

P - 35.335

Case 65:346

20



341346

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de KOPPERS COMPANY, INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 440 College Park Drive, Monroeville, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PERLAS DE POLIMERO"
(Clase Internacional C08f).

9-7-1.967

- 1 -

**POOR
QUALITY**



La presente invención se refiere, en general, a la preparación de perlas de polímero por polimerización de monómeros vinílicos aromáticos en suspensión acuosa. Más en particular, se refiere al procedimiento para preparar perlas de polímero que tienen un intervalo estrecho de distribución de tamaños.

Es bien sabido que se pueden preparar perlas de polímero dispersando al menos un monómero vinílico aromático en forma de gotitas, en agua, con ayuda de agitación y un sistema de suspensión, y calentando la suspensión para hacer que el monómero se polimerice formando perlas duras de polímero. El sistema de suspensión evita que se aglomeren las gotitas de polimerización cuando llegan a un grado de polimerización en el que se hacen pegajosas y se aglomerarían, en caso contrario, formando una masa de polímero y monómero, si no fuera por la presencia del sistema de suspensión.

La patente 2.673.194, de Grim, describe un procedimiento para preparar perlas de polímero en suspensión acuosa, constituidas por fosfatos finamente divididos en combinación con ciertos extensores tensoactivos que están presentes en cantidades de 0,005 a 0,05% en peso, calculado sobre la suspensión total. La patente 2.948.710, de D'Alerio, describe la preparación de perlas de polímero usando un sistema de suspensión de fosfato tricálcico, con beta-naftalenosulfonato sódico como extensor o diluyente tensoactivo, presente en cantidades de 0,1 a 2,00% en peso, calculado sobre la suspensión total. Sin embargo, se ha hallado que los sistemas anteriores producen perlas de polímero que tienen amplia distribución de tamaños, variando el diámetro

341346



individual de las perlas entre menos de 300 micras y más de 2000 micras, dependiendo el diámetro medio de las perlas de la cantidad usada de agente de suspensión y extensor, basado en la cantidad de monómero presente. El diámetro medio de las perlas se puede controlar en cierta medida variando los parámetros del sistema, tal como la relación entre agente de suspensión y extensor, o entre agente de suspensión más extensor y monómero. Aunque se cambia el tamaño medio del diámetro, se produce todo el intervalo de diámetros, incluyendo algunos que son mayores que 2000 micras (demasiado grande) y menores que 300 micras (demasiado pequeño). El material demasiado pequeño y demasiado grande ha de ser eliminado por tamizado, ya que interferirá con el equipo de tratamiento, cuando las perlas de polímero se han de usar para ciertas aplicaciones, tal como al hacer espumas de polímero expandido. Tal material demasiado grande y demasiado pequeño ha de ser tratado de otra forma, tal como por granulación, antes de que pueda ser usado en aplicaciones de moldeo.

Este problema de las perlas "demasiado pequeñas" y "demasiado grandes" se hace particularmente agudo cuando se trata de perlas que tienen un diámetro extremadamente pequeño, ya que tales perlas (de tamaño diferente) son difíciles de separar, debido a su tamaño extremadamente pequeño y a su tendencia a adquirir una carga estática y adherirse al equipo y a las perlas mayores. Las perlas de diámetro medio pequeño, por ejemplo de 400 a 500 micras, se usan para hacer perlas de polímero expandible, para moldear artículos de espuma de pared delgada, tal como vasos. Cuando los sistemas de suspensión usuales son ajustados pa-

341346

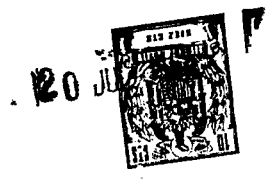


120

ra producir tales perlas pequeñas, se produce también una
cantidad comercialmente prohibitiva de perlas demasiado pe-
queñas, o finos. Además de la cantidad excesiva de finos,
el rendimiento del tamaño deseado de perlas no es muy gran-
5 de, produciéndose una cantidad sustancial de perlas mayo-
res que han de ser destinadas a otras aplicaciones. Dado
que los requisitos de ventas de un tamaño particular de
perlas varían apreciablemente, se agudiza el problema de
las existencias. Por tanto, se necesita un sistema de sus-
10 pensión con el que se pueda controlar el tamaño de las per-
las dentro de un intervalo estrecho, de manera que se pue-
dan equilibrar los requisitos de producción y ventas.

Se ha hallado ahora una clase de extensores tensoac-
tivos con los que se pueden producir perlas de polímero
15 que tienen un intervalo de tamaños de diámetros extror-
dinariamente pequeños. Según la invención, se pueden producir per-
las que tienen un diámetro medio de perla grande o peque-
ño, sin producir al mismo tiempo gran cantidad de material
demasiado grande ni demasiado pequeño, por polimerización
20 de un monómero vinílico aromático en una suspensión acuosa
que es estabilizada por la presencia de un fosfato finamen-
te dividido, difícilmente soluble en agua, y que contiene
por cada grupo fosfato al menos 3 equivalentes de un metal
cuyo carbonato solo sea ligeramente soluble en agua, cuan-
25 do se usa, en cantidades de aproximadamente 0,015 a 2,0%
en peso, calculado sobre la suspensión total, un extensor
tensoactivo que es un sulfonato o sulfamato orgánico, y
que tiene una tensión superficial de aproximadamente 61 a
45 dinas/cm cuando se disuelve 0,1% en peso en cloruro só-
30 dico acuoso al 10%.

