



322813

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 929 East Main Street, Midland, Michigan,

ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: " PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

DE MONOMEROS VINILOS "

Prioridad: Patente estadounidense n.º 436,324 del 1-3-65

RM.



322813

1           Esta invención se relaciona con la producción de polímeros  
vinilos y más particularmente con métodos perfeccionados para la poli-  
merización en suspensión de monómeros vinilos, para obtener productos  
polímeros superiores .

5           Los polímeros vinilos, y particularmente los obtenidos a  
partir de monómeros vinil-arilos, tales como estireno, se preparan co-  
múnmente en forma de cuentas o "perlas" mediante procedimientos en los  
que el monómero se dispersa en un medio líquido, ordinariamente agua  
que sea un material no disolvente del monómero, teniendo lugar la poli-  
10           merización dentro de los glóbulos o gotas suspendidas. Denominados mé-  
todos de polimerización en suspensión, tales procedimientos tienen la  
ventaja de ofrecer un superior control de la temperatura, ritmo de po-  
limerización y peso molecular del polímero. Sin embargo, los métodos  
de polimerización en suspensión tienen un gran inconveniente, derivado  
15           del hecho de que el material que se está polimerizando pasa por una fa-  
se viscosa y adherente durante la cual las partículas tienden a fundir-  
se o adherirse entre sí, causando la formación de agregados con resul-  
tante falta de uniformidad en cuanto a tamaño de partículas y peso mo-  
lecular del producto. Se han propuesto varios medios para combatir es-  
20           te problema, siendo la solución más práctica y económica añadir a la  
suspensión monómera inicial varios tipos de auxiliares de suspensión.

          Los auxiliares de suspensión más frecuentemente propuestos  
hasta ahora han sido agentes estabilizadores de la suspensión, inorgá-  
nicos y relativamente insolubles, tales como el fosfato tricálcico,  
25           en forma finamente desmenuzada, proporcionando tales agentes una barre-  
ra física entre las gotas monómeras o parcialmente polimerizadas y ten-  
diendo así a evitar la aglomeración. También han sido propuestos en el  
pasado varios coloides protectores, emulsionadores y agentes de acción  
superficial. Sin embargo, en definitiva no se ha encontrado hasta ahora  
30           ninguna forma de proteger de tal modo a la suspensión y de controlar la

322813



1 polimerización, que puedan obtenerse polímeros del deseado peso molecular elevado y de tamaño de partículas relativamente grande pero controlado.

5 El control del tamaño de las cuentas o partículas del producto polímero es de particular importancia, especialmente cuando, como en la producción de ciertos polistirenos, el producto se hace espumable y ha de emplearse para la producción de paneles aislantes y productos similares mediante extrusión continua. Así, es muy deseable obtener polistireno en una gama de tamaños de cuentas de 590 a 2000 micras, con un peso molecular medio en viscosidad superior a 225.000 y una temperatura de contracción de 110°C por lo menos. Tal producto no ha sido obtenible hasta ahora por ningún método adecuado para su práctica aplicación comercial.

15 La invención se basa en el descubrimiento de que, en la polimerización en suspensión de monómeros vinilos, estas dificultades pueden vencerse en gran parte o por completo empleando la combinación de un particular agente estabilizador de suspensión inorgánico, un agente de acción superficial que sea aniónico o un agente anfotérico que posea grupos funcionales carboxilos y aminos, y un coloide protector, incorporándose los tres auxiliares de la suspensión en la suspensión monómera inicial en proporciones particulares y efectuando luego la polimerización con agitación y calor bajo condiciones tales que el pH de la suspensión permanezca por encima de 5,9.

