

268759



P.- 21.359
A 55717
Case 4361 JRH (AMS)

268759

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 3 de Julio de 1961, con el número 268.759

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad nortea-
mericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Esta-
dos Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MATERIAL PO-
LIMERO".

La presente invención se refiere a la producción
de material polimero. Mas particularmente, esta inven-
ción se refiere a la polimerización en emulsión de mate-
riales polimerizables. En uno de sus aspectos, esta in-
5 vención se refiere a la polimerización en emulsión de
dieno alifáticos conjugados. En otro de sus aspectos,
la presente invención se refiere a la extracción del
calor de reacción liberado en un proceso para la fabrica-
ción de polimeros de alto peso molecular, y en especial
10 de latex de caucho sintético.

268759



Sabido es que aunque la velocidad de polimerización puede acrecentarse mediante una elevación de la temperatura de polimerización la calidad del elastómero se mejora cuando la polimerización es realizada a una temperatura inferior. La facilidad de tratamiento, la resistencia a la tracción y la elasticidad se mejoran generalmente efectuando la polimerización en emulsión a bajas temperaturas. Siempre ha existido la dificultad de retirar o eliminar el calor de la reacción o polimerización para mantener una temperatura conveniente de reacción, esencialmente isotérmica, o al menos una temperatura de reacción comprendida entre ciertos límites óptimos o convenientes. Si la velocidad de reacción o de polimerización de los materiales sujetos a ella se incrementa, bien por trabajar a un nivel de temperaturas superior o bien por el empleo de las llamadas fórmulas de acción rápida, debe incrementarse en proporción la velocidad de retirada del calor de reacción, pues de otro modo se presentarán condiciones incontroladas de temperatura y de velocidad de reacción. La refrigeración o extracción de calor es más difícil a menores temperaturas de reacción, puesto que el calor de reacción permanece sensiblemente invariable, pero la diferencia de temperaturas entre la mezcla de reacción y el refrigerante empleado disminuye, reduciéndose con ello la velocidad de enfriamiento. Hasta ahora, el calor de reacción liberado durante una reacción de polimerización en emulsión se venía extrayendo mediante el recurso de dotar al recipiente de reacción de una camisa y hacer pasar por ella, como refrigerante, un fluido adecuado de in-

268759



tercambio térmico a baja temperatura.

Ahora bien, el recurso de dotar al recipiente de reacción de una camisa de refrigeración como único medio para retirar el calor de reacción no ha resultado satisfactorio para la producción de goma sintética a baja temperatura, especialmente cuando se emplea una fórmula de acción rápida. El calor de reacción es liberado a una velocidad mayor que aquella a la cual puede ser retirado o absorbido por el fluido de intercambio térmico que hay en la camisa.

Como consecuencia, no se pueden obtener condiciones de reacción esencialmente isotérmicas, y se producen temperaturas y velocidades de reacción no deseables. Si se emplean fórmulas de acción rápida y se mantuviera el control de temperatura, sería posible una mayor producción de gomas sintéticas superiores. Hasta ahora, aún las fórmulas que podían utilizarse exigían largos períodos de tiempo para completar la reacción de polimerización, debido a la lentitud de la extracción de calor o refrigeración de los recipientes de reacción. La producción podrían aumentarse grandemente empleando fórmulas de acción más rápida si fuera posible mantener entre límites dados la temperatura en los recipientes de reacción, por extracción rápida del calor de reacción. A menudo se pierde el control de la reacción, y la partida en preparación ha de pararse en seco sin haber sido convertida más que una fracción de las sustancias de reacción, o bien la temperatura adquiere un valor demasiado elevado, y la partida no satisface las especificaciones. En otros términos, pudiera decirse que las fórmulas utilizadas eran aquellas que daban las más rápidas velocidades de polimerización a base de permitir

268759



5 su control en la mayor parte del tiempo. En la práctica de la presente invención, se pueden utilizar las fórmulas más rápidas, y otras aún más rápidas de que se disponga o se vayan desarrollando para aumentar la producción de goma sintética.