341346



Entre los ejemplos de extensores tensoactivos útiles que son sales de metal alcalino de sulfamatos y sulfonatos orgánicos se incluyen el dipropilsulfosuccinato sódico, N-isopropilciclohexilsulfamato sódico, p-isopropilbencenosulfonato sódico, beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, acenafteno-5-sulfonato potásico, p-bifenilsulfonato sódico, 3-(trimetilsilil)-propanosulfonato sódico, p-vinilbencenosulfonato sódico, 2,4,5-trimetilbencenosulfonato sódico etc.

Se ha hallado que este grupo de agentes de suspensión auxiliares posee cierto grado crítico de tensoactividad, el cual, cuando son usados con un agente de suspensión de fosfato, tal como fosfato tricálcico, producirá unas perlas de polímero que tienen una distribución muy estrecha de diámetros de perla.

Se cree que la razón de la eficacia de tales extensores tensoactivos reside en sus características estructurales y electrónicas. Sin embargo, no se conoce la razón exacta de su sorprendente eficacia. La utilidad de un extensor para la invención se puede establecer determinando la tensión superficial de una solución al 0,1% en peso del extensor en una solución acuosa de cloruro sódico al 10%. Aunque por examen superficial de su estructura molecular, o por medidas de tensión superficial simplemente en agua solo se pueden detectar pequeñas diferencias aparentes entre los extensores de la invención y los extensores ineficaces de la técnica anterior (estando estas últimas diferencias dentro del error experimental), la diferencia se hace clara cuando las medidas se hacen en solución acuosa de NaCl al 10%. Es sabido que las medidas de tensión superficial en presencia de un electrolito, tal como cloruro sódico

341346



co, amplian la tensoactividad de los compuestos. Esto es descrito por Schwartz y Perry, "Agentes tensoactivos; su química y tecnología", vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949, pág. 286. Se ha hallado que los extensores eficaces en la invención son aquellos que dan una tensión superficial comprendida aproximadamente entre 61 y 45 dinas/cm, cuando están presentes en concentraciones de 0,1% en peso, en cloruro sódico acuoso al 10%. Los compuestos que tienen tensiones superficiales por encima o debajo de éste intervalo no producen los resultados inigualados conseguidos al usar los compuestos de la invención.

La cantidad de extensor que producirá perlas que tienen un intervalo estrecho de distribución de tamaños varía entre aproximadamente 0,015% en peso, calculado sobre la suspensión total, por debajo de lo cual las suspensiones tienden a ser inestables y el tamaño de la perla se hace muy grande, y aproximadamente 2,0% en peso, por encima de la cual concentración las cantidades de agente son excesivas e innecesarias.

Los fosfatos finamente divididos usados en la invención son usuales y son los descritos, por ejemplo, en la patente 2.673.194, de Grim. Se incluyen entre ellos los fosfatos finamente divididos, difícilmente solubles en agua, que contienen por cada grupo fosfato al menos 3 equivalentes de un metal cuyo carbonato sea solo ligeramente soluble en agua, por ejemplo, fosfato tricálcico, hidroxapatito, fosfato magnésico, etc. La cantidad de fosfato empleado variará aproximadamente entre 0,1 y 5% en peso, calculado sobre la suspensión total.

Como se ha indicado previamente, el tamaño medio de

9-7-1.967

341346

20 JUL



partícula de las perlas de polímero producidas en el sistema de polimerización en suspensión depende de la cantidad de agente de suspensión y de extensor empleados en la suspensión, produciendo perlas de menor tamaño medio de
5 partícula las cantidades más grandes de agentes de suspensión.

El procedimiento de la invención es aplicable a la polimerización en suspensión de monómeros vinílicos, aromáticos, tales como estireno, alfanetilestireno, mono- y
10 dicloroestirenos, vinilnaftaleno, así como copolímeros de monómeros vinílicos aromáticos con monómeros tales como copolímeros de monómeros vinílicos aromáticos con monómeros tales como acrilonitrilo, divinilbenceno, acrilatos de metilo y etilo, ésteres dialílicos de ácidos alifáticos o
15 aromáticos divalentes, butadieno, y polímeros capaces de nueva polimerización, tal como cauchos de estireno-butadieno, estireno-isopreno y polibutadieno.

Las perlas de polímero pueden ser producidas por el procedimiento de la invención en suspensión acuosa, usando
20 relaciones de monómero a agua que varían entre 0,3 y 1,5 partes de monómero por 1,0 partes de agua, prefiriéndose las mayores relaciones entre monómero y agua, desde el punto de vista económico.

Los ciclos de tiempo y temperatura para la polimerización pueden ser convenientemente los descritos, por ejemplo, en la patente, nº 2.592.260, de D'Alelio, donde se añaden al sistema catalizadores iniciadores por radicales
25 libre, que son solubles en el monómero, para aumentar la velocidad de polimerización. Entre los catalizadores útiles se incluyen, por ejemplo, los peróxidos orgánicos ta-
30

341346



les como peróxido de benzoílo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de lauroílo y otros catalizadores productores de radicales libres, tal como azo-bis-isobutironitrilo.

