3,48 metros), de un solo tubo.

	<u>Condiciones</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo 8</u>
5	Tasa de alimentación del estireno, Kg./h.	6,53	2,63
	Tiempo de permanencia en el reactor - horas	0,53	1,32
10	Temperatura del Dowtherm que entra en la camisa del reactor, °C.	250	250
	Presión del reactor, kg./cm ²	14,06	9,148
15	<u>Producto</u>		
	Materias insolubles en metanol, %	84,3	73,5
	Viscosidad de la solución 30 % en tolueno (Centistokes)	21,6	12,3
20	Punto de suavización, °C (anillo y bola)	121	105
	Monómero residual, %	2,1	1,4

Estos ejemplos indican el efecto de la variación en el tiempo de permanencia ; un tiempo de permanencia más largo da un producto que contiene menos materias insolubles en metanol, una viscosidad más baja de la solución, un contenido de monómero residual menor y un punto de suavización más bajo.



243981

Los procedimientos correspondientes a los Ejemplos 9 y 10 se llevaron a cabo en un reactor de un solo tubo de 10 pies (3,48 metros):

	<u>Condiciones</u>	<u>Ejemplo 9</u>	<u>Ejemplo 10</u>
5	Mezcla 80/20 por peso de estireno y metacrilato de n-butulo, kg/h.	1,723	1,723
	Tiempo de permanencia en el reactor - horas	2,0	2,0
10	Temperatura del Dowtherm que entra en la camisa del reactor - °C	180	200
	Presión del reactor, kg./cm ²	14,06	14,06
	<u>Producto</u>		
15	Materias insolubles en metano, %	-	-
	Viscosidad de la solución 30 % en tolueno (Centistokes)	57,7	37,6
20	Punto de suavización, °C. (anillo y bola)	116	112
	Monómero residual, %	3,5	2,4

Estos ejemplos ilustran el hecho de que el invento es útil también para la producción de copolímeros. Estos ejemplos indican que utilizando un tiempo de permanencia constante, las temperaturas menores proporcionan un producto cuya solución tiene un viscosidad mayor, un punto de suavización más alto y mayor contenido de monómero residual que el producto que se obtiene con temperaturas más altas.

243981



El procedimiento del ejemplo 11 se llevó a cabo en un reactor de tipo comercial, de quince tubos, de diez y ocho pies (5,486 metros).

<u>Condiciones</u>	<u>Ejemplo 11</u>
5 Tasa de alimentación de estireno kg/hora/tubo	0,0907
Tiempo de permanencia en el reactor, horas	0,75
Temperatura del aceite que entra en el cuerpo cilíndrico del reactor	235° C.
Presión del reactor, kg./cm ²	14,06
10 <u>Producto</u>	
Materias insolubles en metanol - %	84,5
Viscosidad de la solución, 30 % en tolueno (centistokes)	28
Punto de suavización, °C. (anillo y bola)	125
15 Monómero residual, %	1,4

Las Figs. 2, 4 y 5 ilustran gráficamente las diversas propiedades que pueden obtenerse mediante polimerización del estireno en diversas condiciones. En un reactor de diez pies (3,48 metros), por ejemplo, si la temperatura del medio de intercambio térmico se mantiene a 230° C., y se utiliza un tiempo de permanencia de 0,5 hora, el producto que se obtiene tiene una viscosidad de solución de 26, un punto de suavización de 124° C. y un contenido de 25 materias insolubles en metanol de 85 por ciento. Si el medio de intercambio térmico se mantiene a una temperatura



243981

de 250° C. y se utiliza un tiempo de permanencia de 0,72 hora, el producto tiene las siguientes propiedades:

	Materias insolubles en metanol	78,5 %
	Punto de suavización	109° C.
5	Viscosidad de la solución	13

Pueden indicarse relaciones semejantes respecto de reactores de otras longitudes y utilizando otros monómeros. Es, pues, manifiesto que el invento permite obtener productos que son comercialmente adecuados para mezclarse con otros polímeros, a fin de satisfacer las especificaciones de otros usos finales, y pueden modificarse fácilmente las condiciones de la reacción para obtener un producto de las propiedades deseadas, adecuado a la aplicación especial a que se destina.



