

341244



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

Residencia: 929 East Main Street, MIDLAND, Michigan  
EE. UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR GRANU-  
LOS DE POLIMERO DE MONOMEROS DE VINIL-  
ARILO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouniden  
se No. 560.821 del 27 Junio 1.966.

-----



Este invento se refiere a un procedimiento para fabricar gránulos de polímero en suspensión acuosa. Se relaciona más particularmente con la polimerización en suspensión de monómeros de vinil-arilo, por ejemplo estireno, en medios alcalinos acuosos estabilizados con oxalato cálcico.

Sabido es que los polímeros granulados de monómeros etilénicos polimerizables pueden obtenerse polimerizando el monómero en un medio acuoso en presencia de un agente dispersante que ayuda a mantener dispersos los glóbulos de monómero. Entre los agentes dispersantes conocidos como útiles para tal fin se encuentran los fosfatos difícilmente solubles tales como fosfato cálcico, fosfato bórico, fosfato magnésico, fosfato aluminico, carbonato cálcico, carbonato magnésico, óxido de cinc e hidroxiapatita,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ . Sabido es también que la efectividad de los agentes fosfáticos se extiende mediante el uso de agentes aniónicos activos en superficie, en especial cuando se emplea el fosfato en tamaño "submicra", es decir, en forma de partículas con un diámetro entre 0,2 y 0,005 micra.

Se ha comprobado actualmente que los gránulos de polímero pueden obtenerse fácilmente polimerizando un monómero de vinil-arilo en una suspensión acuosa estabilizada con oxalato cálcico "precipitado en caliente" y finamente dividido preparado por reacción en una solución acuosa de excedente de un oxalato alcalino con una sal cálcica inorgánica soluble en agua, por ejemplo cloruro cálcico, según se describe a continuación con mayor detalle.

El oxalato cálcico se prepara en solución acuosa disolviendo una cantidad deseada de un oxalato alcalino tal como oxalato amónico, oxalato sódico, u oxalato potásico, en agua, generalmente como una solución diluída con una concentración de 0,5 a 5 por ciento. La solución se agita y caldea a temperaturas elevadas que oscilan



desde 100°F/38°C a 212°F/100°C, con preferencia desde 130°F/54°C a 200°F/93°C. Después, se añade rápidamente una solución de una sal cálcica soluble en agua tal como nitrato cálcico, cloruro cálcico, o bromuro cálcico, apropiada en una concentración de 10 a 50 por ciento en peso, a la solución de oxalato alcalino vigorosamente agitada, caliente, diluida, y en una cantidad correspondiente a proporciones químicamente equivalentes de 0,5 a 0,75 de la sal cálcica por proporciones moleculares de gramo del oxalato alcalino. Con preferencia, el oxalato alcalino se halla en excedente estequiométrico suficiente para llevar la solución acuosa a un valor pH de 7,8 o mayor. Puede añadirse a la suspensión caliente agitada del oxalato cálcico precipitado una solución acuosa de un hidróxido alcalino tal como hidróxido amónico, hidróxido potásico, o hidróxido sódico, en cantidad suficiente para llevar la suspensión acuosa a un valor pH comprendido entre 8,0 y 9,0. El oxalato cálcico se emplea en cantidades desde 0,1% a 2% del peso del monómero.

Es conveniente, al preparar la suspensión acuosa, que la sal cálcica soluble en agua sea añadida como solución y rápidamente, o sea toda a la vez, a la solución diluida calentada y vigorosamente agitada del oxalato alcalino, y que la reacción de dichos ingredientes en la solución acuosa caliente deje oxalato sódico excedente en la solución y lleve la suspensión acuosa a un valor pH superior a 7,0 y con preferencia a un valor pH de 8,0 a 9,5, mediante adición de álcali si es preciso.

Se incorporan a la suspensión acuosa agentes activos de superficie aniónicos, catiónicos o anfotéricos, en cantidades de 0,02% a 2% del peso del monómero.

