



328292

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 23 de Junio de 1.966, con el N^o 328.292

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION SECA, EN PARTICULAS, SOLUBLE EN AGUA"

El presente invento concierne a la conversión de dispersiones acuosas de copolímeros en emulsión insolubles en agua de un monómero ácido en una forma pulverizada finamente dividida y seca para proporcionar una composición soluble en agua formada por el copolímero ácido insoluble en agua y una base, o para proporcionar una composición seca fácilmente redispersable en que la cantidad de base (incluyendo cualquier cantidad sin combinar, así como cualquier cantidad combinada con el copolímero ácido) es menor que la cantidad requerida para hacer completamente soluble en agua al copolímero parcialmente neu-

328292



tralizado obtenido en dispersión. En el último caso, antes o después de la redispersión se puede añadir material básico adicional para obtener una solución de polímero transparente.

5 La patente USA 2.566.149 describe la preparación de poli(ácido metacrílico) granular por el secado por pulverización del mismo. El poli(ácido metacrílico), desde luego, es de carácter soluble en agua.

10 En contraste con el procedimiento patentado, el presente invento concierne a la producción de una composición soluble en agua en forma pulverizada seca a partir de una dispersión acuosa de un copolímero en emulsión que comprende unidades ácidas, cuyo copolímero es de carácter insoluble en agua. De acuerdo con el presente invento se ha encontrado que se puede formar una composición soluble en agua pulverulenta y seca simultáneamente secando por pulverización la dispersión acuosa de copolímero insoluble en agua y una solución acuosa de un compuesto alcalino de un metal alcalino, efectuándose el secado por pulverización en zonas de una corriente de aire calentado que son adyacentes y que de forma preferible se solapan parcialmente o esencialmente de la misma extensión, de manera que al menos una parte de la zona en que el polímero es secado por pulverización se une con una parte de la zona en la que la base de metal alcalino es secada por pulverización.

15 Se puede emplear cualquier equipo apropiado para efectuar el secado por pulverización. Por ejemplo, el equipo puede comprender un conducto vertical en que está dispuesto un cabezal o boquilla de pulverización provisto de una pluralidad de conductos de alimentación, a uno o más de los cuales se suministra la dispersión acuosa del polímero y a uno o más de los cuales se suministra la solución alcalina. Alternativamente, en lugar del cabezal o boquilla de pulverización que se acaba de describir, puede existir colocado más o menos concéntricamente dentro

328292



5 del conducto un eje vertical que lleva en su extremo inferior un par de pequeños discos separados axialmente entre sí a lo largo del eje en una corta distancia de manera que una tubería de alimentación para la dispersión acuosa de polímero puede
10 dirigir dicha dispersión a la superficie superior del disco rotativo superior, y una tubería de alimentación se puede prolongar entre los discos para alimentar la solución alcalina al disco inferior. Los discos pueden tener diámetros que oscilan entre aproximadamente 25 mm. y 150 mm. y pueden estar
15 separados entre sí aproximadamente 13 mm. a 25 mm. o más. El eje puede ser accionado a altas velocidades tales como desde 1.000 a 60.000 r.p.m.

20 En cualquiera de los tipos de sistema de pulverización o de disco, el aire calentado puede ser hecho pasar en cualquier dirección dentro del conducto principal, a saber, desde la parte superior hasta el fondo o desde el fondo hasta la parte superior. La disposición de tobera de pulverización o disco puede estar montada centralmente con relación a la altura del conducto principal o puede estar montada en la parte superior de éste o incluso cerca del fondo de éste. Dependiendo de la velocidad de la circulación del gas calentado dentro del conducto principal, el polvo secado puede ser llevado a la parte superior del conducto principal, por una corriente de gas que circula hacia arriba, o puede ser llevado hacia abajo y fuera del conducto principal por la corriente de gas calentado que pasa hacia abajo. La corriente descargada de gas que
25 lleva polvo puede ser hecha pasar entonces a un separador apropiado tal como el tipo convencional del ciclón. Si la velocidad de circulación de la corriente de gas calentado es relativamente baja, el polvo puede descender simplemente en el
30 conducto principal hasta el fondo del mismo que puede estar pro-

328292



visto con un colector apropiado. Estos tipos de equipos son bien conocidos y se ha de sobreentender también que se puede utilizar cualquier otro equipo apropiado para llevar a cabo el procedimiento seguidamente descrito.