10 Se han propuesto y ensayado diversos métodos y procedimientos para mantener la temperatura de reacción en condiciones esencialmente isotérmicas o dentro de límites deseados, y para aumentar la velocidad de retirada o extracción del calor de reacción. Hasta ahora ninguno de ellos ha demostrado ser satisfactorio. Se ha propuesto un fluido de intercambio térmico extremadamente frío, tal como el amoníaco, para uso en la camisa del recipiente de reacción; sin embargo, se ha pensado que se produciría una excesiva refrigeración localizada, que perjudicaría o estorbaría la reacción de polimerización. Se ha propuesto asimismo instalar raederas o raspadores para raer las paredes interiores del recipiente de reacción a fin de obtener una mejor transmisión de calor.

15 También se ha propuesto la instalación de un tubo de tiro en medio del recipiente de reacción para hacer que los materiales sometidos a polimerización circulen por el tubo arriba bajando por el interior del recipiente de reacción, en un intento de incrementar el coeficiente global de transmisión de calor a través de la pared del recipiente de reacción. Asimismo, se han instalado paletas de distintos tipos en el agitador del interior del recipiente de reacción sin obtener mejora alguna significativa en la velocidad de transmisión de calor.

20 Al contenido del recipiente de reacción se le han agregado

25

30

268759



electrólitos en pequeñas cantidades, a fin de disminuir la viscosidad y con ello incrementar la transmisión de calor a través de las paredes del recipiente de reacción. Tampoco esto vino acompañado de ningún cambio apreciable o importante en la velocidad de transmisión de calor a través de las paredes del recipiente de reacción. Se ha propuesto incluso hacer circular los materiales en reacción sujetos a polimerización a través de un transmisor de calor o refrigerador situado al exterior del recipiente de reacción; pero empleando este recurso es necesario adoptar precauciones extremadas para impedir que se contaminen los materiales en reacción con metal disuelto, etc., y se necesita mucho equipo adicional.

Por razones obvias es conveniente incrementar la cantidad de salida o productividad por recipiente de reacción empleado en la producción de goma sintética por el método de polimerización por emulsión. Se dispone de fórmulas de acción rápida que incrementan la velocidad de reacción y que, por consiguiente aumentarían la productividad. No obstante, estas fórmulas no pueden ser satisfactoriamente empleadas para la producción de goma sintética por polimerización en emulsión en un recipiente de reacción encamisado, debido al hecho de que el calor de reacción no puede ser extraído o absorbido con bastante rapidez. La producción de goma sintética a baja temperatura se ve particularmente afectada por esta situación. Como consecuencia, es preciso emplear lentas velocidades de reacción compatibles con la capacidad de la camisa de enfriamiento del recipiente de reacción para extraer el calor de reacción, lo cual va en detrimento de la productividad por recipientes

268759



te unitario de reacción, que sigue siendo baja, no lo-
grándose la máxima productividad.

Es objeto de esta invención un método y aparato
para la producción de goma sintética por el procedimiento
5 de polimerización por emulsión. Otro objeto de este in-
vento consiste en un procedimiento y aparato mediante
los cuales se acrecienta la productividad por cada re-
cipiente de reacción empleado en la manufactura de goma
sintética. Otro objeto más de este invento consiste en
10 un método y aparato perfeccionados para la producción de
goma sintética a baja temperatura. Es también objeto de
esta invención un método y aparato perfeccionados para la
retirada o extracción del calor de reacción liberado
durante una reacción de polimerización por emulsión.

15 Se ha descubierto ahora que la productividad por re-
cipiente de reacción empleado en un proceso de polimeri-
zación por emulsión para la producción de material poli-
mérico se acrecienta grandemente sumergiendo en el cuer-
po o masa de materiales sometidos a polimerización por
20 emulsión un transmisor de calor adecuado, esto es, refrige-
rando interiormente la mezcla de reacción. Mediante el
empleo del presente invento, se duplica la productividad
por recipiente de reacción (rendimiento de salida de pro-
ducto por unidad de tiempo y por recipiente de reacción).
25 En realidad, mediante el empleo del presente invento, es
posible multiplicar la productividad en relación con la
que ahora puede obtenerse por los métodos usuales actual-
mente empleados. Por ejemplo, por métodos usuales, el
tiempo medio necesario hasta ahora para producir, por ca-
30 da recipiente de reacción, una partida de goma sintética

268759



de 1,3-butadieno-estireno a 52°C, era de 13 horas. En la práctica efectiva, el tiempo necesario variaba de 10 a 20 horas o más. Si se necesitaban sólo 10 horas, ello era generalmente debido a que la temperatura de reacción se escapaba de control, y la reacción tenía lugar a una temperatura superior a la deseada. Esto no es conveniente, porque la goma sintética de copolímero de butadieno-estireno producida a esta temperatura superior es netamente inferior a la producida a una temperatura más baja.