5 Las figs, 1 a 3 son gráficos de barras en que se comparan las distribuciones de tamaños de las perlas obtenidas usando un extensor de la invención, beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, y un extensor usual, docilbencenosulfonato sódico (Macconol BR3F).

10 La fig. 4 es un gráfico de barras en el que se muestra la distribución de tamaños de las perlas obtenidas utilizando un extensor de la invención, beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, en comparación con un extensor usual beta-naftalenosulfonato sódico.

15 La invención se ilustra más, aunque sin pretender limitarla, mediante los ejemplos siguientes, donde las partes son partes en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1-A

20 Para ilustrar la definición de los extensores que son útiles en la invención, en comparación con los compuestos que no lo son, se efectuó una serie de determinaciones de tensión superficial en cloruro sódico al 10%, usando un tensiómetro DuNoüy, en el que se determinaron las tensiones
25 superficiales de soluciones de los compuestos al 0,1% en peso, relacionadas en la siguiente tabla 1. Las soluciones de ensayo se prepararon mezclando volúmenes iguales de cloruro sódico acuoso al 20% y soluciones acuosas de los extensores a ensayar, al 0,2% en peso. Las medidas se hicieron
30 a 25°C, y se presentan en la tabla 1.

341346



5 Se debe observar que las determinaciones con NRSE
(dodecilsulfonato sódico) y dioctilsulfosuccinato
sódico fueron efectuadas simplemente en agua. Ello fué de-
bido a que estos extensores no eran completamente solubles
en cloruro sódico al 10%, en el intervalo de concentración
del 0,1% en peso. Puede verse por los resultados que, in-
cluso simplemente en agua, los extensores son agentes ten-
soactivos muy poderosos, que dan tensiones superficiales
de solamente 34,1 y 28,7 dinas/cm, o sea bién por debajo
10 del intervalo de tensión superficial de los nuevos exten-
sores, incluso sin el efecto ampliador debido a la presen-
cia del electrolito.

Ejemplo 1-B

15 Se efectuó una serie de polimerizaciones en suspen-
sión, en un matraz de 2 litros provisto de un impulsor ele-
vador de 45° de paso, usando una receta normal, salvo por
el extensor usado. El propósito era ilustrar la diferencia
20 de la distribución de tamaños de las perlas obtenidas con
los agentes de la invención, en comparación con los agen-
tes usuales, usando una receta normal, sin intentar optimi-
zar el procedimiento para hacer mínima la cantidad de mate-
rial fuera de especificación. Se añadieron al matraz de 2
25 litros, en el orden siguiente, 750 partes de agua que te-
nía dispersadas, como sistema de suspensión, 0,75 partes
del extensor que se muestra en la siguiente tabla 1 y 3,75
partes de fosfato tricálcico, 750 partes del monómero, es-
tireno, que tenía disueltas 3,0 partes del catalizador que
30 comprende 1,9 partes de peróxido de benzoílo y 1,1 partes

341346



de perbenzoato de terc-butilo. La mezcla fué agitada a 400 rpm, y la suspensión fué calentada a 90°, lo que requirió aproximadamente 1 hora; la temperatura fué mantenida a 90° C, durante 6 horas. Luego se enfrió la suspensión, y las perlas fueron separadas de la fase acuosa, y lavadas con agua, mediante una centrífuga. Las perlas fueron secadas al aire en bandejas, tras lo cual fueron tamizadas en las siguientes fracciones: mayor de 2000 micras (demasiado grande); de 2000 a 1190 micras (fracción A) de 1190 a 841 micras y de 841 a 707 micras (fracción B); de 707 a 420 micras (fracción C); y menor de 420 micras (demasiado pequeño). La distribución de diámetros de las perlas se presenta en la siguiente tabla 1. La distribución de tamaños de las perlas fué calculada determinando la relación entre los diámetros de las perlas, en milímetros, para una acumulación de perlas del 10% en peso, y los diámetros de las perlas para una acumulación de perlas del 90% en peso.