243981

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

5 1. Un método para la polimerización de un líquido que se polimeriza exotérmicamente, que consiste en calentar uno o más chorros o corrientes de dicho líquido a temperaturas de polimerización, a una presión predeterminada, mantener las corrientes a temperaturas de 180° C. a 350° C., y a una presión manométrica de 100 a 260 libras por pulgada
10 cuadrada (7,03 a 18,276 kilogramos por centímetro cuadrado) por un período de 0,25 a 2 horas, para hacer que se efectúe la polimerización hasta quedar virtualmente completa, retirar el producto polimerizado al terminarse virtualmente la polimerización, y enfriar el producto polimerizado a una
15 temperatura máxima de 240° C.

2. Un método, según se expone en la reivindicación 1, en el cual la polimerización se lleva a cabo en una zona de polimerización cerrada, que está virtualmente rodeada por una zona cerrada de intercambio térmico, por la cual circula el medio de intercambio térmico; a fin de calentar el
20 líquido polimerizable a temperaturas de polimerización se hace que el medio de intercambio térmico entre en contacto con la zona de polimerización; y graduándose las temperatu-



243981

ras de polimerización entre 180° C. y 350° C. al hacer circular el medio de intercambio térmico por la zona de intercambio térmico.

5 3. Un método, según se expone en la reivindicación 2, en el cual la zona de polimerización consta por lo menos de un conducto en el que se introduce el líquido que se va a polimerizar, teniendo dicho conducto un diámetro de corte transversal de 1/8 de pulgada a 3 pulgadas (3,175 a 76,2 milímetros).

10 4. Un método, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se calienta un líquido polimerizable a una temperatura de 180° C. a 260° C., con el fin de iniciar la polimerización.

15 5. Un aparato destinado a la polimerización de un líquido que se polimeriza exotérmicamente, de acuerdo con el método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en elementos adecuados para calentar una o más corrientes del líquido polimerizable a una temperatura de polimerización, a una presión predeterminada, un dispositivo que sirve para mantener las corrientes de líquido polimerizable a temperaturas comprendidas entre 180° C. y 20 350° C. y a una presión manométrica que varía de 100 a 260 libras por pulgada cuadrada (7,03 a 18,276 kilogramos por centímetro cuadrado) por un período de 0,25 a 2 horas, para 25 hacer que la polimerización se efectúe hasta quedar vir-



243981

mente completa, un orificio por el cual se retira el producto polimerizado al terminarse virtualmente la polimerización y elementos de enfriamiento destinados a enfriar el producto polimerizado a una temperatura máxima de 24,0° C.

5 6. Un aparato, según se describe en la reivindicación 5, que consiste en una zona de polimerización cerrada, elementos de calentamiento que comprenden una zona de intercambio térmico cerrada, adecuada para que circule por ella un medio de intercambio térmico, calentándose el líquido polimerizable a temperaturas de polimerización mediante la provocación de intercambio de calor con dicho medio de intercambio térmico.

10 7. Un aparato, según se expone en la reivindicación 6, que abarca por lo menos un conducto con un diámetro de corte transversal de 1/8 de pulgada a 3 pulgadas (3,175 a 76,2 milímetros).

15 8. Un aparato, según se describe en la reivindicación 7, que comprende una bomba destinada a introducir en el conducto el líquido que se va a polimerizar y hacer que el líquido fluya por la zona de polimerización.

20 9. Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO Y APARATO PARA LA POLIMERIZACION DE UN LIQUIDO QUE SE POLIMERIZA EXOTERMICAMENTE".

25 Todo conforme se describe en la presente memoria, que consta de dieciocho páginas escritas a máquina y dibujos ad

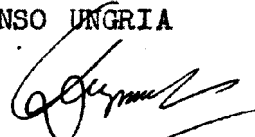


243981

juntos.

Madrid, 6 septiembre 1958

ALFONSO UNGRIA

pp.