5

10 Merced a la práctica de esta invención, el tiempo necesario se reduce a 6 horas, lo cual representa una reducción de más del 50% en el tiempo de reacción, con lo cual la productividad aumenta en un 100%. Mediante el empleo de fórmulas de polimerización más rápidas, en

15 unión de la práctica de este invento, el tiempo necesario para que la reacción llegue a terminarse puede quedar reducido a 3 horas o menos, lo que representa una reducción de más del 75% en el tiempo de reacción, y un consiguiente aumento de productividad de más del 300%.

20 Durante mucho tiempo se han buscado y ensayado muchos métodos, como antes se ha dicho con la intención de incrementar la productividad por cada recipiente de reacción, para la producción de goma sintética de butadieno-estireno, y sin lograr éxito alguno de importancia. La necesidad de una gran velocidad de extracción del calor de reacción para lograr el aumento de productividad, seguía siendo un problema serio, y aparentemente insoluble, para aumentar dicha producción. De por sí se presentaban muchas razones, al parecer válidas, in-

25

30 dicativas de que esta invención sería impracticable, ine-

268759



ficaz y conduciría a numerosas dificultades de trabajo. Hemos logrado soslayar todas estas dificultades, y resolver el problema del aumento de producción, demostrando que con nuestro invento se acrecienta grandemente la productividad por recipiente de reacción, y que el invento es completamente factible, no crea dificultades de trabajo y de hecho da lugar a resultados y beneficios inesperados.

El transmisor de calor que se sumerge en la masa de sustancias en reacción, sujetas a polimerización por emulsión, puede hacerse, conforme al presente invento, de un modelo o tipo de construcción cualesquiera adecuado. El transmisor de calor puede construirse a base de cualquier material de construcción que no sea atacado ni corroído bien por las sustancias en reacción o bien en las condiciones efectivas de trabajo. Naturalmente, el transmisor de calor ha de construirse con materiales que no sean atacados por el fluido de transmisión o intercambio de calor, esto es, por el refrigerante empleado en el mismo. Un material adecuado para ello es un acero inoxidable tal como el del tipo 318. También pueden emplearse metales o materiales no metálicos (por ejemplo, vidrio) protegidos o revestidos. Es preferible que el material de construcción sea metálico y posea una elevada conductividad térmica, para que el coeficiente de transmisión de calor a través de las paredes o tubos del transmisor de calor sea elevado.

Como antes se ha dicho, el transmisor de calor puede ser de cualquier modelo o tipo de proyecto adecuado. Se prefiere un haz de tubos en U, que da excelentes re-

268759



sultados. En la masa de sustancias en reacción, sujetas a polimerización, puede sumergirse una pluralidad de transmisores de calor. En lugar de un haz de tubos en U, puede colocarse dentro del recipiente de reacción un serpentín concéntrico de intercambio de calor. Ahora bien, esto no se prefiere, debido a las dificultades que surgen en la instalación de este tipo de transmisor de calor. Desde luego, es necesario tener cuidado, al instalar el transmisor de calor, para impedir todo daño a las paredes del recipiente de reacción, que pueden estar revestidas de vidrio. La situación del transmisor de calor en el interior del recipiente de reacción debe elegirse de modo que no estorbe al funcionamiento de ningún otro dispositivo o aparato del mismo, tal como el agitador. El transmisor de calor, naturalmente, ha de colocarse en el interior del recipiente de reacción y en contacto con las sustancias en reacción, para obtener sobre éstas el máximo efecto refrigerante.

