

362.143



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	C 08
Subclase	F

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN CONTINUIDAD DE MONOMERO VINIL POLIMERIZABLE EN MEDIO LIQUIDO", a favor de la firma canadiense SHAWINIGAN CHEMICALS LIMITED, domiciliada en "1, Place Ville Marie".- MONTREAL P.Q. Canada.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización y más particularmente a un proceso continuo para polimerización de uno o más monómeros vinil, especialmente en suspensión acuosa pero incluyendo también polimerización en cualquier medio líquido en el cual el polímero resultante es insoluble.

La polimerización de monómero vinil en suspensión acuosa, sea para formar emulsiones acuosas estables de polímero o polímero en partículas distintas prontamente separables como sólido desde medio de suspensión acuoso, es un arte antiguo muy



- practicado. Proporciones sustanciales si no mayores de polimeros vinil siendo corrientemente manufacturadas comercialmente, son polimeros hechos en suspensión acuosa. Además es bien conocido que se obtienen numerosas ventajas operando mediante un
5. proceso en continuidad en contraste con un correspondiente proceso operando a modo de tandas. Numerosos intentos han sido hechos para idear procesos continuos para polimerización en suspensión acuosa, pero hasta ahora tales intentos solamente tuvieron éxito en limitados grados.
10. Un principal objeto de esta invención es proveer un procedimiento continuo para polimerización de monomeros vinil, especialmente en medio acuoso, en cuyo proceso la polimerización vinil es llevada a cabo rápida y uniformemente para proveer productos uniformes a un alto grado de rendimiento.
15. Fundamental para la operación de un proceso de polimerización vinil en continuo es la provisión de un sistema iniciador de polimerización (al que vagamente se refiere como catalizador de polimerización) que sostiene la polimerización de monomero vinil hasta que el monomero es convertido a polimero a un
20. deseado grado de conversión, y al mismo tiempo provoca polimerización a una velocidad que es lo bastante rápida para completar la deseada polimerización en un período razonablemente breve, es decir, menos de una hora o así, pero no tan rápido que arriesgue pérdidas de temperatura en su control de tales temperaturas con su consiguiente fuga en la reacción exotérmica. La
25. mayor parte de los sistemas iniciadores o iniciador de polimerización vinil son productores de radical libre y los más comunes de ellos son clasificados generalmente o como tipo de compuesto "per" o un tipo redox (reductor oxidante). El tipo de
30. compuesto "per" incluye por ejemplo peróxidos, hidróperóxidos



- y compuestos azo; estos descompuestos en solución o por calor o fotoquímicamente para formar radicales libres a una velocidad característica. El sistema iniciador tipo redox implica el uso de a lo menos dos ingredientes incluyendo un oxidante y un reductor o activador que actúa en mezclar para producir radicales libres en velocidades dependientes de temperatura característica: una característica particular del redox iniciador de polimerización vinil es que energía de activación de polimerización es considerablemente menor que la requerida con otros tipos de iniciadores de formación de radical libre.
- 5.
- 10.

Sin embargo se han encontrado numerosos sistemas iniciadores de polimerización redox para producir radicales libres en tan altas velocidades a las temperaturas deseadas para polimerización que antes de que polimerización suficiente pudiera ser iniciada y completada por tales sistemas los radicales libres han sido perdidos en reacciones o descomposiciones laterales de los radicales.

15.

Se ha encontrado ahora que compuesto "per" y sistemas iniciadores de polimerización redox que producen radicales libres a altas velocidades, incluyendo velocidades particulares cuyo uso ha sido hasta ahora excluido de los sistemas en reacciones de polimerización continua, pueden ser usados en polimerización continua mediante una combinación con una carga polimerizante circulando continuamente, a la cual los ingredientes necesarios para la polimerización son continuamente alimentados y desde la cual es continuamente retirado el producto de polimerización.

20.

25.