5 Los copolímeros en emulsión pueden ser los que tienen cualquier peso molecular y contienen de 3% a 70% en peso de unidades ácidas en el copolímero. El componente ácido puede estar derivado del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido itacónico, del ácido aconítico, del ácido maléico, del
10 ácido fumárico o de cualquier otro monómero ácido que tenga un grupo de la fórmula $H_2C=C < o-C(H)= C <$.

El ácido puede ser copolimerizado por cualquier proceso convencional de polimerización en emulsión con 30 a 97% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado
15 que tenga un grupo $H_2C = C <$. Ejemplos de éstos incluyen los nitrilos y ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico con un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, ésteres de vinilo de ácidos alifáticos saturados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, hidrocarburos vinil aromáticos tales como
20 estireno, cualquiera de los vinil toluenos, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno, propileno e isobutileno. Ejemplos de los ésteres acrílicos incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo,
25 acrilato y metacrilato de laurilo y acrilato y metacrilato de estearilo. Ejemplos de ésteres de vinilo incluyen acetato de vinilo, que es preferido, propionato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo. Junto a los monómeros de carácter esencialmente hidrófobo acabados de describir, los copolímeros pueden contener monómeros hidrófilos cuando el conte-
30



nido en ácido con relación al contenido en comonomero o comonomeros hidrófobos es insuficiente incluso con el comonomero hidrófilo, para hacer al polímero soluble en agua. Ejemplos de dichos monómeros hidrófilos incluyen acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, y metacrilato de dimetilaminoetilo.

La concentración de la dispersión de polímeros no es particularmente crítica pero, ordinariamente, el polímero en emulsión puede ser producido a concentraciones relativamente altas desde 35 a 60% de sólidos de manera que la concentración de la dispersión suministrada al equipo de pulverización puede ser desde tan baja como 5% hasta de 60% de sólidos. Sin embargo, ordinariamente no es económico utilizar las dispersiones de polímeros a una concentración más baja que 10 a 15% en peso de manera que preferiblemente la concentración en sólidos de la dispersión de polímeros tal como se suministra al equipo de pulverización deberá ser superior a 15% y puede llegar hasta aproximadamente 48%.

Como solución de base se puede utilizar una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, tal como las de carbonato de sodio, potasio, litio o amonio, y la concentración puede ser de 10% a 40% dentro de los límites de saturación. Es desventajoso utilizar una concentración demasiado alta en la dispersión de polímeros o en la solución de base por el hecho de que los componentes secados tienden a ser de tamaño mayor de partículas y a no ser distribuidos tan bien entre sí en el producto seco.

La temperatura de la atmósfera gaseosa hecha pasar a través del conducto principal en el que la dispersión acuosa de polímero y la solución de base son pulverizadas, puede ser

328292



de aproximadamente 100°C a 300°C en el punto de introducción en el conducto principal y la temperatura en la salida puede ser desde aproximadamente 35°C hasta 125°C. La velocidad de circulación de la atmósfera gaseosa a través de la cámara es relacionada con su temperatura para asegurar que bajo las condiciones de pulverización las gotitas atomizadas experimentan una evaporación sustancialmente completa antes de que las partículas secas puedan entrar en contacto con la superficie interna de cualquier pared limitadora o confinadora, y específicamente la del conducto principal. En otras palabras, las partículas son secadas suficientemente de forma que no sean pegajosas y no se adhieran a las paredes del equipo. Dependiendo del polímero particular y de la temperatura a la que este se reblandece, la temperatura de la corriente gaseosa es seleccionada para evitar sobrepasar el punto de fusión del polímero cuando éste se aproxima a las paredes o es descargado a través de la salida del conducto principal. También, esto es para impedir la adhesión del polímero fundido a las paredes.

La atmósfera gaseosa puede ser simplemente aire, o, en el caso en que el polímero pueda tender a degradarse en el aire calentado, se puede utilizar en su lugar un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono, helio o similar.