Como característica adicional y beneficiosa de este invento, se ha visto que la instalación de un transmisor de calor o serpentín de refrigeración en la masa de sustancias en reacción acrecienta el coeficiente medio global de transmisión de calor a través de la pared del recipiente de reacción. En un ensayo real y efectivo se ha visto que el coeficiente de transmisión de calor a través de las paredes del recipiente de reacción aumentó en más de un 16% simplemente suspendiendo en el interior del recipiente de reacción un haz de tubos en U.

Un transmisor de calor empleado en el procedimiento y aparato de la presente invención se coloca en el in-

268759



terior del recipiente de reacción y en contacto con la emulsión acuosa que hay en el mismo, de preferencia en una zona del interior de dicho recipiente, en la cual la velocidad de las sustancias en reacción sea máxima, o al menos sensiblemente mayor que en cualquier otra parte. En el recipiente de reacción puede existir más de una zona de velocidad relativamente alta, según, naturalmente, se utilicen uno o más agitadores y/o transmisores de calor (que pueden estar en número de hasta seis o más), y según la situación de los mismos. Colocando los transmisores de calor en una zona de mayor velocidad, no solamente se logran mejores velocidades de transmisión de calor, y mejor refrigeración, sino también se facilita el arrastre por las sustancias en reacción de cualquier porción sólida de polímero que tienda a acumularse en la superficie del transmisor de calor. Estos efectos son máximos cuando las sustancias en reacción afluyen perpendicularmente, o esencialmente en dirección perpendicular, contra la superficie de intercambio térmico. Por consiguiente, en una forma de ejecución de este invento se emplean medios impulsores o aceleradores de mezcla de fluidos, y transmisores de calor, alternativamente repartidos a distancia, de preferencia en línea o en círculo, en el interior del recipiente de reacción. Al ir afluyendo la emulsión de reacción hasta el transmisor de calor, si éste comprende un haz de tubos, la velocidad de al menos una parte de la masa líquida en reacción aumenta en los huecos o espacios entre tubos, mejorando la transmisión de calor e impidiendo la formación de depósitos de polímero sólido sobre la superficie de transmisión

268759



de calor.

La invención se comprenderá mejor por referencia al dibujo adjunto, que ilustra esquemáticamente una disposición de aparato para la puesta en práctica de este invento en la polimerización por emulsión de 1,3-butadieno-estireno, para la producción de goma sintética.

Con referencia ahora al dibujo adjunto, se ilustra en el mismo un recipiente de reacción 10 provisto de una camisa de refrigeración o intercambio de calor 11. El recipiente puede ser de cualquier tamaño o forma adecuados, pero se representa en general como de forma esencialmente cilíndrica, cerrado y vertical, provisto de una salida adecuada 12 por la parte inferior del mismo. A la salida va unida una válvula 13 de apertura rápida, conectada al conducto 14 para permitir la salida o descarga rápida del contenido del recipiente de reacción. Este recipiente se representa provisto, por la parte superior, de una entrada 15 que lleva una válvula 16. La válvula 16 comunica con un conducto 18 que suministra al recipiente de reacción las sustancias reactivas.

A la camisa del recipiente de reacción se le suministra, por un conducto 19, y a través de una pluralidad de conductos de entrada 20, 21, 22, 23 y 24, un refrigerante adecuado, tal como agua, salmuera o metanol y agua, que sale de la camisa por el conducto de salida 25. El recipiente de reacción va también provisto de un agitador adecuado que comprende un dispositivo de fuerza motriz 26, un árbol 28 y unas paletas 29, 30 y 31 repartidas longitudinalmente a lo largo del árbol. En la parte inferior del árbol se pueden disponer unos medios adecuados de guía y

268759



soporte 32.

En el interior del reactor va suspendido, desde una entrada adecuada 33 en la parte superior, y desviado del agitador, un transmisor de calor de dos pasos, en U, que
5 comprende una envoltura superior externa 34, una cabeza 35 y un haz de tubos 36. El refrigerante le es suministrado a este transmisor de calor por una tubería 38, saliendo del mismo por una tubería 39. El haz de tubos no debe interferir con el agitador, y de preferencia ha de
10 mantenerse una separación de al menos unos 20 cm. respecto a la hélice o las paletas de agitador más próximas. Al propio tiempo ha de preverse una amplia separación entre la pared del recipiente de reacción y el haz de tubos, para permitir una fácil y rápida inserción y retirada del
15 haz de tubos. Si así conviene, naturalmente, el transmisor de calor puede entrar en el recipiente bien por el costado o por el fondo.