La invención pues consiste en un proceso continuo para la polimerización de monomero vinil polimerizable en medio líquido en el cual el polimero resultante es insoluble, cuyo proceso comprende:

30.



- a) circulación repetidamente en continuidad de una carga de un monomero vinil polimerizante, en medio líquido en el cual es insoluble el polimero resultante, a través de una bomba de circulación y un reactor alargado,
5. b) adición continua a dicha carga como ingredientes de la misma de
  - i) monomero vinil en la fase líquida,
  - ii) medio líquido en el cual el monomero vinil va a ser pulverizado, y
  10. iii) un sistema iniciador de polimerización que, a la temperatura en el reactor y dentro del tiempo requerido para la carga a circular una vez a través del reactor, descompone sustancialmente cuantitativamente y forma a lo menos una cantidad iniciando polimerización de radicales libres.
15. c) mantenimiento de la carga en circulación a un grado de temperatura de polimerización adecuado, y
- d) continua retirada de parte de la carga circulante desde el reactor a una velocidad igual a la velocidad de adición de ingredientes, siendo la velocidad de circulación de la carga y las de adición del monomero a ser polimerizado y del medio líquido proporcionales al grado deseado de realización de conversión del monomero a polimero.
- 20.

En la práctica del procedimiento de la presente invención es una particular ventaja del mismo el ser posible y conveniente usar para ello un simple equipo convencional, con lo que se disminuyen los costes en el capital para los aparatos de polimerización. El proceso implica primeramente una circulación repetida en continuidad de una carga polimerizante a través de un reactor alargado; este reactor alargado es como más conveniente, de

- 25.
- 30.



- forma de un simple tubo o caño, cuya forma provee la mayor relación de superficie a volumen en comparación con la que ofrecen las marmitas de polimerización convencionales, es más fácil de fabricar y por ello menos costosa, y además es con mucho más sencilla de fabricar para operar bajo altas presiones. La bomba requerida para que circule la carga a través del reactor alargado puede ser convenientemente una bomba centrífuga de trazado convencional, o puede ser una bomba de algún tipo de desplazamiento positivo que puede proveer circulación rápida continua y deseable de la carga a polimerizar, particularmente para cargas más viscosas.
- 5.
- 10.

- El procedimiento de la invención implica, en segundo lugar, la alimentación continua de monomero líquido y el otro ingrediente de material crudo de la carga, incluyendo los ingredientes del sistema iniciador a la carga en rápida circulación.
- 15.
- La alimentación continua de los ingredientes a la carga en circulación, por ejemplo a la entrada de la bomba de circulación, es una operación simplemente convencional que requiere solamente el que el sistema iniciador, es decir, el oxidante y reductor, se conserve inactivo hasta su mezcla con el monomero a ser polimerizado a temperatura de polimerización. Esta precaución es necesaria porque muchos de los sistemas iniciadores redox que son ventajosamente empleados en el procedimiento de esta invención, reaccionan completamente para formar radicales libres tan rápidamente que, antes de que radicales libres puedan ser mezclados con el monomero a ser polimerizado, son perdidos en reacciones laterales <sup>(o descomposición)</sup> a no ser que, por ejemplo, el oxidante y reductor del sistema iniciador se mezclen simultáneamente mutuamente y con el monomero vinil a ser polimerizado. La precaución en el procedimiento de la presente
- 20.
- 25.
- 30.



invención es fácil de tomar mediante la separación de ingredientes de un sistema iniciador redox , ya que dichos separados ingredientes están disueltos a su vez en soluciones separadas que son añadidas continuamente a la carga en circulación.

5. Así, por ejemplo, un ingrediente puede estar disuelto en monomero siendo continuamente añadido a la carga mientras que el otro está disuelto en medio acuoso u otro líquido siendo continuamente añadido a la carga; alternativamente, cada ingrediente puede estar disuelto en una separada corriente de monomero o de medio acuoso u otro líquido, siendo cada chorro añadido en continuidad a la carga.