341346

Tabla 1

Distribución de tamaños en micras

Extensor	Tensión superficial en NaCl al 10%	Demasiado grande, de, 2000	Frac- ción A 1100	Frac- ción B 841	Frac- ción C 707	Frac- ción G, 220
Ninguno	74,0					
Butanosulfonato sódico	73,2	Fallo de la suspensión				
2,4,6-trimetilbenceno sulfonato sódico	72,0	19,7	21,4	12,1	7,3	23,9
3,4-dimetilbencenosulfonato sódico	71,6	16,9	18,1	15,6	10,3	32,6
Diethylsulfosuccinato sódico	71,2	Fallo de la suspensión				
beta-naftalenosulfonato sódico	68,5	Fallo de la suspensión				
N-octilciclohexilsulfamato sódico	67,6	6,1	18,0	17,6	11,3	39,2
Dipropilsulfosuccinato sódico	61,0	1,0	5,2	7,7	7,2	51,4
N-isopropilciclohexilsulfamato sódico	59,0	1,3	10,5	11,6	10,2	54,8
p-isopropilbencenosulfonato sódico	58,3	5,3	14,7	17,1	12,4	36,7
beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	58,2	1,0	9,9	15,3	13,1	53,0
Acenafteno-5-sulfonato potásico	56,6	nada	7,2	16,5	10,9	39,5
p-bifenilsulfonato sódico	57,8	1,8	10,1	13,4	10,7	56,1
3-(trimetilsilil)-propanosulfonato sódico	50,5	1,7	8,6	14,0	12,3	45,3
p-vinilbencenosulfonato sódico	48,8	nada	13,4	21,1	15,2	45,3
2,4,5-trimetilbencenosulfonato sódico	45,5	1,8	11,6	18,9	15,0	40,9
2-metil-5-isopropilbencenosulfonato sódico	34,7	nada	4,8	6,0	6,9	41,4
Dibutilsulfosuccinato sódico	27,9	12,7	12,6	8,4	8,1	52,8
Triisopropilnaftalenosulfonato sódico	32,1	Fallo de la suspensión				
Dodecilbencenosulfonato sódico	34,1	Fallo de la suspensión				
Dioctilsulfosuccinato sódico	28,7	Fallo de la suspensión				

* Relación entre el tamaño de las perlas (mm) para una acumulación de perlas del 10% en peso y el tamaño de las perlas para una acumulación de perlas del 90% en peso.

25 *** En agua corriente

Puede verse que los extensores que tenían tensiones superficiales en el intervalo de 45 a 61 dinas/cm, con la receta empleada, dieron relaciones de distribución de tamaños de las perlas de 2,7 a 4,0, mientras que los extensores que tenían demasiada poca tensoactividad (tensiones superfi-

30



Fracción C, 20	Finos, menos de	Diámetro de las perlas en mm, al		Distribución de tamaños de las perlas, *	
		10%	90%	mm 10	mm 90
23,9	15,6	> 2,40	0,35	>	7,0
32,6	6,5	2,40	0,45		5,3
39,2	13,9	1,70	0,38		4,5
51,4	27,5	1,00	0,34		2,9
54,8	11,4	1,30	0,42		3,1
36,7	13,8	1,60	0,40		4,0
53,0	7,7	0,75	0,28		2,7
39,5	25,9	1,12	0,32		3,5
56,1	7,9	1,26	0,43		2,9
45,3	18,1	1,22	0,36		3,4
45,3	5,0	1,30	0,48		2,7
40,9	11,8	1,35	0,40		3,4
41,4	40,9	0,86	0,20		4,3
52,8	5,4	2,18	0,46		4,7

341346

11 Bis

POOR
QUALITY



20 JUL

5 ciales mayores de 61 dinas/cm) o demasiada tensioactividad (tensiones superficiales menores de 45 dinas/cm), dieron distribuciones de tamaños de las perlas mayores que 4,0, o también, a la concentración empleada en la receta, no pudieron producir una suspensión estable.

Ejemplo 2

10 Para ilustrar la eficacia de los extensores de la invención para producir perlas que tienen cierto intervalo óptimo de tamaños, en comparación con los extensores de la técnica anterior, se efectuó una serie de polimerizaciones usando beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico o Macconol
15 HRSF (dodecilsulfonato sódico) como extensor. La cantidad de sistema de suspensión fue ajustada para producir una cantidad óptima de perlas grandes (fracción A), medias (fracción B) o pequeñas (fracción C).

20 En un reactor provisto de un impulsor de dos hojas se añadieron 42 partes de agua, que contenía como agentes de suspensión fosfato tricálcico y beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, o Macconol HRSF, en las cantidades que se indican en la siguiente tabla 2, junto con 50 partes de
25 estireno monómero que tenía disueltas 0,171 partes de un catalizador que comprende 0,145 partes de peróxido de benzóilo y 0,026 partes de perbenzoato de terc-butilo. La suspensión fue agitada a 60 rpm, y calentada hasta 90°C, lo que requirió 60 min. La suspensión fue mantenida a 90°C durante 365 min, tras lo cual fue enfriada, y las perlas
30 fueron separadas por centrifugación, lavadas con agua y secadas al aire. Las perlas fueron tamizadas. El análisis de

341346

**POOR
QUALITY**



5
10

tamizado, en micras, se presenta en la siguiente tabla 2, y es ilustrado gráficamente en las figs. 1 a 3. Puede verse que el extensor de la invención no solo produjo mejores densidades de perlas que tenían los diámetros deseados, sino que la cantidad de producto que no se podía usar fue reducida de manera acusada, ya que el rendimiento primario de producto, obtenido usando beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, fué de 95,2 a 96,9, en peso, calculado sobre el monómero cargado. El rendimiento primario de producto, obtenido usando Naconol IR31, fué de 93,8 a solo 77,6, en peso de monómero cargado. Este último número representa una pérdida de producto comercialmente prohibitiva.