Si bien esta invención se ha explicado e ilustrado con referencia a una forma de ejecución particularmente
20 efectiva y preferida, no se tiene la intención, desde luego, de limitar la invención a esta forma de ejecución particular. En el interior del recipiente de reacción puede suspenderse una pluralidad de transmisores de calor. Asimismo, el transmisor de calor no tiene por qué necesariamente comprender un haz de tubos en U de dos pasos, si-
25 no que puede estar constituido por un serpentín helicoidal o concéntrico adecuado, o por cualquier otro tipo de transmisor de calor adecuado para una refrigeración interna directa, y para su introducción en el interior del recipiente de reacción.
30

268759



Para poner de manifiesto las ventajas a obtener mediante el empleo de esta invención en operaciones industriales efectivas, se efectuaron un número de ensayos de fabricación a dicha escala. El transmisor de calor empleado comprendía un haz de tubos en U de dos pasos, de 5 3/4 de pulgada (19 mm.) y 1,6 mm. de espesor, de acero inoxidable. El haz de tubos comprendía 30 tubos con una longitud media de 6,7 m. Aún cuando la superficie total de refrigeración obtenible con este haz es de 12,1 m², 10 solamente pueden considerarse como superficie efectiva de refrigeración unos 9,3 m², pues sólo esta superficie era la de inmersión en las sustancias reactivas. Como el desplazamiento total del haz es pequeño (de sólo unos 75,7 litros) no fué necesario disminuir la carga del recipiente de reacción. Para regular la temperatura de 15 reacción fué necesario tan sólo emplear caudales máximos de 569 y 75,7 litros por minuto, por término medio, a través de la camisa del recipiente de reacción y del haz de tubos, respectivamente. En realidad, esto representaba un incremento, de caudal de refrigerante, de tan 20 sólo 75,7 l/min, sobre las necesidades normales, ya que el caudal de paso por la camisa del recipiente de reacción necesario en una operación discontinua o por partidas que exige de 10 a 20 horas para una conversión al 25 60% sin el empleo de la presente invención es de 569 l(min).

El recipiente de reacción, provisto de agitadores mecánicos, fué cargado al 90% de su capacidad. Por la 30 camisa refrigeradora del recipiente de reacción, y por el transmisor de calor suspendido en el interior de la

268759



5 misma, se hizo pasar una solución acuosa de metanol a una temperatura aproximada de $-17,8^{\circ}$ a $-12,2^{\circ}\text{C}$. Se comenzó la reacción a una temperatura de aproximadamente 5°C , regulándose el caudal de circulación de refrigerante de acuerdo con la temperatura en el recipiente de reacción, a fin de mantener una temperatura de reacción sensiblemente isotérmica. El recipiente de reacción tenía una capacidad aproximada de 11,105 kg. de material de carga. La fórmula de polimerización por emulsión empleada

10 fué la siguiente:

	<u>Ingrediente:</u>	<u>Partes en peso</u>
	Agua	200
	1,3-butadieno	76
	Estireno	24
15	* Dresinate --214	4
	Cloruro potásico	0,25
	Fosfato trisódico - $12\text{H}_2\text{O}$	0,25
	** Tamol-n	0,15
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,20
20	Pirofosfato potásico	0,22
	Hidroperóxido de cumeno	0,125
	* Jabón potásico de resina deshidrogenada (desproporcionada).	
	** Sal sódica de un ácido aril-sulfónico condensado.	