10. Una crítica característica de esta invención es la de que el sistema iniciador forma radicales libres en cantidad suficiente para iniciar polimerización dentro del tiempo requerido para la circulación de la carga para circular una vez a través del reactor; por esta característica asegura el procedimiento que no hay desarrollo en acumulación en la carga de ambos monomero e iniciador de polimerización que podrían eventualmente iniciar y polimerizar el monomero acumulado en una manera incontrolada.

15. Es bien conocido en el arte que varios monómeros son preferiblemente polimerizados a ciertas temperaturas preferidas y que varios compuestos "per" y sistemas de iniciador redox son preferiblemente usados en grados particulares de temperatura para iniciar polimerización. La presente invención permite pronta utilización de estas preferencias cuando la carga circulante es mantenida al grado de temperatura de polimerización deseado, así como un reactor alargado es más prontamente dispuesto para realizar cualquier cambio necesario de calor y mantener una temperatura uniforme para polimerización.
- 20.
- 25.
- 30.



- El retirar parte de la carga circulante a una velocidad igual a la de la adición en continuidad de ingredientes de la carga mantiene una cantidad uniforme de material en la carga circulante y es fácilmente realizable, por ejemplo mediante una simple línea de derrame que permite que parte de
5. la carga rebose hacia afuera del reactor en un punto cerca de donde retorna la carga circulante a la entrada de la bomba de circulación. Mediante la retirada de carga desde tal situación, cualquier material retirado habrá estado circulando en el reactor durante un tiempo que ha permitido circulación para a lo menos la mayor parte de un ciclo a través de la bomba y del reactor; con la limitación de que el sistema iniciador forma una cantidad de iniciación de polimerización de radicales libres dentro del tiempo requerido para un ciclo completo a través del reactor, es evidente que la mayor parte del iniciador añadido al reactor tendrá sustancialmente iniciada toda la polimerización que pueda iniciar antes de que pueda dejar el reactor con materiales retirados.
- 10.
- 15.

- Es obvio que, en polimerizaciones en suspensiones acuosas continuas, la relación de velocidades de adición de monomero y medio de suspensión acuosa al reactor es seleccionada y ajustada para proveer deseadas proporciones adecuadas de polimero y medio suspensor acuoso en el material retirado desde el reactor. Similarmente, es obvio que en polimerización continua en medio líquido orgánico en el cual los monomeros a ser polimerizados de acuerdo con la invención son completamente miscibles, la relación de velocidades de adición de monomero a ser polimerizado y otro medio líquido es similarmente seleccionada y ajustada para proveer adecuadas proporciones de polimero y medio líquido de suspensión de suerte que la carga
- 20.
- 25.
- 30.



circulante permanece fluida y puede ser bombeada a través y fluyendo adecuadamente desde el reactor; donde el medio líquido es la misma sustancia que el monomero a ser polimerizado, es obvio que mucho del monomero debe pasar, a través del reactor, no convertido.