Tabla 2

II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6
beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	Naconol IR31	beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	Naconol IR31	beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	Naconol IR31
0,023	0,0075	0,0406	0,0075	0,064	0,0006
en peso de extensor, ba-	extensor, ba-	extensor, ba-	extensor, ba-	extensor, ba-	extensor, ba-
sado en la suspensión	sado en la suspensión	sado en la suspensión	sado en la suspensión	sado en la suspensión	sado en la suspensión
total	total	total	total	total	total
0,116	0,108	0,125	0,125	0,102	0,131
en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico
0,5	0,1	0,8	0,1	0,1	0,1
en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	en peso de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

341346

Ejemplo 3

30

9-7-1-967

- 13 -



Análisis de tamizado en micras

Fracción A,	Fracción B,	Fracción C,		Finos	
		595	500	420	297
11,90	84,1	707	500	420	297
83,3	9,1	1,2	1,0	0,4	0,1
21,6	35,0	15,6	12,6	5,6	3,2
2,2	36,9	28,1	21,3	7,2	1,2
1,6	18,2	21,6	20,4	13,6	9,4
0,4	2,9	16,4	43,6	22,0	4,6
0,2	3,4	12,1	24,1	24,9	4,6
				13,2	8,4

13 Ba

341346



5 tamizado, en micras, se presenta en la siguiente tabla 2, y es ilustrado gráficamente en las figs. 1 a 3. Puede verse que el extensor de la invención no solo produjo mayores cantidades de perlas que tenían los diámetros deseados, sino que la cantidad de producto que no se podía usar fue reducida de manera acusada, ya que el rendimiento primario de producto, obtenido usando beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, fué de 95,2 a 96,5% en peso, calculado sobre el monómero cargado. El rendimiento primario de producto, obtenido usando Macconol HRSP, fué de 93,8 a solo 77,0% en peso de monómero cargado. Este último número representa una pérdida de producto comercialmente prohibitiva.

Tabla 2

Nº de polimerización	Extensor	% en peso de extensor, basado en la suspensión total	% en peso de fosfato tricalcico, basado en la suspensión total	Demandado gran de 1000	Frecuencia A. 110
II-1	beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	0,023	0,116	1,7	83
II-2	Macconol HRSP	0,0075	0,108	0,5	21
II-3	beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	0,0406	0,125	0,1	2
II-4	Macconol HRSP	0,0075	0,125	0,8	1
II-5	beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	0,064	0,102	0,1	0
II-6	Macconol HRSP	0,0006	0,131	0,1	0

341346

Ejemplo 3

**POOR
QUALITY**



Análisis de tamizado en micras

Frac- ción	Frac- ción		Fracción C,			Finos	
	A,	B,	595	500	420	297	Residuo
1190	841	707					
83,3	9,1	1,2	1,0	0,4	0,2	0,1	nada
21,6	35,0	15,6	12,6	5,6	4,4	3,2	2,4
2,2	36,9	28,1	21,3	7,2	3,0	1,2	0,2
1,6	18,2	21,6	20,4	13,6	9,8	9,4	4,6
0,4	2,9	16,4	43,6	22,0	9,8	4,6	0,2
0,2	3,4	12,1	24,1	24,9	13,2	13,3	8,4

341346

13 Bu

**POOR
QUALITY**



Ejemplo 3

Para ilustrar la superioridad de los agentes de la invención sobre el agente de D'Alerio, beta-naftalenosulfonato sódico, se efectuaron las dos polimerizaciones siguientes, en un matraz de 2 litros provisto de un impulsor elevador de 2 hojas, con 45° de paso. Se añadieron al matraz de 2 litros, en el orden citado, 750 partes de agua que contenía como sistema de suspensión 3,0 partes de fosfato tricálcico, y en la primera polimerización 3,0 partes de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, y en la segunda polimerización 3,0 partes de beta-naftalenosulfonato sódico; 750 partes de estireno monómero, que tenía disueltas 3,0 partes del catalizador que comprende 1,9 partes de peróxido de benzoílo y 1,1 partes de perbenzoato de terc-butilo. La mezcla fué agitada a 400 rpm. y calentada hasta 90°C, lo que requirió aproximadamente 1 hora. Se continuó el calentamiento a 90°C, durante 7 horas, tras lo cual fueron separadas las perlas polimerizadas de la suspensión enfriada, por centrifugación, lavadas y secadas al aire. El análisis de tamizado se muestran en la siguiente tabla 3, y se ilustra gráficamente en la fig. 4. Puede verse que el beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico dió una relación más acusada de distribución de tamaños de las perlas (diámetro en mm para una acumulación de perlas del 10%/diámetro en mm para una acumulación de perlas del 90%), igual a 1,66, en comparación con 2,27 para el beta-naftalenosulfonato sódico. Mientras que solo se produjo 2,9% en peso de finos utilizando el beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, se produjo un total de 11,6% de finos usando el beta-naftalenosulfonato sódico.

341346

**POOR
QUALITY**



Adicionalmente, el nuevo artensor produjo solo 0,5% de material demaciado grande, mientras que el beta-maleato-sulfonato sódico produjo más del doble de esa cantidad, o sea 1,4% en peso de material demaciado grande.