La dispersión de polímero puede ser precalentada cuando se aproxima a la boquilla o disco a una temperatura por debajo del punto de ebullición. Similarmente, la solución de base puede ser precalentada. La temperatura a la que estas dispersiones pueden ser precalentadas puede ser de 30 a 95°C.

La cantidad de base en la solución alcalina no pasa preferiblemente del equivalente estequiométrico del ácido en el copolímero. Sin embargo, se puede emplear una proporción menor

328292

10 ENE 1941



5 tal como desde aproximadamente el 50% del equivalente estequiométrico hasta 95% o más. Preferiblemente, se incluye al menos suficiente cantidad de base para asegurar que el copolímero ácido particular con el que esta se utiliza sea hecho soluble en agua cuando los grupos ácidos son neutralizados por la proporción de base suministrada.

10 Se cree que el producto contiene una mezcla de partículas finas del material básico tal como sosa cáustica; partículas finamente divididas de polímero ácido, y partículas finamente divididas de polímero ácido al menos parcialmente neutralizado. Estos componentes son distribuidos tan íntimamente y completamente entre sí en el producto que cuando el producto es introducido en agua, la disolución completa se verifica bastante rápidamente.

15 Las ventajas del presente invento sobre los procedimientos normales para producir una sal soluble en agua de un copolímero ácido insoluble en agua incluyen:

20 (1) Evitar la excesiva viscosidad y/o coagulación comunmente obtenidas cuando una dispersión de copolímero ácido es suministrada con material alcalino suficiente para neutralizar sus grupos ácidos.

(2) Evitar la dificultad de separar agua desde materiales viscosos.

25 (3) Eliminación de una operación de trituración, tanto si ésta se efectúa sobre material seco como húmedo.

30 (4) El presente invento hace posible proporcionar de forma económica una composición de polímero ácido dispersable al mismo tiempo que se evitan la coagulación y el espesamiento que resultan de mezclar previamente la base y el polímero ácido en un medio acuoso.

328292

16 EN



La composición pulverizada puede ser utilizada para el
apresto de textiles y encolado de papel y para la impregnación
del cuero. Puede ser utilizada como un adhesivo en su estricto
sentido por la adición de una pequeña cantidad de agua. Puede
5 ser utilizada también como una composición de obturación. Para
este fin puede ser combinada con una gran proporción de ma-
teriales de carga tales como blando de España, arcilla, baritas
y similares. Puede ser compuesta con otros materiales tales
como aminoplastos, fenoplastos, ésteres o éteres de celulosa,
10 resinas de poli(vic-epóxido) y látices naturales y artificia-
les de caucho y de polímeros sintéticos en emulsión del tipo
del caucho o de ésteres de vinilo o acrílicos, etc.

Para obtener un producto pulverizado libremente
fluyente que no sea pegajoso y adhesivo, de forma que no se
adhiera a las paredes del equipo de pulverización, se prefiere
15 que el polímero ácido tenga un valor T_i de al menos aproxima-
damente 50°C cuando se determina a 300 kg/cm². El valor T_i
indicado es la temperatura de transición de segundo orden
aparente o temperatura de inflexión que se encuentra represen-
tando gráficamente el módulo de rigidez en función de la tem-
20 peratura. Un método conveniente para determinar el módulo de
rigidez y la temperatura de transición está descrito por I.
Williamson, British Plastics 23, 87, 90, 102 (Septiembre 1950).

Para ayudar a los técnicos en la materia en la prác-
tica del presente invento, se sugieren los siguientes modos
25 de trabajo a título de ilustración, estando las partes y los
porcentajes en peso y las temperaturas en °C salvo que se in-
dique específicamente lo contrario.

