



308178

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de WERNER & PFLEIDERER

con domicilio en Theodorstrasse, 10- STUTTGART-FEUERBACH
(Alemania)

de nacionalidad Alemana

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE
POLIMERIZADOS".

de la que es inventor, Dr. Gerhard ILLING

Reivindicandose la prioridad de la Patente depositada
en Alemania el 20 de Septiembre de 1.963 bajo el nú-
mero B 73.582 IVd/39c.

308178



La presente memoria se refiere, a un especial
procedimiento para la fabricación de polimerizados
de composiciones etilénicamente insaturados poli-
merizables que en una temperatura ambiente son lí-
quidos o sólidos.

Es conocida la fabricación de polistiroles e
copolímeros, que contienen estirolo polimerizado, po-
limerizándose estirolo sólo o en mezcla con otras com-
posiciones etilénicamente insaturados a temperatu-
ras hasta aproximadamente 170°C y presiones entre
700 y 2 500 atú, quizás en presencia de iniciadores
que forman los radicales corrientes. Aparte de que
este procedimiento requiere por las altas presiones
un gran aparato técnico, es también difícil evitar
el amarillamiento de los polimerizados, puesto que
éstos han de ser calentados a temperaturas más al-
tas, lo que les perjudica.

También es sabido poder copolimerizar disconti-
nuamente estirolo sólo en mezcla con vinilhalogeni-
das en presencia de una mezcla de 4,4'-dihidroxi-
bensoilperoxido y adipolperoxido o dioxan con 100
hasta 400°C y presiones entre 1 y 500 atú. Con es-
te procedimiento se pueden producir polimerizados
solamente con aprovechamiento inferior de ambiente-
tiempo. Bajo la denominación ambiente-tiempo (apro-
vechamiento) se entiende el cociente de litro del
producto de reacción: litro-espacio (ambiente) de
reacción x hora.

También es conocido fabricar polimerizados
de estirolo y acrilnitrilo por polimerización solu-

308178 15 E



ble, polimerizándose una parte de los monomeronos disueltos y eliminando en dos escalones los restantes monomeronos. Este procedimiento es técnicamente muy costoso, puesto que tan solo una parte de los monomeronos es polimerizado, teniendo que preparar los monomeronos separados del polimerizado y la disolución, antes de poder seguir trabajando. Aparte de esto, el aprovechamiento ambiente-tiempo-resultado es reducido.

10 Se conoce, además, disolver poliestirol en estirolo, produciendo de esta solución en presencia de sistemas redox y metalredox en formas resistentes a presión, formas de cuerpos discontinuadas.

15 Aparte de esto, es conocido producir de mezclas granuladas o plásticas de polimeronos o monomeronos líquidos sobre la base de vinilo, vinilidos y acril con acondicionamiento de sistemas redox y metalredox como iniciadores de polimerización en formas resistentes contra presión, formas de cuerpos discontinuados. Este procedimiento es técnicamente engorroso.

20 Tambien se conoce la forma de polimerizar una mezcla de estirolo y acrilnitrilo o metacrilnitrilo hasta 5% del peso, tal vez en presencia de iniciadores de polimerización, como benzoilperoxid, en forma discontinuada. Tales polimerizados producidos son frecuentemente fuertemente amarillentos.

30 Finalmente se conoce polimerizar una mezcla de estirolo y acrilnitrilo a 120 hasta 180°C y presiones de 3 hasta 5 atú en presencia de materias plás-

308178



tificantes, como fenildiclorbenzol. Con este procedimiento no pueden obtenerse cuerpos formados libres de ablandamientos.

5 Se ha conseguido ahora, evitar las desventajas citadas, pudiendo producir polimerizados de composiciones insaturadas etilénicamente, polimerizables, que en temperaturas ambiente son líquidos o sólidos, favorablemente por la polimerización de monomeros, tal vez en presencia de materias productoras de radicales, con temperatura aumentada y
10 presión también aumentada, en forma continua, polimerizando las composiciones polimerizables en un tubo de reacción con extracción forzosa a presiones desde 10 hasta 1000 atú y a 100 hasta 300°C, sometiendo el polimerizado fundido al efecto de fuerzas separadoras y eliminando circunstancialmente
15 las partes volubles del polimerizado.