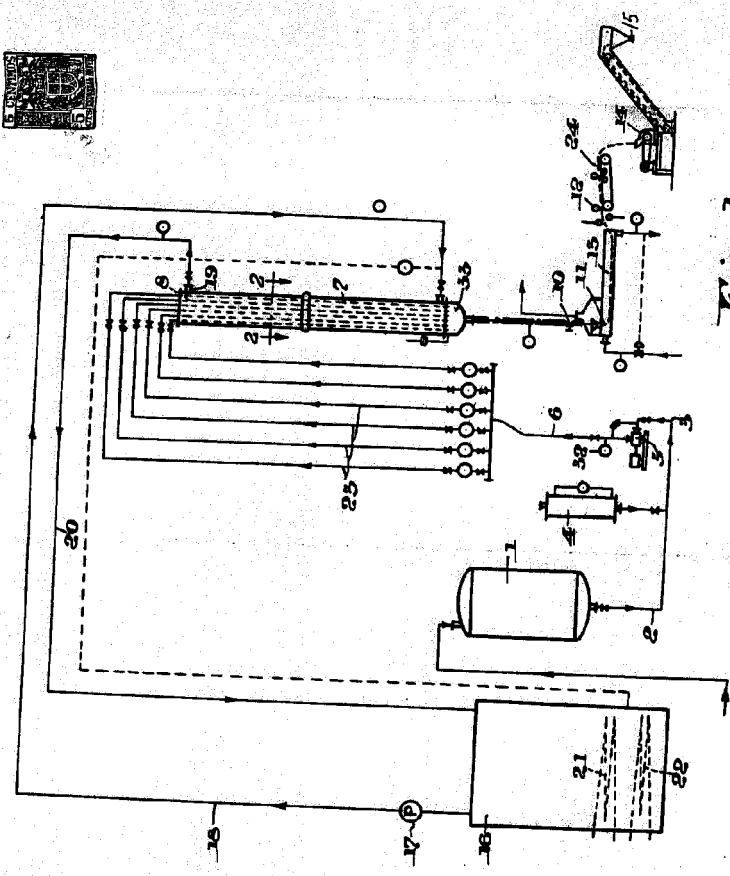


Fig. 1.

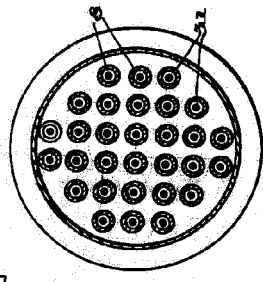


Fig. 2.

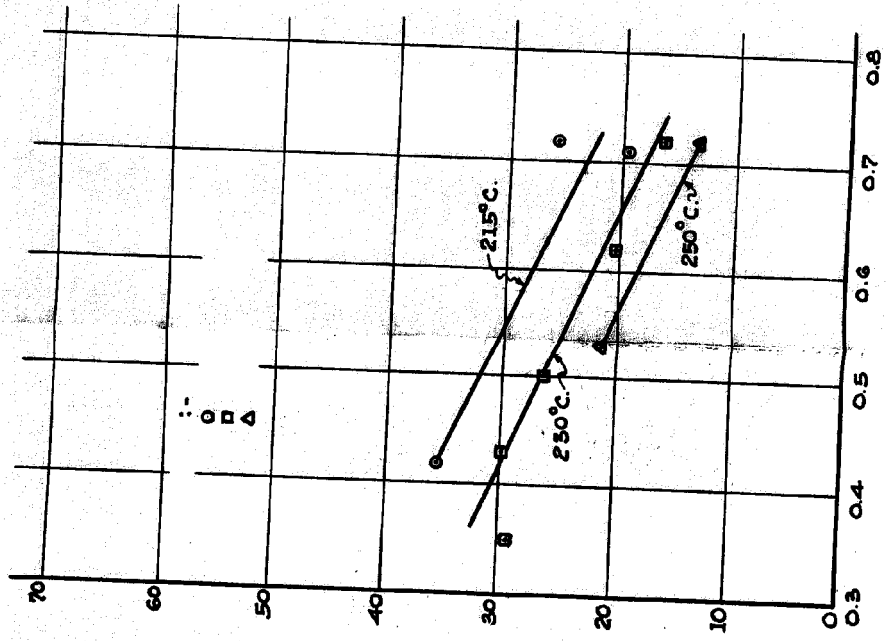


Fig. 3.