1) Una dispersión acuosa o látex (40% de sólidos) de un copo-
30 límero insoluble en agua de 40% de acrilato de etilo, 45%
de metacrilato de metilo y 15% de ácido metacrílico preparado

328292



5 por copolimerización en emulsión a 90-95°C en agua desionizada que contiene aproximadamente 0,3%, basado sobre peso de monómero, de lauril sulfato de sodio y 0,15%, basado sobre peso de monómero, de persulfato de amonio (teniendo el latex un pH de

10 1,6-2,0, una viscosidad de 15-25 cps y un peso molecular medio de viscosidad de aproximadamente 150.000), es diluida con agua desionizada hasta 35% de sólidos de polímeros, y una solución de 75 g. de hidróxido de sodio (que representa el 90% de la cantidad estequiométrica, basada en el contenido en ácido del

15 polímero) en 300 g. de agua desionizada, es preparada como una segunda alimentación. El látex es alimentado entonces a través de 3 de las 4 boquillas o toberas de atomización de una unidad de secado por pulverización, siendo mantenido el caudal por una bomba. Simultáneamente, la solución cáustica es bombeada a una

20 velocidad proporcionado y es atomizada a través de la 4ª boquilla o tobera de manera que las dos corrientes alimentadas son introducidas en la cámara de secado a una velocidad proporcionada. El látex es introducido a un caudal de aproximadamente 70 g. por minuto, la solución cáustica a aproximadamente 7,7

25 g/min., y el aire de secado es alimentado a una temperatura de 160°C y un caudal de 1.415 litros por minuto. Esto proporciona una temperatura de aire en la salida de 65°C y permite recoger el producto en forma de un polvo libremente fluyente, blanco y fino. Este producto en polvo tiene un contenido en

30 humedad de 2,0%, una densidad aparente de aproximadamente 0,4 un pH en solución acuosa al 5% de 7,5 y una viscosidad en solución al 5% de aproximadamente 20 cps. La viscosidad intrínseca del polímero queda esencialmente invariable después de la operación desecado por pulverización, y el contenido en ácido del copolímero resulta ser de 15,5%, esencialmente el mismo que la concentración en ácido de la mezcla de monómero inicial en la polimerización.

328292



- 2) Se repite el proceso 1) excepto que el latex es alimentado a un caudal de 50 g. por minuto y la solución cáustica es reemplazada por una solución de 171 g. de carbonato de amonio en 750 g. de agua que es alimentado a la tobera de pulverización a un caudal de aproximadamente 18,2 g. por minuto.
- 3) Un látex de polímero de un 40% de sólidos, que contiene un copolímero de 50% de acrilato de etilo, 17% de metacrilato de metilo, y 33% de ácidos acrílico obtenido por copolimerización en emulsión igual que antes en 1), es alimentado al disco inferior de 2 discos centrifugos enterizamente unidos que giran a 5.000 r.p.m. a un caudal de 60 g. por minuto, y una solución de 420 g. de carbonato de sodio en 1.200 g. de agua es alimentada al disco superior a un caudal de 28,5 g. por minuto. Se alimenta aire de secado desde abajo dentro de la cámara que rodea los discos a 180°C con un caudal de 849 litros por minuto, dejando el aire efluente la parte superior de la cámara a aproximadamente 62°C. El polvo libremente fluyente seco y blanco es recogido desde el fondo de la cámara y es fácilmente disuelto en agua.
- 4) Un látex de copolímero es preparado por el método anterior de 1) pero con una mezcla de monómeros que consiste en 30 partes de acrilato de etilo y 70 partes de ácido metacrílico. El látex de polímero es diluido hasta un contenido en polímero de 20,0%. Se crean dos sistemas de suministro, uno con 1.000 partes del látex de polímero al 20% y el otro con 88,4 partes de carbonato de sodio disuelto en 1.000 partes de agua desionizada. Estos dos suministros son alimentados entonces, simultáneamente y proporcionadamente, a discos atomizadores separados de una unidad de secado por pulverización con dos discos planos giratorios montados fijamente sobre un eje común,

32829



uno sobre otro separados aproximadamente 13 mm. Los discos tienen un diámetro de 120 mm. y son hechos girar a 24.000 r.p.m. Aire calentado es hecho pasar sobre los discos atomizadores a un caudal de aproximadamente 1.415 litros por minuto, y la temperatura del aire de entrada es mantenida en 130°C. Las corrientes de alimentación son añadidas a un caudal de 50-60 ml. por minuto, y se obtiene como producto un polvo fino y libremente fluyente, con una temperatura de aire en la salida de 45-50°C. El producto es fácilmente soluble en agua y da una solución al 3% con una viscosidad de 10.000 cps.