Tabla 3

Tipo de artensor	Fracción A		Fracción B		Fracción C		Fracción D	
	g	g	g	g	g	g	g	g
2000	1410	1190	641	707	595	500	420	297

III-1 beta-tetrahidronaftaleno sulfonato sódico 0,5 2,3 2,1 1,1 2,3 2,4 0,5
 III-2 beta-tetrahidronaftaleno sulfonato sódico 1,4 2,1 1,7 7,2 6,6 17,3 22,8 9,9 1,7

* Diámetro en mil para una acumulación de perlas del 10% en peso/diámetro en mil para una acumulación de perlas del 50% en peso.

Ejemplo 4

Para ilustrar la mínima concentración útil de extensor, se efectuaron dos polimerizaciones usando el método descrito en el ejemplo 3, usando las cantidades de agotes de suspensión que se muestran en la siguiente tabla 4, A una concentración igual a 0,001% en peso, calculado sobre la suspensión total, la cantidad de beta-tetrahidronaftaleno sulfonato sódico presente fue insuficiente para mantener la suspensión. A una concentración igual a 0,01% en peso, la suspensión fue estable, aunque se produjo un 10,7% de material demaciado grande.

30

541346

- 15 -

5-7-1.267

541346

15 Pcs

Relación de distribución del tamaño de las perlas *

1,04/0,56=1,86
 0,93/0,41=2,27

Artamizado.

Fracción C, 420

500

420

Finos

297

Residuo

2,4 0,5

9,9 1,7

7,8 3,5

29,3 22,8

53,7 7,8

17,3 29,3



Analógicamente, el nuevo extensor produjo solo 0,6% de material demasiado grande, mientras que el beta-naftalenosulfonato sódico produjo más del doble de esa cantidad, o sea 1,4% en peso de material demasiado grande.

Tabla 3

Nº de poli- meri- za- ción	Extensor	Análisis de					tamizado	
		Dema- siado gran- de, 2000	Fracción de, A, 1410 1190		Fracción B, 641 707		Fracción 345 500	
III-1	beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico	0,6	2,3	2,3	21,1	25,8	33,7	7,8
III-2	beta-naftalenosulfonato sódico	1,4	2,1	1,7	7,2	6,2	27,3	29,1

* Diámetro en mm para una acumulación de perlas del 10% en peso/diámetro en mm para una acumulación de perlas del 90% en peso.

Ejemplo 4

20 Para ilustrar la mínima concentración útil de exten-
sor, se efectuaron dos polimerizaciones usando el método
descrito en el ejemplo 3, usando las cantidades de agetes
de suspensión que se muestran en la siguiente tabla 4, A
una concentración igual a 0,0018% en peso, calculado sobre
25 la suspensión total, la cantidad de beta-tetrahidronaftale-
nosulfonato sódico presente fué insuficiente para mantener
la suspensión. A una concentración igual a 0,015% en peso,
la suspensión fué estable, aunque se produjo un 10,7% de
material demasiado grande.

30



tamizado

<u>Fracción C,</u>			<u>Finos</u>	
<u>295</u>	<u>500</u>	<u>420</u>	<u>297</u>	<u>Residuo</u>
33,7	7,8	3,5	2,4	0,5
17,3	29,3	22,8	9,9	1,7

Relación de distribución del tamaño de las perlas *

1,04/0,56=1,86
0,93/0,41=2,27

15 Br

341346

**POOR
QUALITY**



Tabla 4

Nº de poli-meri-za-ción	en peso de beta-tetra-hidronafta-lenosulfona-to sódico	en peso de fosfa-to tri-cálcico	Doma-siado gran-de	Análisis de tamizado			
				Fracción A	Fracción B	Fracción C	Finos
IV-1	0,0018	0,3		fallo de la suspensión			
IV-2	0,015	0,3	10,7	13,6	25,5	45,5	4,9

Ejemplo 5

Para ilustrar la eficacia del sistema de suspensión para preparar polímeros de impacto, se efectuó la siguiente polimerización. En un reactor provisto de un impulsor de tres hojas se añadieron 100 partes de agua que contenía como agente de suspensión 2,0 partes de fosfato tricálcico y 1,0 parte de beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico. Luego se añadió al agua y agentes de suspensión, agitados a 80 rpm, una mezcla monómera que comprendía 60 partes de estireno monómero y 25 partes de acrilonitrilo monómero, en la que se habían disuelto 15 partes de caucho de polibutadieno y, como catalizador, 0,5 partes de peróxido de lauroilo y 0,1 partes de perbenzoato de terc-butilo, junto con como modificador del peso molecular, 0,2 partes de tercdodcilmercaptano. El matraz reactor fué purgado con nitrógeno y calentado hasta 90°C durante 1 hora, y mantenido a 90°C, durante 8 horas, tras lo cual se elevó la temperatura hasta 115°C durante 1,5 horas, y se mantuvo a 115°C durante 2 horas adicionales. El producto en suspensión fué enfriado hasta la temperatura ambiente, y las perlas fueron separadas de la fase acuosa por centrifugación, lavadas con agua

341346



y secadas al aire. Las perlas tenian el siguiente análisis de tamizado, indicado en la siguiente tabla 5, donde la fracción de 2000 a 297 micras representa el producto primario para aplicaciones de moldeo de polímero de impacto.