25 Los resultados de las pruebas se exponen en la tabla I, que sigue:

TABLA I

Op. nº.	Temperatura de reacción Deseada ($^{\circ}\text{C}$)	Temperat. de reacción-Me- ción ($^{\circ}\text{C}$).	Temperat. de reac- ción. Cresta ($^{\circ}\text{C}$)	<u>F i n a l</u> Tiempo horas	<u>Conver- sión (%)</u>	Tiempo (ho- ras) para 60% conver- sión	
30	1	4,44	5,17	5,56	7,75	54,9	8,5

268759



	2	4,44	4,50	5,56	8,25	53,4	9,3
	3	5,56	5,83	7,22	7,5	60,0	7,5
	4	5,56	6,50	6,67	6,25	51,6	7,3
	5	5,56-6,67	6,06	6,67	8,0	58,8	8,2
5	6	5,56-6,67	6,44	7,78	9,8	60,0	9,8
	7	5,56-6,67	6,44	7,78	9,5	63,6	9,0
	8	6,67	6,83	7,22	7,5	59,7	7,5
	9	6,67	6,78	7,78	8,0	65,4	7,3
	10	6,67	6,78	7,22	7,8	54,6	8,5

10 Es de notar que el control de temperatura, como lo
ponen de manifiesto la temperatura de cresta y la tempe-
ratura media de reacción para todas las operaciones, fué
excelente. Con la presente invención es posible un con-
trol de temperaturas aún más estrecho. En operaciones si-
15 milares efectuadas para goma sintética de 5°C, en las cua-
les la camisa del recipiente de reacción constituía la úni-
ca superficie de enfriamiento, y sin sumergir en la masa en
reacción ningún serpentín ni haz de tubos de refrigeración,
se produjeron usualmente temperaturas de cresta de 7,2°C
20 a 10°C y aún mayores, para la reacción, lo que exige de
12 a 13 horas para llegar hasta la terminación. Emplean-
do el presente invento, la reacción se termina en una frac-
ción del tiempo hasta ahora necesario y sin experimentar
temperaturas de cresta inconvenientemente elevadas (10°C).

25 Esta invención es particularmente útil en la prác-
tica de la fabricación de goma sintética mediante el méto-
do de polimerización por emulsión a temperaturas de 5°C e
inferiores, tales como las de -17,8°C. La goma fabrica-
da por polimerización a temperaturas aún más bajas que
30 los 5°C tiene muchas propiedades superiores. La goma hecha a

268759



temperaturas tales como $-17,8^{\circ}\text{C}$ se habría fabricado industrialmente y utilizado si se hubieran conocido métodos para controlar la temperatura de polimerización, a tan bajas temperaturas. Con esta invención, que resuelve el control de la temperatura de polimerización, puede avanzarse a paso rápido en el sentido de industrializar o comercializar la goma de baja temperatura, tal como la fabricada a $-17,8^{\circ}\text{C}$. En reacciones efectuadas a aproximadamente $-17,8^{\circ}\text{C}$ pueden emplearse fórmulas de polimerización de reacción más rápida (que ya se conocen). Asimismo, la presente invención es útil en la práctica de la fabricación de goma sintética por el método de polimerización por emulsión a temperaturas superiores a 5°C , tal como la polimerización por emulsión del 1,3-butadieno-estireno a aproximadamente $44,4^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura puede utilizarse un activador para incrementar la velocidad de reacción.

La práctica del presente invento es ampliamente aplicable al método de polimerización por emulsión para la producción de material polimérico y similar, y aplicable particularmente a reacciones de polimerización por emulsión efectuadas a temperaturas relativamente bajas, como de aproximadamente $4,4$ a $7,2^{\circ}\text{C}$, o menos.

En la polimerización por emulsión, se prefiere en general que la emulsión sea del tipo de "aceite en agua", con una relación de medio acuoso (fase continua) a material monomérico comprendida entre los límites aproximados de 1,1:1 y 2,75:1. De hecho, la relación de agua a monómero puede ser hasta de sólo 0,15:1. Para bajas relaciones, la emulsión tiende a presentar viscosidades

268759



elevadas, y con relaciones altas la productividad por recipiente de reacción es reducida. La polimerización por emulsión puede llevarse a cabo en operación discontinua (por partidas), o bien de modo semicontinuo o continuo.

5 La presión total en las sustancias en reacción ha de ser al menos igual a la presión de vapor de la mezcla de reacción, para que las sustancias en reacción se mantengan en la fase líquida.