5) Un látex de polímeros de 35,1% de sólidos es preparado como antes en 1) a partir de una mezcla de monómeros, que consiste en acrilato de etilo: metacrilato de metilo: ácido metacrílico, en las proporciones de 47,5: 49,5:3. Se prepararon dos alimentaciones: (a) 600 partes del latex de polímeros al 35,1% y (b) 4,2 partes de carbonato de sodio en 300 partes de agua desionizada. Igual que en 1), estos dos suministros fueron alimentados simultáneamente y proporcionadamente en un periodo de 15 minutos, siendo las condiciones y el equipo para secar por pulverización los enumerados antes en 1), excepto la temperatura de aire en la entrada (125°C) y la temperatura de aire en la salida (45°C). El polímero da una solución aproximadamente neutra (pH 8) en agua.

6) Se repite el proceso de 1) anterior excepto que el polímero es preparado a partir de una mezcla de monómeros que consiste en acrilato de etilo: metacrilato de metilo: ácido metacrílico, 50: 17: 33. El polímero tiene una viscosidad intrínseca en acetona a 30°C de 1,5. Los dos suministros de alimentación consisten en (a) 1.000 partes del látex de polímero al 40% de sólidos de polímero y (b) 54 g. (90% de la cantidad estequiométrica con relación al ácido en el copolímero)

328292

16 ENE



de hidróxido de sodio disueltos en 250 partes de agua. Con las otras condiciones de secado por pulverización que se describen antes en 1), la temperatura de aire en la entrada es mantenida a 165°C mientras que la temperatura de aire en la salida es de 65°C. El polvo libremente fluyente obtenido como producto se disuelve en agua para proporcionar una solución acuosa al 5% con un pH de 7,5 y una viscosidad de 500 cps.

5

7) Se repite el proceso anterior de 1) con el latex de polímeros preparado a partir de acrilato de etilo: metacrilato de metilo: ácido metacrílico, 40: 45:15. El polímero tiene una viscosidad intrínseca en acetona a 30°C de 0,17. Las dos alimentaciones para la operación de secado por pulverización consisten en (a) 1.500 partes del látex de polímero al 30% y (b) 40 g. de carbonato de sodio disueltos en 500 partes

10

de agua. Las dos corrientes de alimentación son introducidas simultáneamente y proporcionadamente bajo las condiciones de 1) de antes, excepto que la temperatura de aire en la entrada es de 130°C y la temperatura de aire en la salida es de 60°C. El producto da una solución acuosa transparente con un pH

15

de solución al 5% de 8,3 y una viscosidad de 15 cps.

20

8) Se repite exactamente el proceso de 7) anterior, excepto en que el suministro de alimentación (b) consiste en 36 partes de carbonato de amonio en 500 partes de agua. El producto es un polvo blanco libremente fluyente que da una dispersión

25

acuosa neutra con un pH de 6,8 y una viscosidad de 10 cps.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 29 de junio de 1.965, bajo el Nº 468.128 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

328292

16 ENE



N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para producir una composición seca, en partículas, soluble en agua, caracterizado por hacer pasar una corriente de gas calentado a una temperatura de aproximadamente 100°C a 300°C, a través de un canal, dispersar una corriente de una dispersión acuosa que tiene una concentración de 10 a 48% de sólidos, de un copolímero en emulsión que contiene 3 a 70% de grupos ácidos en el copolímero, en una pulverización de gotitas atomizadas en una zona atravesada por la corriente de gas dentro del canal, dispersar simultáneamente una corriente de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino o carbonato de amonio que tiene una concentración de aproximadamente 10 a 40% en una pulverización de gotitas alcalinas atomizadas en la misma zona aproximadamente, de manera que gotitas que contienen copolímero entren en contacto con gotitas alcalinas, el agua de las gotitas es evaporada, y partículas esencialmente secas de copolímero, hidróxido o carbonato, y/o copolímero neutralizado al menos parcialmente son producidas y mezcladas entre sí completamente en el canal, y después separar el polvo mezclado desde la corriente de gas.

20 2.- Un procedimiento para producir una composición seca, en partículas, soluble en agua.

30

328292

16 ENE



Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

16 ENE 1961

Alberto de Elzaburu
Forbes