5

Tabla 5

	<u>Tamaño de las perlas</u>	<u>% en peso</u>
	Mayor que 2000 micras	0
10	de 2000 a 1190 micras	1,0
	de 1190 a 841 micras	12,0
	de 841 a 707 micras	10,0
	de 707 a 595 micras	16,0
	de 595 a 500 micras	11,0
	de 500 a 297 micras	37,0
	menor que 297 micras	13,0

15

Los resultados muestran que en la preparación de copolímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), en un sistema de polimerización en suspensión, donde es bien sabido que es difícil mantener la suspensión con los sistemas de suspensión usuales, el nuevo sistema de suspensión de la invención no solo produjo una suspensión estable, sino 87,0% de producto primordial.

20

25

En lo que antecede se ha descrito un procedimiento de polimerización utilizando extensores tensoactivos sin igual, que permiten el control exacto de la distribución de tamaños medios de las perlas, de manera que se pueden producir perlas de cualquier intervalo concreto de tamaños de diámetro que se desee, sin producir perlas de tamaño extremadamente grande ni extremadamente pequeño. Este procedimiento conduce a enormes ahorros en los costes, particularmente en una industria en la que se ha hallado que se nece-

30

341346



sitan más y más perlas de polímero que tengan un intervalo de tamaños próximo a los límites superior e inferior del tamaño útil, para su uso en ciertas aplicaciones.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 6 de Junio de 1.966, bajo el Nº 555.538 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

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

20

25

30

1.- Un procedimiento para producir perlas de polímero, que comprende suspender un monómero vinílico aromático en un medio acuoso, con ayuda de un fosfato como agente de suspensión finamente dividido, difícilmente soluble en agua, y que contiene por cada grupo fosfato al menos 3 equivalentes de un metal cuyo carbobato es solo ligeramente soluble en agua, y un extensor o diluyente elegido del grupo que consta de sulfonatos y sulfamatos orgánicos del metal alcalino, teniendo una solución acuosa de extensor al 0,1% en peso en cloruro sódico acuoso al 10%, una tensión superficial comprendida aproximadamente entre 61 y 45 dinas/cm, estando presente dicho extensor en cantidad de aproximadamente 0,015 a 2,0% en peso, calculado sobre la suspensión total, y calentar dicha suspensión para hacer que se polimerice el monómero.

341346



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el extensor es elegido del grupo que consta de dipropilsulfosuccinato sódico, N-isopropilciclohexilsulfamato sódico, p-isopropilbencenosulfonato sódico, beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, acenafteno-5-sulfonato potásico, p-bifenilsulfonato sódico, 3-(trimetilsilil)-propanosulfonato sódico, p-vinilbencenosulfonato sódico, 2,4,5-trimetilbencenosulfonato sódico.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el monómero vinílico aromático es estireno.

4.- Un procedimiento para producir perlas de polímero, que comprende suspender un monómero vinílico aromático en un medio acuoso, con ayuda de fosfato tricálcico como agente de suspensión, finamente dividido, y un extensor elegido del grupo que consta de dipropilsulfosuccinato sódico, N-isopropilciclohexilsulfamato sódico, p-isopropilbencenosulfonato sódico, beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico, acenafteno-5-sulfonato potásico, p-bifenilsulfonato sódico, 3-(trimetilsilil)-propanosulfonato sódico, p-vinilbencenosulfonato sódico y 2,4,5-trimetilbencenosulfonato sódico, en cantidad de aproximadamente 0,015 a 2,0% en peso basado en la suspensión total, y calentar y agitar dicha suspensión para hacer que se polimerice dicho monómero.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, donde el monómero vinílico aromático es estireno, y el extensor es beta-tetrahidronaftalenosulfonato sódico.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, donde el fosfato tricálcico está presente en cantidad de aproximadamente 0,1 a 5,0% en peso, calculado sobre la suspensión total.

341346



7.- Un procedimiento para producir perlas de poli-
mero que comprende suspender esterino en un medio acuoso de
tal forma que la relación entre estireno y agua es de 0,3
a 1,5 partes en peso de monómero por 1,0 partes de agua con
5 ayuda de fosfato tricálcico finamente dividido, estando pre-
sente dicho fosfato en cantidad de aproximadamente 0,1 a
5,0% en peso, basado en la suspensión total, y un agente ex-
tensor, teniendo una solución de dicho extensor al 0,1% en
peso, en cloruro sódico acuoso al 10%, una tensión superfi-
10 cial comprendida aproximadamente entre 61 y 45 dinas/cm,
estando presente dicho extensor en cantidad, basada en la
suspensión total de aproximadamente 0,015 a 2,0% en peso,
y eliminándose dicho extensor del grupo que consta de di-
propilsilfosuecinato sódico, H-isopropilciclohexilsulfana-
15 to sódico, p-isopropilbencenosulfonato sódico, beta-tetra-
hidronaftalenosulfonato sódico, acenaftaleno-5-sulfonato
potásico, p-bifenilsulfonato sódico, 3-(trimetilsilil)-pro-
panosulfonato sódico, p-vinilbencenosulfonato sódico y 2,4,
5-trimetilbencenosulfonato sódico, y calentar y agitar di-
20 cha suspensión para hacer que es polimerica dicho monómero.