10 El material monomérico que se puede hacer reaccionar para producir goma sintética o polímeros de alto peso molecular en una reacción de polimerización empleando el presente invento incluye aquellos compuestos orgánicos insaturados que contienen la estructura $\text{CH}_2 = \text{C} < \text{y}$, en la mayoría de los casos, tienen al menos una de las valen-
15 cias desconectadas unidas a un grupo electronegativo, esto es, a un grupo que acrecienta el carácter polar de la molécula, tal como un átomo de cloro o un grupo orgánico que contenga un doble o triple enlace, tal como el vinilo, fenilo, nitrilo, carboxi o similar., En esta clase de mo-
20 números se incluyen las diolefinas conjugadas. Preferimos las diolefinas conjugadas que poseen de 4 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo: 1,3-butadieno (butadieno); 2,3-dimetil-1,3butadieno; isopreno; piperileno; 3-furil-1,3-butadieno; y 3-metoxi-1,3-butadieno. Otros materiales
25 adecuados son los haloprenos tales como el cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) bromopreno y metilcloropreno (2-cloro-3-metil-1,3-butadieno); las aril-olefinas tales como el estireno, los diversos alquil-estirenos, p-clorostireno, p-metoxistireno- 2-metilestireno; vinilnaftaleno y deriva-
30 ciones similares del mismo; ácidos acrílicos sin o con sus-

268759



tituciones, y sus ésteres; nitrilos y amidas tales como
ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo,
acrilato de etilo, 2-cloroacrilato de metilo, metacrilato
de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo,
5 etacrilato de metilo, acrinotrilo, metacrilonitrilo y me-
tacrilamida; metil-isopropenil-cetona, metil-vinil-ceto-
na, éter metil-vinílico, alquilcarbinoles viniletinílicos,
acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilide-
no, vinilfurano, vinilcarbazol, vinilacetileno y otros hi-
10 drocarburos insaturados así como ésteres, alcoholes, áci-
dos, éteres, etc., de los tipos descritos. En general,
esta invención es aplicable a la polimerización por emul-
sión de estos materiales, que polimerizan bien solos o
bien con otro material copolimerizable. Estos materiales
15 pueden polimerizarse solos, y en este caso se forman homo-
polímeros simples, o bien en mezclas de dos o más materia-
les copolimerizables entre sí, formando copolímeros.

De la lectura de esta exposición, se desprenden por
sí mismas diversas modificaciones y sustituciones que se
20 encuentran comprendidas dentro del ámbito del presente in-
vento, y que se le ocurrirán fácilmente a aquellas perso-
nas entendidas en la materia.

25

- N O T A -

Los puntos de Invención propia no nueva, pero no es-
tablecida, practicada ni divulgada en España, que se pre-
sentan para que sean objeto de esta Patente de Introduc-
30 ción en España, por DIEZ años, son los siguientes:

268759



1º.- Un procedimiento para la fabricación de material polímero por polimerización en emulsión, caracterizado por enfriar interiormente la mezcla de reacción que está sufriendo polimerización.

5 2º.- Un procedimiento según el punto 1º., caracterizado por enfriar exterior e interiormente al mismo tiempo la mezcla de reacción que está sufriendo polimerización.

10 3º.- Un procedimiento según los puntos 1º ó 2º, caracterizado porque el material polímero producido es copolímero de 1,3-butadieno-estireno.

15 4º.- Un procedimiento según los puntos 1º, 2º ó 3º, caracterizado por enfriar la mezcla de reacción insertando un permutador térmico a través del cual pasa un refrigerante líquido, dentro de la mezcla que está sufriendo polimerización.

20 5º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado por polimerizar 1,3-butadieno-estireno en una emulsión acuosa de los mismos, agitar dicha emulsión acuosa para inducir una velocidad relativamente alta en por lo menos una parte de dicha emulsión acuosa y hacer chocar dicha parte de gran velocidad contra una superficie enfriadora de permutación térmica.

25 6º.- Un procedimiento según el punto 5º., caracterizado porque la superficie enfriadora de permutación térmica comprende una superficie de cilindro.

30 7º.- Un procedimiento según el punto 1º., caracterizado por enfriar la reacción de polimerización en emulsión acuosa de 1,3-butadieno con estireno, haciendo pasar una corriente de velocidad relativamente grande de una

268759



emulsión acuosa de copolímero de 1,3-butadieno-estireno perpendicularmente contra una superficie cilíndrica enfriadora de permutación térmica situada dentro de dicha emulsión acuosa.