20 El agente inorgánico estabilizador de la suspensión se emplea en forma de pasta tixotrópica producida elaborando el compuesto inorgánico con agua en un molino coloidal, teniendo inicialmente el compuesto inorgánico un tamaño medio de partículas de 0,5 micra y siendo tal el funcionamiento del molino coloidal que realice una dispersión minuciosa de las partículas sólidas sin gran reducción en el tamaño de las mismas. La pasta tixotrópica ha de tener una relación en peso entre sólidos y agua de 1:2 a 2:1, siendo más ventajosa una relación

322813



1 en peso de 1:1 aproximadamente. El compuesto inórganico empleado ha  
de ser insoluble, o a lo sumo difícilmente soluble, en el medio de sus-  
pensión. Así, puede emplearse cualquier fosfato difícilmente soluble  
de calcio, bario, boro, estroncio, magnesio, aluminio, cinc o cadmio.  
5 Otros compuestos típicamente adecuados incluyen a los silicatos y flu-  
oro-silicatos aluminicos, carbonato magnésico, óxido magnésico, talco  
(silicato magnésico hidratado), oxalato de bario, sulfato de bario y  
carbonato de calcio. Tales agentes pueden usarse aisladamente o bien  
la pasta tixotrópica puede utilizar una combinación de agentes diferen-  
10 tes, tales como por ejemplo el fosfato tricálcico con una proporción  
menor de carbonato cálcico. Deberán evitarse los compuestos de cobre o  
hierro.

La pasta tixotrópica se emplea en una proporción que dé una  
cantidad de agente o agentes estabilizadores de la suspensión igual  
15 al 0,01-2,00% del peso total de monómero vinilo empleado. Ventajosamente  
te, puede emplearse una proporción de agente o agentes estabilizadores  
de la suspensión igual al 0,25-0,75% del peso de monómero.

Como agentes de acción superficial empleados de acuerdo con  
la invención, los agentes aniónicos son particularmente efectivos. Ti-  
20 picamente nosotros podemos emplear beta-naftaleno-sulfonato sódico, no-  
nil-naftaleno-sulfonato sódico o butil-naftaleno-sulfonato sódico. Co-  
mo agentes de acción superficial anfotéricos que contengan grupos fun-  
cionales carboxílicos y aminos, son típicos compuestos tales como la sal  
sódica parcial del ácido N-lauril-imino-dirpopiónico o del ácido N-la-  
25 uril-amino-propiónico.

El agente de acción superficial, o una combinación de tales  
agentes, se emplea en una proporción igual al 0,01-2,00% en peso de la  
suspensión total, siendo más ventajosas las proporciones más estrechas  
de 0,06-1,20%.

30 El coloide protector puede ser una sal de un ácido poliacrí-  
lico, una gelatina, pectina, cualquiera de las féculas adecuadas, los

322813



1 alginatos, celulosa carboximetilica y equivalentes derivados celulósicos, polivinilpirrolidona; etc. Se consiguen resultados particularmente  
buenos con poliacrilato sódico. El coloide protector se emplea en una  
proporción igual al 0,0001-0,005% del peso total de la suspensión,  
5 siendo superior las proporciones más estrechas de 0,0001-0,0017%.

Las mejoras conseguidas mediante la invención dependen no sólo del uso de los tres auxiliares de suspensión anteriormente señalados sino también de la naturaleza y manera de introducción del compuesto inorgánico empleado como agente estabilizador de la suspensión. Los resultados  
10 deseados no pueden obtenerse bajo condiciones prácticas de operación si el agente inorgánico estabilizador de la suspensión no se introduce en forma de pasta tixotrópica. En la suspensión, las finas partículas del compuesto inorgánico se interponen físicamente entre las gotas de monómero y evitan que éstas se acoplen directamente entre sí y se fundan. Para poder actuar eficazmente de esta manera, el compuesto  
15 inorgánico ha de tener un tamaño de partículas que sea pequeño en comparación con el tamaño de las gotas y las partículas inorgánicas han de ser uniformemente dispersadas por toda la suspensión. Además, tal dispersión uniforme ha de persistir por lo menos a lo largo de la mayor  
20 parte del procedimiento de polimerización.

Hemos observado que si el agente inorgánico estabilizador de la suspensión se añade a ésta como material seco, no puede asegurarse una satisfactoria polimerización para producir un polímero de tamaño de cuentas o partículas relativamente grande y uniforme, incluso si la  
25 cantidad de agente estabilizador de la suspensión se incrementa a varias veces las proporciones anteriormente señaladas. Además, hemos determinado que la razón de esta dificultad consiste en que, aun cuando el compuesto inorgánico se emplee con un tamaño medio de partículas del orden de 0,5 micra, no puede conseguirse bajo condiciones prácticas una  
30 dispersión uniforme en el medio acuoso de la suspensión. Esto puede de-

322813



1 mostrarse con una base comparativa mediante el procedimiento del si-  
guiente experimento.