MADE IN GERMANY
 MADE IN GERMANY
 W. Hofes

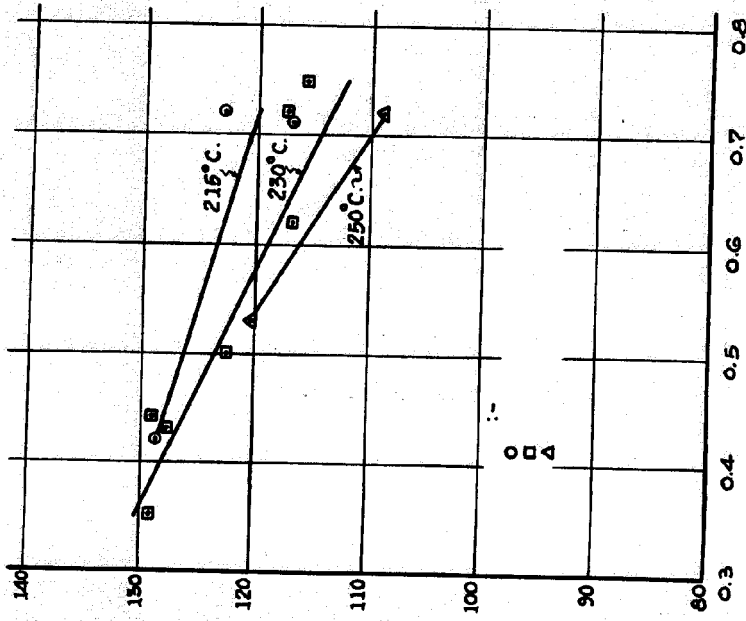


Fig: A.

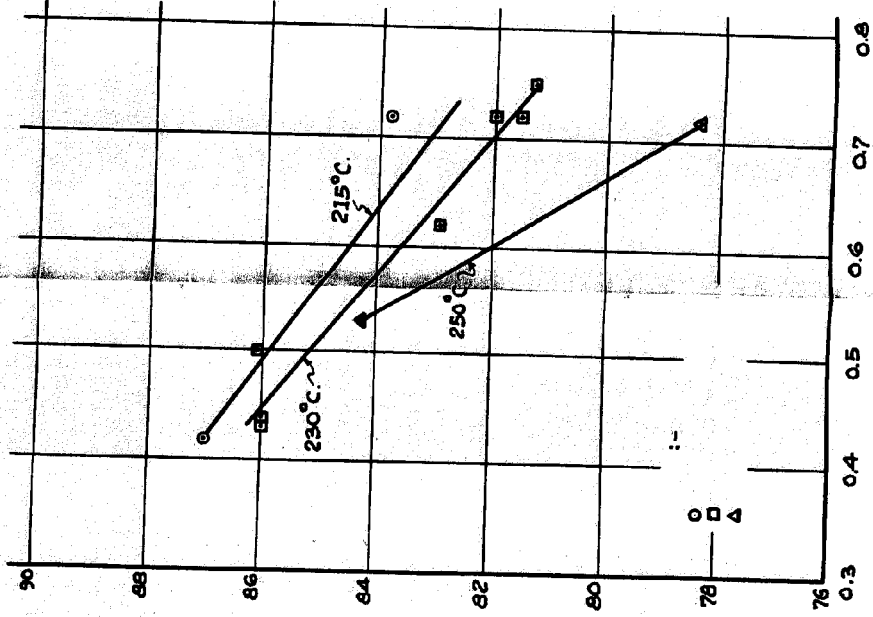


Fig: B.

ENCUENTRO N.º 230
MADRID 6 DE SEPTIEMBRE DE 1948
SINOPSIS N.º 111

[Handwritten signature]