5

8º.- Un procedimiento según el punto 7º., caracterizado porque la superficie de permutación térmica comprende una pluralidad de superficies cilíndricas paralelas entre sí.

10

9º.- Un procedimiento para la fabricación de material polimero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

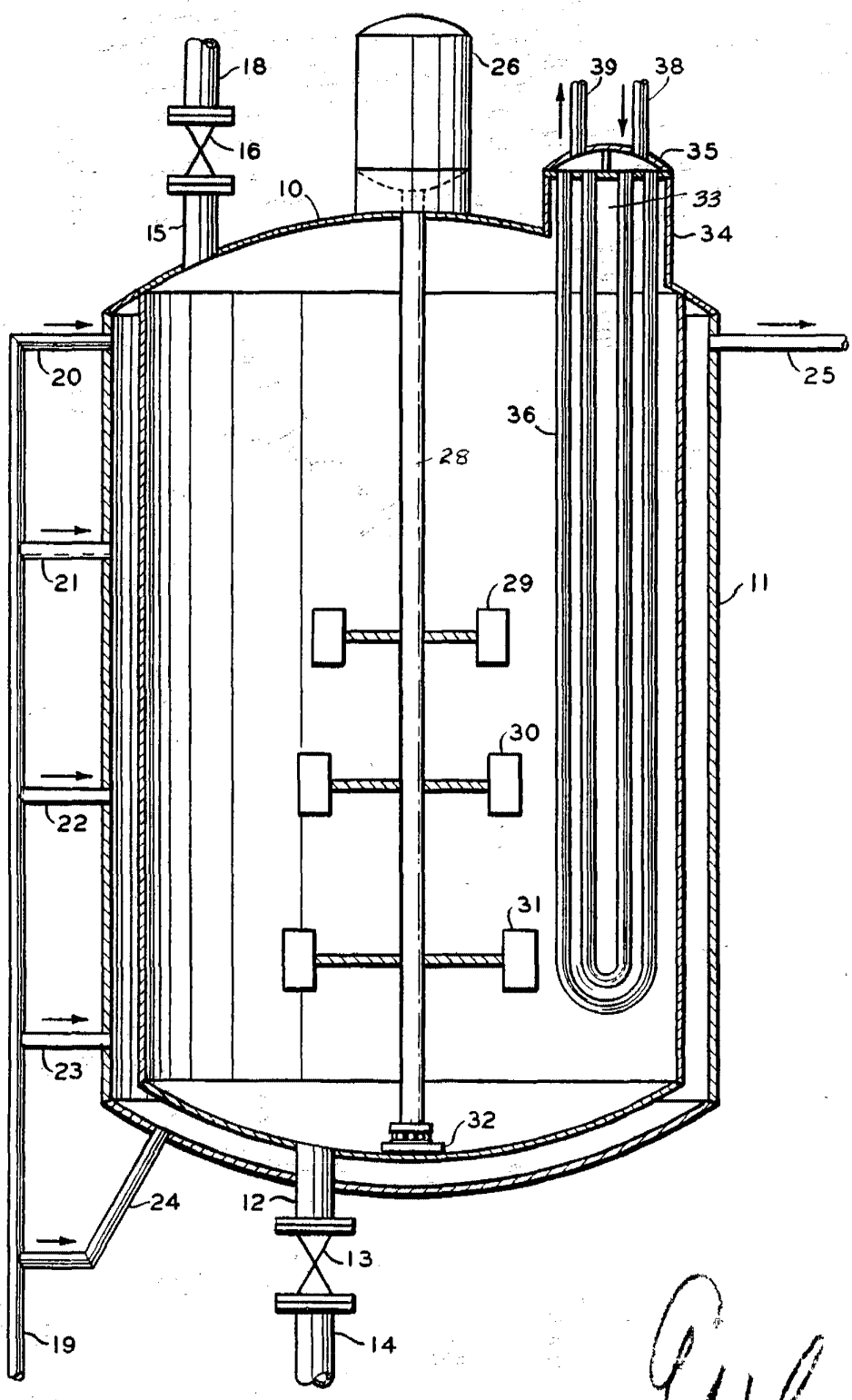
15

Esta Memoria consta de veinte hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

268759



Aut.