Según el invento se obtienen especialmente buenos resultados ambiente-tiempo en los polimerizados con los pesos moleculares medianos deseados.
20

Composiciones especialmente adecuadas entre sí copolimerizables e insaturadas etilénicamente que en temperaturas ambiente son líquidas o sólidas (denominadas a continuación monomeros) son por ejemplo:
25 estirolo, -metil-estirolo, p-clorestirolo, 2,5-diclorestirolo, acenitrilo, ácido acrílico y ácido metacril, metil-, etil-, ó butil-ester de estos ácidos, acrilácido-amido, metacril-ácidoamido, N-butilacril-ácidoamid, N-dibutilacril-ácidoamido, N-isopropil- α -metilacril-ácido-amid y otros carbonoácidoamidas insa-
30

308178



5 turadas, como croton-ácido-amida, β -fenilcroton-ácido-amida, que pueden ser también N-mno- ó disubstituido, fumar-ácido, redinitril, fumar-ácido-diamida, malein-ácido-redinitril o malein-ácido-anidrid.

10 Los citados monomeros pueden polimerizarse sólo o en mezcla con los otros. Es conveniente polimerizar estiroles, que polimerizan relativamente despacio, en mezcla con los otros citados monomeros que polimerizan rápidamente.

15 Son por ejemplo iniciadores de polimerización que forman radicales adecuados peroxidas orgánicas, como Di-tertiaer-butylperoxid, cumolhidroperoxido, dibenzoilperóxido, tertiaer-butyl-hidroperóxido, lauroilperóxido, butanonperóxido, ciclohexanonperóxido, succinilperóxido, además composiciones-azo, como azo-bis-iso-buitro-nitril, azodisulfonate ó N-clorptali, id. Adecuadas son además los corrientes sistemas redox o metalredox, como caliumper-20 sulfato/formaldehidsulfoxilat, caliopersulfato/natriobisulfita, sales ferro II, oxígeno-peroxódio/hierro II-sulfato o ammonioperclorato/dimetilaminopropionitril. Adecuados son también los llamados catalizadores complejos, como aluminioalogenalkile 25 o clorida del titán, vanadins o cromos.

30 A la preparación del polimerizado pueden añadirse también los usuales pigmentos, coloreantes, estabilizadores, agentes fluor o de deformación, que nomperjudican la polimerización, añadidos sólo o en mezcla. Estas agregaciones pueden mezclarse

308178



sin embargo también durante o después de la polimerización.

Según la patente, se efectua la polimerización continua de los monomeros en un tubo de reacción - tal vez angulado - que tiene un dispositivo de extracción forzosa. P_or de pronto se comprime la preparación de la polimerización, mezclada bien en temperatura conveniente del ambiente, consistente en los monomeros, circunstancialmente iniciadores de polimerización y adiconamientos en el tubo de reacción a una presión de 10 hasta 1000 atú, polimerizándola a desde 100 hasta 300 °C. El polimerizado fundido es sometido después al efecto de las fuerzas de separación, reduciendose con ello el peso molecular alto formado inicialmente, hasta haber conseguido el deseado peso medio molecular del polimerizado. Del polimerizado se eliminarán convenientemente partes volubles todavía presentes mediante presión reducida. El polimerizado puede formarse de la forma conocida, por ejemplo, por dispositivos conocidos en la fundición por inyección pudiendose acoplar éstos en el tubo de reacción.

A continuación se hará una detallada descripción del procedimiento citado, con referencia a una forma preferente de ejecución, susceptible de todas aquellas variaciones de detalle que no supongan una alteración fundamental de las características esenciales del mismo.

Como tubo de reacción, calentable y refrigerable por zonas con extracción forzosa, se emplea un "ex-



15 ENE. 1969

truder", cuyo dispositivo de extracción forzosa
consiste en dos cigüeñales o árboles helicoida-
les que giran en el mismo sentido, desengranán-
dose ellos solos y que son montados por segmentos
5 con distintas elevaciones, de manera que los tiem-
pos que permanezcan en la fusión dentro de las "zo-
nas"formadas por los segmentos, son variados.

La mezcla de reacción es - cuando es sólida -
calentada en la "zona de fusión" y al mismo tiem-
10 po fundida, eligiendo la temperatura de tal forma
que la mezcla de polimerización entrada continua-
mente en el "extruder" es fundida dentro de bre-
ve tiempo, aproximadamente dentro de 5 hasta 50,
preferentemente dentro de 20 hasta 30 segundos.