8.- Un procedimiento para producir perlas de poli-
mero, en un método para polimerizar un monómero vinílico
aromático en suspensión acuosa, bajo condiciones de polime-
rización, donde la suspensión es estabilizada por la pre-
25 sencia de un fosfato finamente dividido, difícilmente solu-
ble, los cuales perfeccionamientos comprenden añadir, en canti-
dad de 0,015 a 2,0% en peso, calculado sobre la suspensión
total, un extensor tensoactivo que es una sal de metal al-
calino de un sulfonato o sulfanato orgánico, tal que cuando
30 se disuelve 0,1% en peso del extensor tensoactivo en un clo-

341346



ruro sódico acuoso al 10%, se tiene una tensión superficial comprendida aproximadamente entre 61 y 45 dinas/cm.

9.- Un procedimiento para producir perlas de polímero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 OCT. 1967

P.A.

Alberto de Ezeaburu
Per. Poste

AAB
18.10.67

341346

341346



16 SEP.

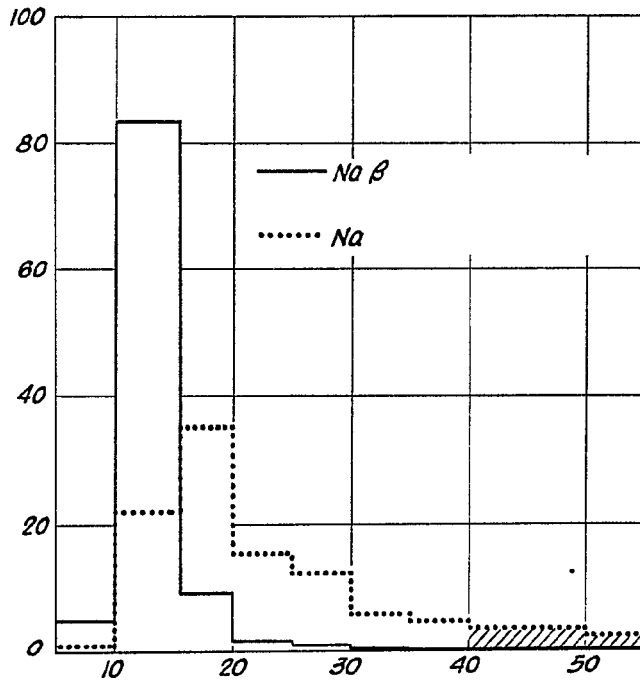


FIG. 1

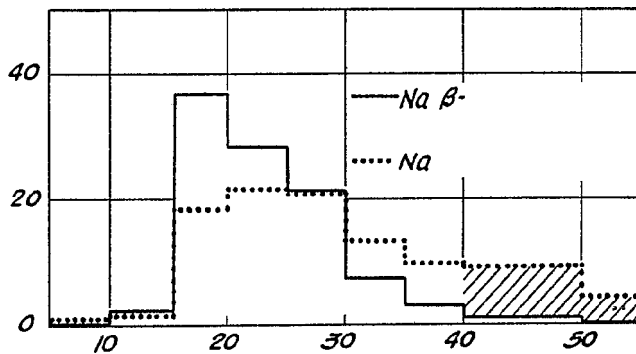


FIG. 2

Alberto de Alzaburu
Pat. Food.

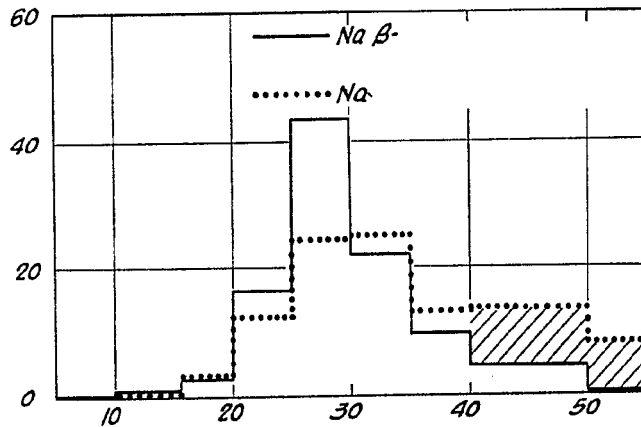


FIG. 3

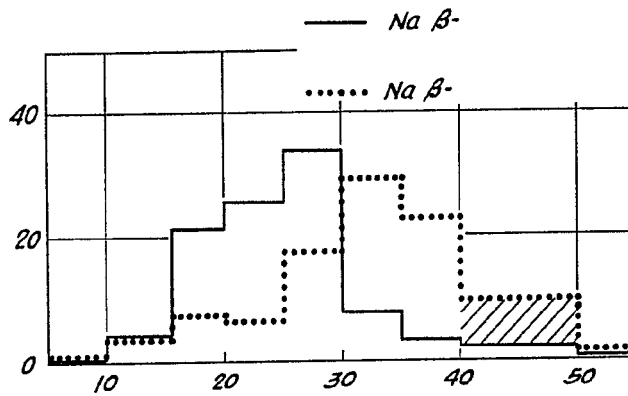


FIG. 4

Handwritten signature or initials.