- Experimento 1-

5 Se divide en dos porciones iguales una cantidad de fosfato  
tricálcico de grado técnico, siendo de 0,5 micra el tamaño medio de  
partícula en cada caso. Una de tales porciones se combina con un peso  
igual de agua y se somete a la acción de un molino coloidal hasta em-  
plearse una pasta tixotrópica, ajustándose dicho molino de manera que  
10 no efectúe una sustancial trituración de las partículas. La otra por-  
ción de fosfato tricalcico se emplea seca.

15 Se introducen cantidades iguales de agua en recipientes de  
vidrio separados, cada uno de ellos provisto de un agitador giratorio  
motorizado. La pasta tixotrópica se añade a un recipiente y la canti-  
dad seca de fosfato tricálcico al otro, siendo tales las cantidades  
de agua empleadas que el peso de fosfato tricálcico sea igual al 0,5%  
del peso del agua en cada recipiente. Se efectúa una agitación a ele-  
vada velocidad durante una hora y luego se dejan reposar los dos re-  
cipientes durante una hora más sin agitación, observándose entonces  
20 los recipientes para ver si se ha sedimentado en el fondo algún fos-  
fato tricálcico. En el recipiente al que se añadió la pasta tixotrópi-  
ca, se observará sólo una pequeña cantidad de sedimento muy fino. En  
el recipiente al que se añadió el fosfato tricálcico seco, se observa-  
rá una cantidad apreciablemente mayor de fosfato tricálcico sedimenta-  
do, incluyendo esta cantidad no partículas finas, sino aglomerados  
25 relativamente grandes de fosfato tricálcico que no fueron dispersados  
por la agitación a elevada velocidad. En pruebas efectivas de polime-  
rización bajo varias condiciones típicas, se ha observado que toda no-  
table aglomeración del agente inorgánico de estabilización de la  
suspensión en esta última antes del completamiento de la fase inter-  
media viscosa y adherente del polímero dará lugar por lo menos a una  
30



322813

1 falta de uniformidad en el tamaño de las cuentas o partículas en el polímero terminado, y frecuentemente a un fallo total de la suspensión con pérdida de la operación completa.

5 Aunque la consecución de una dispersión uniforme y segura del agente estabilizador inorgánico es un prerequisite esencial, este factor por sí solo no proporcionará el éxito en la producción de cuentas de polímero del deseado tamaño uniforme y relativamente grande y de elevado peso molecular. Aunque tanto el compuesto inorgánico, tal como el fosfato tricálcico, como el agente de acción superficial, tal como el beta-naftaleno-sulfonato sódico, contribuyan a establecer una  
10 buena suspensión y a conservarla a lo largo de las fases críticas de la polimerización, ambos agentes, cuando se emplean en proporciones crecientes, tienden a causar una disminución en el tamaño de cuentas o partículas del producto, como se demuestra por los siguientes experimentos.  
15

-Experimento-2-

Se produjo una pasta tixotrópica combinando 8 partes en peso de fosfato tricálcico de grado técnico (tamaño medio de partículas de 0,5 micra) y doce partes en peso de agua desmineralizada y pasando la  
20 mezcla dos veces a través de un molino coloidal. La resultante pasta se combinó con 1.090 partes de agua desmineralizada en un reactor de vidrio de tres litros equipado con un agitador giratorio motorizado, accionado a 400rpm. Luego se añadieron lentamente 1.100 partes de monómero de estireno, en peso. Luego se calentó la suspensión a 25-30°C  
25 y se agregaron 1,1 partes en peso de azo-bisisobutironitrilo, 0,55 parte de peróxido de benzoilo y 0,55 parte de peróxido butílico terciario. La polimerización se efectuó con el reactor herméticamente cerrado, calentando a 80°C en una hora, manteniendo esta temperatura durante seis horas, calentando a 87°C en una hora, manteniendo esta temperatura durante seis horas, calentando a 95°C en una hora y manteniendo  
30