La suspensión acuosa es apropiada para preparar gránulos de polímero polimerizando un monómero líquido de vinil-arilo tal como



estireno, viniltolueno, vinilxileno, etilvinilbenceno, isopropil-  
estireno, butilestireno terc., cloroestireno, di-cloroestireno,  
fluoroestireno, o mezclas de cualesquiera dos o más de tales mo-  
nómeros, o mezclas de cualesquiera uno o más de tales monómeros  
5 y uno o más de otros monómeros copolimerizables tales como metil  
metacrilato, acrilonitrilo, o alfa-metilestireno.

Al preparar gránulos de polímero, o partículas de po-  
límero en forma granular o esférica, se dispersa un monómero de  
vinil-arilo, por ejemplo estireno, o una mezcla líquida de monó-  
10 meros que comprenda uno o más monómeros de vinil-arilo y otros  
monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con los  
mismos, en el medio acuoso estabilizado, es decir, el medio acuo-  
so que contiene el oxalato cálcico "precipitado en caliente" y  
finamente dividido. El monómero se usa con preferencia en cantida-  
15 des que corresponden a 0,4 a 4 partes en peso de la suspensión  
acuosa por parte en peso del monómero, si bien se prefiere una  
proporción de suspensión acuosa a monómero de 0,8:1 a 2:1.

La mezcla se agita y caldea a elevadas temperaturas  
de polimerización de 60° a 180°C, y a presión atmosférica, subatmos-  
20 férica, o superatmosférica, apropiada bajo la presión autógena de  
la mezcla de los reactivos a la temperatura empleada, cuando se lle-  
va a cabo la polimerización en un recipiente cerrado resistente a  
la presión.

La polimerización se lleva preferentemente a cabo en  
25 mezcla con un iniciador de polimerización o catalizador tal como  
peróxido de benzilo, peróxido cuménico, peróxido de butilo di-terc.,  
peracetato de butilo terc., diperftalato de butilo di-terc., carbo-  
nato de butilperoxi isopropilo terc., perbenzoato de butilo terc.,  
2,5-dimetil-2,5-di-(terc.-butilperoxi)hexano, o 2,5-dimetil-2,5-di-  
30 (terc.-butilperoxi)hexino-3. También pueden utilizarse mezclas de



tales iniciadores de polimerización o catalizadores.

En una práctica preferida, la polimerización se lleva a cabo en presencia de, o en mezcla con, una pluralidad de al menos tres catalizadores como por ejemplo una mezcla de  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo y butilperbenzoato terc.,  
5 o una mezcla de  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo y carbonato butilperoxiisopropílico terc., en cuya mezcla los catalizadores respectivos actúan conjunta y sucesivamente, a causa de sus temperaturas sobrepuestas de descomposición y media vida, du-  
10 rante la polimerización.

El medio acuoso y el procedimiento descrito para fabricar gránulos de polímero son también apropiados para hacer gránulos de polímero susceptibles de formación de espuma. En tal caso, después de que la polimerización del monómero para formar gránulos es completa o sensiblemente completa, solo es preciso añadir un  
15 hidrocarburo orgánico volátil, o perfluorohidrocarburo, agente vaporizante, por ejemplo pentano, isopentano, neopentano, éter de petróleo, hexano, heptano, diclorodifluorometano, diclorotetrafluoroetano, octafluorociclobutano, o mezclas respectivas, con punto de  
20 ebullición a temperaturas entre  $0^{\circ}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , a la suspensión de los gránulos de polímero e integrarlo en la misma bajo presión y a temperaturas entre  $60^{\circ}$  y  $180^{\circ}\text{C}$ , tras de lo cual se enfría la suspensión a  $40^{\circ}\text{C}$  o menos, y se abre el recipiente y se recupera el polímero con el agente vaporizante integrado en el mismo.