- 5.
- La velocidad de circulación de la carga en el reactor puede ser ampliamente variada de acuerdo con la invención. En polimerizaciones vinil en suspensión acuosa es comunmente deseado realizar sustancialmente conversión completa de monomero vinil a polimero. Tal conversión puede ser prontamente realizada en el procedimiento de la presente invención mediante repetida circulación de la carga en el reactor por medio de bomba de circulación a una velocidad mucho mayor que la de adición de los ingredientes al reactor, con lo que el material en la carga polimerizante circula muchas veces a través del reactor, en el promedio, antes de ser retirada del mismo. Cuando se desea un grado de conversión de monomero a polimero menor que la conversión completa, también puede ser realizado, en el procedimiento de esta invención, por circulación repetida de la carga en el reactor a una velocidad que lleve a cabo como promedio un número restringido de ciclos de circulación del material polimerizante a través del reactor antes de retirar del mismo el material. Para conversión sustancialmente completa de monomero, que como más comunmente deseado para estas polimerizaciones en suspensión, es generalmente la más adecuada una relación de velocidad de la carga a velocidad de adición de los ingredientes a la carga, que sea del orden de 100:1; la relación es convencionalmente considerada como la relación de circulación. Una relación de circulación de 60:1 ha sido encontrado como adecuada para reali-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- zar conversión sustancialmente completa de monomero acetato vinil a polimero, en el procedimiento de esta invención, como también con una relación de circulación de 40:1. Con relaciones de circulación del orden de 25:1 y más bajas en general se consiguen conversiones de monomero a polimero que son menos completas. Otras características que también tienen algún efecto como factores en el grado de conversión de monomero a polimero son bien conocidas en el arte; incluyen, por ejemplo, temperatura, tiempo de polimerización, actividad del sistema iniciador e inherente tendencia del monomero vinil a polimerizarse y/o copolimerizarse.
5. Debe ser señalado también que el procedimiento de la invención es aplicable a copolimerizaciones vinil así como a homopolimerizaciones vinil. Además, cuando se desea una copolimerización de un monomero vinil prontamente reactivo con un mucho menos monomero reactivo, por ejemplo copolimerización de acetato vinil con etileno, que es un monomero menos reactivo que el acetato vinil en copolimerización, puede ser obtenido un copolimero de deseada composición copolimerizando el monomero reactivo a conversión sustancialmente completa en presencia de monomero menos reactivo en alguna proporción mayor que la requerida para dar la deseada composición de copolimero, siendo el monomero menos activo copolimerizado a un grado de conversión menos que completo. Por lo tanto, a través de la presente memoria y reivindicaciones, el término "Polimerización" será considerado como incluyendo copolimerización a menos que el contenido requiera excluir la copolimerización.
10. Indiferentemente del grado de conversión de monomero vinil a polimero que pueda ser deseado realizar, datos experimentales indican generalmente, respecto a velocidades de circulación
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de la carga a través del reactor y las velocidades de adición de monomero y medio líquido al reactor, que la relación de circulación de carga deberá ser preferiblemente de a lo menos diez veces las velocidades de adición de monomero y medio líquido de polimerización, como múltiplo de las mismas; para realizar conversión sustancialmente completa de monomero vinil a polimero por el procedimiento de la invención es esencial tener la relación de circulación por encima de 25 y más preferiblemente 40 o más alta, siendo proporcionadas las velocidades de adición de monomero y medio líquido al reactor de suerte de proveer la relación deseada de polimero a medio dispersor en el producto retirado y para expulsar carga polimerizante conteniendo menos de un 5% de monomero vinil residual.
- 5.
- 10.

- También es de señalar que el procedimiento de la invención es aplicado como tal a polimerización en suspensión acuosa incluyendo numerosas modificaciones para polimerización vinil en suspensión acuosa que son ya bien conocidas en el arte, Así, por ejemplo, varios agentes humedecedores y dispersantes pueden ser opcionalmente incluidos en el medio suspensor acuoso para ayudar a que se disperse en él el monomero vinil, agentes amortiguadores pueden ser incluidos para mantener un grado preferido de pH para óptima actividad iniciadora de polimerización, y pueden ser incluidos agentes estabilizadores y plasticadores para mejorar la estabilidad y otras propiedades de los productos. Las proporciones de tales ingredientes opcionales usados en el proceso de esta invención pueden ser seleccionadas de acuerdo con los principios ya conocidos en el arte.
- 15,
- 20.
- 25.

- Puede ser también señalado que las proporciones del iniciador redox de polimerización usado en este procedimiento
- 30.