322813

-9



1 esta temperatura durante tres horas. La suspensión fue enfriada, aci-  
 2 dificada a un pH 1 con ácido clorhídrico diluido y las cuentas recu-  
 3 peradas, lavadas y secadas a 70° C durante cinco horas . El procedimien-  
 4 to se repitió cinco veces con una proporción diferente de beta-naftale-  
 5 no-sulfonato sódico incorporado en el momento de la adición del fosfa-  
 to tricálcico en cada operación, mostrándose el tamaño de partículas  
 del producto de cada operación en la siguiente tabla:

<u>Operación</u>	<u>Beta-naftaleno- sulfonato sódico ( % en peso )</u>	<u>% de producto políme- ro superior a 590 mi- cras</u>
1	0,068	51,0
2	0,248	21,8
3	0,338	14,5
4	0,430	13,0
5	0,584	3,4

- Experimento 3 -

15 Se repitió cinco veces el procedimiento del experimento 2,  
 pero con el beta-naftaleno-sulfonato sódico constante a un 0,45% en  
 peso y con variación en la proporción de fosfato tricálcico, siendo  
 los resultados en cuanto a tamaños de partículas los que se indican  
 en la siguiente tabla:

<u>Operación</u>	<u>Fosfato tricálcico (% en peso de monómero)</u>	<u>Porcentaje de produc- to polímero superior a 590 micras.</u>
6	0,364	77,8
7	0,545	67,1
8	0,730	13,0
9	0,910	26,2
10	1,090	7,8

25 Por otra parte, hemos observado que el tamaño de partícula  
 del polímero puede incrementarse, al tiempo que se retienen unas efec-  
 26 tivas proporciones del agente suspensor inorgánico y el agente de acción  
 superficial, incorporando un coloide protector como tercer auxiliar  
 de suspensión. Los siguientes ejemplos ilustran la invención.-

30



322813

1

- Ejemplo 1-

5

10

Se repitió cinco veces el procedimiento del experimento 2, empleando una proporción de fosfato tricálcico igual al 0,73% del peso de monómero de estireno y beta-naftaleno-sulfonato sódico igual al 0,45% del peso total de la suspensión, pero introduciendo una cantidad diferente de poliacrilato sódico en la suspensión durante cada operación. En cada una de éstas, el agente de acción superficial y el coloi-

de protector se añadieron después de haberse introducido los catalizadores y de haberse calentado la suspensión a 40° C, añadiéndose el poliacrilato sódico como solución acuosa al 15%. Los resultados en cuanto a tamaño de cuentas del polímero se indica en la siguiente tabla:

15

<u>Operación</u>	<u>Poliacrilato sódico</u> <u>(% en peso)</u>	<u>% de producto polímeros</u>
		<u>superior a-</u> <u>590 micras.</u>
11	0,000169	17,8
12	0,000337	10,0
13	0,000673	33,8
14	0,001005	72,0
15	0,001340	85,2

20

Los anteriores ejemplos son típicos de operaciones de laboratorio a pequeña escala, empleadas para determinar el efecto de variables tales como las proporciones relativas. El siguiente ejemplo es representativo de operaciones llevadas a cabo bajo condiciones más estrechamente aproximadas a las operaciones de producción comercial.

- Ejemplo 2-

25

Se empleó un recipiente de reacción forrado de vidrio de 10 galones, provisto de un agitador de hélice accionado a 260 rpm en todas las operaciones. Todas estas se efectuaron bajo una atmósfera de nitrógeno inerte y con la carga total igual al 80% aproximadamente de la capacidad del reactor. En cada operación, se empleó la siguiente formulación:

30



	<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en libras</u>	= Kgs
1	Monómero de estireno	33,2	= 15
	Agua desmineralizada	33,2	= 15
	Azobisisobutironitrilo	0,0244	= 0,0110
	Peróxido de benzoilo	0,0121	= 0,0054
	Butilperbenzoato terciario	0,0298	= 0,0135
	Poliacrilato sódico (solución acuosa al 1%)	0,77	= 0,34
5	Fosfato tricálcico	Como se indica en la siguiente tabla.	
	Beta-naftaleno-sulfonato sódico	Como se indica en la siguiente tabla.	