15 Puede eliminarse la zona de fundición o fusión, cuan-
do se emplean mezclas de polimerización licuada o
líquida es polimerizada en la llamada "zona de po-
limerización" conectada a la "zona de fusión o fun-
dición", dentro de aproximadamente 30 segundos has-
20 ta 30 minutos en capa delgada con amasado intensi-
vo, aumentando por el calor de la polimerización
o del amasado, la temperatura a aproximadamente 100
hasta 300° C. El polimerizado es prensado en la lla-
mada "zona de separación"; esto es una ranura estre-
25 cha, graduable de 0,5 hasta 13 mm entre los árboles
helicoidales giratorios y de la carcasa que los ro-
dea. La anchura de la ranura, que puede ser gradua-
da mediante introducción o extracción de los cari-
llos de graduación colocados en las paredes del
30 "extruder" moviblemente por una longitud desde 2 has-

308178

15 ENERO 1965



ta 6 cm. es elegido de tal manera, que los po-
limerizados tienen indicios de fusión por el in-
flujo de las "fuerzas de separación", después de
abandonar la "zona de separacion, entre 0,1 hasta
5 \$0, preferentemente entre 0,5 y 35 (medido 10 has-
ta 20°C por encima del punto de fusión de los po-
limerenos), y valores K (medidos según Fikentscher,
Cellulose Chemie 13, 1932, pág. 58) desde 30 hasta
10 K son acordados según la finalidad de empleo corres-
pondiente de los polimerizados. La temperatura de
los polimerizados fundidos, que por la conducción
de energía puede aumentar en la zona de separación
brevemente hasta 400°C, es reducida - en caso de
15 que el polimerizado contuviera participaciones vo-
lubles, como monomeros o oligomeros, en la llamada
"zona de desgasificación" a 300 hasta 100°C. En la
zona de "desgasificación" de dos escalones conve-
nientemente, la fusión del polimerizado queda prác-
20 ticamente libre de participaciones volubles. Conve-
nientemente se efectúa esta desgasificación con pre-
sión reducida, aproximadamente entre 1 hasta 100 mm
Hg, siendo favorable o ventajoso trabajar en fusiones
altamente viscosas, y, para la más rápida elimina-
25 ción de participaciones volubles, con 200 hasta 300°C.
Las partículas monomerenos y oligomerenos, desgasi-
ficados en el vacío, pueden agregarse inmediatamen-
te o tal vez después de una destilación, al proce-
so de reacción. La fusión del polimerizado puede for-
30 marse solamente con la ayuda de un dispositivo for-

308178

15



mativo agregado en el extruder en la manera acostumbrada.

En lugar del extruder puede emplearse, por ejemplo, también una máquina inyectora de fundición.

5 El procedimiento del presente invento, ofrece varias ventajas frente a los procedimientos conocidos. Mientras que se puede polimerizar según los procedimientos conocidos o bien con un aparato técnico grande o sólo con inferior explotación ambiente-tiempo los monomeros, es con el procedimiento de la invención posible, polimerizar continuamente monomeros, siendo los resultados del aprovechamiento ambiente-tiempo muy favorables. Otra de las ventajas es, poder realizar según la invención, polimerizaciones sin agentes disolventes y/ o medios plastificantes. Con los tiempos de permanencia breves, técnicamente favorables, en el tubo de polimerización, se obtiene, aparte de esto, polimerizados muy claros, que no son atacados térmicamente. Es ventajoso, además, poder producir polimerizados, cuyo peso molecular puede ser determinado antes. El procedimiento inventivo ofrece además la posibilidad de comenzar la polimerización
10
15
20
25 continuada en breves minutos y terminarlo también en pocos minutos.

La forma, materiales y dimensiones, podrán ser variables y en general cuanto sea accesorio y secundario, siempre que no altere, cambie o modifique la esencialidad del procedimiento que se
30

308178



15 ENE. 1965

describe.

Los términos en que queda redactada esta Memoria, son ciertos y fiel reflejo del procedimiento descrito, debiendose tomar con caracter
5 amplio y nunca en forma limitativa.

N O T A

Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invencion en España, por veinte años, reivindicandose la prioridad de
10 la Patente depositada en Alemania el 20 de Septiembre de 1.963 bajo el nº B 73582 IVd/39c los puntos siguientes:

1.- Procedimiento para la fabricación continua de polimerizados, composiciones etilénicamente insaturadas mediante polimerización polimerizable, de composiciones etilénicamente insaturadas, que son sólidas o líquidas en temperaturas de ambiente, en temperatura aumentada y presión aumentada, tal vez en presencia de materias que forman radicales, caracterizado por polimerizarse las
15 composiciones polimerizables en un tubo de reacción con extracción forzada en presiones desde 10 hasta 1000 atú y a 100 hasta 300°C., sometiendo el polimerizado fundido al influjo de fuerzas separadoras y eliminando, al ser necesario, partes volatigas del polimerizado.
20

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE POLIMERIZADOS.

Todo conforme se describe en la memoria que
30 antecede y se reivindica en su Nota.

308178



Esta memoria consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 de Enero de 1.965

WERNER & PFLEIDERER

P. A.

ERNESTO BOTELLA MONTOYA

R. P.
A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized loop and a trailing stroke.