25 Los siguientes ejemplos ilustran el invento.

#### EJEMPLO 1

En cada uno de una serie de experimentos, se preparó un medio acuoso para la polimerización de estireno en un sistema de suspensión disolviendo 18,9 gramos (0,141 mol) de oxalato sódico en un litro de agua desmineralizada en un recipiente de reacción  
30



de vidrio de 3,75 litros equipado con un agitador tipo propulsor de 1 1/2 pulg/3,81 cm de diámetro. Se agitó la solución haciendo girar el citado dispositivo removedor a razón de 600 revoluciones por minuto y se caldeó a una temperatura de 82°C. A continuación, se añadió de una sola vez una solución de 11,5 gramos (0,104 mol) de cloruro cálcico y 100 ml. de agua desmineralizada agitando y manteniendo en el interin la mezola resultante a una temperatura de 180°F/82°C durante un periodo aproximado de 10 minutos, tras de lo cual fue añadido un agente activo de superficie en cantidad y clase citados en la tabla siguiente. Fue probado el medio acuoso para determinar su valor pH. Se añadió a la suspensión acuosa 1250 gramos de estireno y 2,5 gramos de alfa,alfa'-isobisbutiromitrilo, 0,625 gramos de peróxido de benzoilo y 1,125 gramos de butilperbenzoato terc. como catalizador o iniciador combinado de polimerización. Se agitó y caldeó la mezcla en el recipiente de reacción cerrado en las siguientes condiciones de tiempo y temperatura: 6 horas a 80°C; 5 horas a 87°C; y 3 horas a 95°C. Después se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se acidificó a un valor pH de 1 añadiendo a la misma una solución acuosa de ácido clorhídrico diluido. Se recuperó el polímero por filtración. Se lavó con agua y secó a una temperatura de 70°C en aire durante un periodo de 5 horas. Se sometió una parte del producto polimérico a un análisis de filtro para determinar el porcentaje de partículas o gránulos de tamaños determinados existentes en el mismo. La Tabla I identifica los experimentos y da a conocer la proporción y clase de agente activo de superficie, basadas en el peso del monómero de estireno inicialmente usado, que fue empleado en combinación con el agente dispersante de oxalato cálcico. La tabla proporciona el valor pH del medio acuoso inicialmente utilizado. Asimismo facilita el análisis al tamiz del producto polimérico granular obte-



nido en el experimento. Para fines de comparación, se llevó a cabo un experimento en condiciones similares excepto que no se utilizó ningún agente activo de superficie, y en otro experimento usando un agente activo de superficie aniónico y en otro experimento más utilizando un agente activo de superficie catiónico, y se registraron los resultados en la Tabla I.

TABLA I

Prueba No.	1	2	3	4	5
Oxalato cálcico %	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06
Oxalato sódico gm	5	5	5	5	5
Activador de superficie (clase)	Ninguno	Noniónico	Aniónico	Catiónico <sup>b</sup>	Anfótrico
Activador de superficie %	-	0,16	0,4	0,08	0,008
Valor pH	7,6	8,2	7,7	7,5	7,8
<u>Tamiz U.S.A. calibre standard.</u>					
10			1,0	1,8	—
14			7,2	73,5	—
16			12,3	17,8	—
20			54,5	5,3	—
25			17,5	1,2	0,4
30			5,1	0,4	2,8
35			1,5	—	1,3
40			0,8	—	1,9
50			0,1	—	7,8
60			—	—	10,4
Pan			—	—	75,4
			100,0	100,0	100,0

<sup>a</sup> Sulfonato betanaftaleno sódico  
<sup>b</sup> Pirrolidona de polivinilo

"Deriphat 154" (Marca Registrada) un N-alquilaminodipropionato de la fórmula  $RN(CH_2CH_2COONa)_2$  en la cual R es el grupo alquilo mezclado de los ácidos grasos de sebo.

30



EJEMPLO 2

Se preparó un medio en suspensión acuosa que contenía oxalato cálcico precipitado en caliente y oxalato sódico por un procedimiento similar al empleado en el Ejemplo 1, y utilizando 15 gramos de sulfonato betanaftaleno sódico como agente activo de superficie aniónico. Se añadió a la suspensión acuosa 1250 gramos de estireno, 1,25 gramos de alfa, alfa'-isobisbutironitrilo, 0,625 gramos de peróxido de benzoylo y 1,125 gramos de carbonato de butilperoxiisopropilo terc.. El estireno fue polimerizado agitando y caldeando la mezcla en condiciones de tiempo y temperatura similares a las empleadas en el Ejemplo 1. Se obtuvo el producto en forma de gránulos de los tamaños siguientes:

	<u>Tamiz U.S.A. calibre standard</u>	<u>Partes en peso</u>
15	16	0,4
	20	2,1
	25	1,9
	30	3,0
	35	2,6
20	40	7,4
	50	18,6
	60	15,8
	Pan	<u>48,2</u>
		100,0

25 EJEMPLO 3

En cada uno de una serie de experimentos, se preparó un medio en suspensión acuosa que contenía oxalato cálcico precipitado en caliente y oxalato sódico preparado añadiendo una solución de cloruro cálcico a un litro de una solución acuosa de oxalato sódico empleando un procedimiento similar al usado en el Ejem



plo 1, y en tales cantidades que los medios de suspensión acuosa  
contenían 1,5%, 1,0%, 0,9% y 0,8% de oxalato cálcico basado en un  
peso de 1250 gramos de estireno a utilizar, y excedente suficien-  
te de oxalato sódico para llevar la solución acuosa a un valor pH  
de 7,8. Se añadió al medio acuoso 12,5 gramos de sulfonato beta-  
naftaleno sódico. A continuación se añadió una carga compuesta por  
1250 gramos de estireno, 1,25 gramos de alfa, alfa'-isobutironitri-  
lo, 0,625 gramos de peróxido de benzoilo y 1,125 gramos de carbona-  
to de butilperoxisopropilo terc. Se agitó y caldeó la mezcla re-  
sultante en condiciones de tiempo y temperatura similares a las em-  
pleadas en el Ejemplo 1 para polimerizar el estireno. Fue recupera-  
do el producto y lavado con agua y secado. El producto era en for-  
ma de gránulos de los siguientes tamaños:

TABLA II

Prueba No.	1	2	3	4
Oxalato cálcico gms	18,75	12,5	11,25	10
Oxalato cálcico %	1,5	1,0	0,9	0,8
Sulfonato beta-naftaleno	12,5	12,5	12,5	12,5
Tamiz U.S.A. cal. standard	Partes en peso			
14	0,4	0,4	3,1	7,1
16	0,4	0,2	3,2	11,4
20	2,1	2,0	5,4	16,8
25	2,6	1,8	6,3	10,7
30	3,1	3,6	8,4	11,2
35	2,8	4,0	7,0	8,7
40	3,9	10,8	10,7	11,8
50	10,9	31,6	23,4	15,5
60	9,2	18,0	9,5	4,3
Pan	<u>64,6</u>	<u>27,6</u>	<u>23,0</u>	<u>2,5</u>
	100,0	100,0	100,0	100,0

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



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar gránulos de polímero de monómeros de vinil-arilo, caracterizado por el hecho de que el monómero de vinil-arilo se polimeriza en una suspensión acuosa estabilizada con oxalato cálcico finamente dividido, preparado por reacción en una solución acuosa a temperaturas entre 100°F/38°C y 212°F/100°C de un excedente estequiométrico de un oxalato alcalino con una sal cálcica inorgánica soluble en agua, siendo dicho excedente de dicho oxalato alcalino suficiente para llevar el valor pH de dicha suspensión acuosa a un valor superior a 7.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el monómero de vinil-arilo es estireno.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que la suspensión acuosa contiene un agente aniónico activo de superficie.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el agente activo de superficie es un alquilaminopropionato que posee la fórmula  $RN(CH_2CH_2COONa)_2$  en la cual R es el grupo alquilo mezclado de los ácidos grasos de sebo.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se continúa la polimerización hasta que al menos 70 por ciento en peso del monómero es polimerizado, después se añade un hidrocarburo alifático volátil con ebullición entre 0° y 100°C a la suspensión acuosa y se continúa el caldeo de la mezcla a presión hasta sensiblemente la completa polimerización del monómero, enfriándola después a 40°C o menos.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo alifático volátil contiene cinco átomos de carbono en la molécula.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que



ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDI-  
MIENTO PARA PREPARAR GRANULOS DE POLIMERO DE MONOMEROS DE VINIL-  
ARILLO".

5 Todo conforme queda desorito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de once páginas mecano-  
grafiadas.

Madrid, 31 de Mayo de 1.967

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

10

15

20

25

30