En cada operación, el fosfato tricálcico se añadió en forma de pasta tixotrópica homogeneizada, preparada como en el experimento 2, añadiéndose dicha pasta al agua antes de la adición del monómero de estireno. En cada operación, el poliacrilato sódico y el beta-naftaleno-sulfonato sódico se añadieron después de que los catalizadores habían sido introducidos y la suspensión se había calentado a 40° C. Se realizó la polimerización en cada operación calentando a 85° C en 45 minutos, manteniendo esta temperatura durante cinco horas, calentando a 100° C en 30 minutos, manteniendo esta temperatura durante 4,5 horas calentando a 130° C en dos horas y manteniendo a 100° C durante 4,5 horas. Luego se acidificó la suspensión a un pH 1 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido y las cuentas fueron recuperadas, lavadas y secadas en aire a 70° C durante cinco horas. Los resultados en cuanto a tamaño de las cuentas para el polímero, se indican en la siguiente tabla:

	Fosfato tricálcico ( % de monómero en peso)	Beta-naftaleno-sulfonato sódico ( % en peso)	% de producto polímero superior a 590 micras	
25	16	0,650	0,502	88,9
	17	0,585	0,475	91,1
	18	0,510	0,410	93,5
	19	0,364	0,292	99,2
	20	0,328	0,264	100,0

En cada operación, el polímero tenía un peso molecular medio en viscosidad superior a 225.000 y una temperatura de contracción superior a 110° C.

322813-9



1 Cuando se menciona las " temperaturas de contracción " en  
los anteriores ejemplos, tal temperatura se obtiene espumando una mues-  
tra de las cuentas mediante calentamiento de las mismas en agua hir-  
viente durante tres minutos, recuperando luego las cuentas espumadas  
5 y determinando su densidad volumétrica, dividiendo luego las cuentas  
espumadas en muestras separadas y calentando cada una de estas mues-  
tras a una diferente temperatura seleccionada, del orden de 100 a 130°  
C, en un horno de aire durante 30 minutos. Seguidamente, las cuentas  
son enfriadas en aire a temperatura ambiente y determinada de luego  
10 la densidad volumétrica. La temperatura de contracción es aquélla a  
la que se observa un cambio apreciable en la densidad volumétrica de  
las cuentas espumadas. Por ejemplo, si las muestras separadas son ca-  
lentadas a 100°, 105°, 110° y 115° C respectivamente, y no se observa  
ningún cambio en la densidad volumétrica en las muestras calentadas  
15 a 110° C ó menos, pero se observa un notable cambio en la muestra ca-  
lentada a 115° C, la temperatura de contracción se considera de 110  
a 115° C.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá  
recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

20 1.- Procedimiento de polimerización en suspensión de monó-  
meros vinilos caracterizado porque se incorporan en una suspensión  
acuosa de monómero vinilo una pasta tixotrópica de un agente inorgá-  
nico estabilizador de suspensión finamente desmenuzado y agua, un agen-  
te de acción superficial y un coloide protector, efectuándose la po-  
25 limerización mediante calor mientras se mantiene el pH de la suspensión  
por encima de 5,9.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado  
porque la relación en peso entre agente estabilizador y agua en la  
pasta tixotrópica es de 1:2 a 2:1 .

322813



1

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el agente estabilizador tiene un tamaño medio de partículas de hasta 0,5 micras.

5

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente estabilizador es fosfato tricálcico.

10

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de agente estabilizador es del 0,1 al 2,0% en peso del monómero.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente de acción superficial se emplea en una proporción del 0,01 al 2% del peso total de la suspensión.

7.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente de acción superficial es aniónico.

15

8.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente de acción superficial es anfotérico, conteniendo grupos carboxilos y aminos.

20

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el coloide protector se emplea en una proporción del 0,0001 al 0,005% del peso total de la suspensión.

10.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el coloide protector es una sal de un ácido poliacrílico.

25

11.-Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE MONOMEROS VINILOS " .

30

322813

-9



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 9 de Febrero 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

(Fdo. Juan Pedraza)

10

15

20

25

30