- de la presente invención puede ser seleccionado desde el grado de proporciones de iniciadores redox de polimerización usualmente usado en el arte de polimerización de monomero vinil; se ha encontrado además que también pueden ser usadas proporciones
5. de iniciador redox de polimerización bastante más bajas que las usadas habitualmente en polimerizaciones monomero vinil, para llevar a cabo con éxito y polimerizaciones completas por el procedimiento de la presente invención. La posibilidad de usar proporciones bastante más bajas de iniciador de polimerización
10. que las anteriormente requeridas tiene la ventaja de reducir el coste de los materiales requeridos para polimerización y también la de reducir la posibilidad de quedar en el producto restos indeseables del iniciador; tales residuos son considerados ; por ejemplo, como responsables de indeseada post-polimerización por enlaces cruzados que ocurre en algunos productos
15. polímeros.
- Sistemas iniciadores redox de polimerización que, dentro del tiempo requerido para una carga polimerizante para circular rápidamente una vez en reactor alargado, pueden descomponer sustancial y cuantitativamente y formar a lo menos cantidades iniciadoras de polimerización incluyendo radicales libres, por ejemplo, las combinaciones de hidroperóxido butil terciario y bisulfito o metabisulfito de sodio, hidroperóxido
20. 1,1,3,3-tetrametil butil, persulfato de potasio y bisulfito o metabisulfito de sodio, hidroperóxido cumene y sulfato ferroso,
25. y permanganato de potasio y bisulfito o metabisulfito de sodio cuyos precitados sistemas forman todos radicales libres a velocidades extremadamente rápidas. Otros sistemas redox iniciadores son también conocidos y forman radicales libres con razonable rapidez, por ejemplo, las combinaciones de hidroperó-
- 30.



- xido cumeno y bisulfito o metabisulfito de sodio, pero sus velocidades de formación de radicales libres son tales que la velocidad de formación de polimero, en cualquier reactor de polimerización continua dada, usando el proceso de la presente invención, está considerablemente limitado en comparación con el que puede ser obtenido con el sistema redox previamente relacionado antes. Compuesto tipo "per" de radicales libres producidos con iniciadores de polimerización que, dentro de un apropiado grado de temperatura para polimerización,
5. producen una cantidad inicial de polimerización de radicales libres, rápidamente lo bastante para ser adecuados al proceso de esta invención son, por ejemplo, peróxido sulfonil acetyl ciclohexano (ACSP), el peróxido carbonato di(alquil), peroxi-pivalato butil terciario, y peróxido diisobutil.
10. La invención puede ser convenientemente ilustrada por los siguientes ejemplos de realizaciones específicas de la misma. En todos los ejemplos y en cualquier parte de esta memoria los porcentajes dados están dados como porcentajes en peso a no ser que se indique otra cosa.
- 15.

20.

EJEMPLO 1º

- Un reactor de polimerización a escala de laboratorio fué montado para realizar una serie de polimerizaciones en continuidad de acuerdo con el procedimiento de esta invención. Para este ejemplo los principales componentes del aparato fueron una bomba centrífuga y un tramo de tubería de aluminio de alrededor de 13 pies (4 metros) de largo y de media pulgada (1 cm.) de diámetro nominal exterior conectado a la entrada y a la salida de la bomba para formar una anilla sustancialmente cerrada; una junta de derivación cer-
- 25.





1. Una solución de acetato vinil conteniendo 0.4% en peso de hidróperóxido/butil terciario y 1.83% en peso de un copolimero polioxietileno-polioxipropileno de peso molecular de alrededor de 1950 conteniendo alrededor de un 10% en peso
5. de grupos polioxietileno, que se vende bajo el nombre Pluronic 161 (marca) y un copolimero polioxietileno-polioxipropileno de peso molecular de alrededor de 8750 conteniendo alrededor de un 80% en peso de grupos polioxietileno que se vende bajo el nombre Pluronic F68 (marca), siendo el balance de
10. la solución (95,54%) de acetato vinil; esta solución fué alimentada a la bomba de circulación a razón de 62 ml por minuto.
2. Una solución acuosa conteniendo 0.53% en peso de bisulfito de sodio y de fosfato hidrógeno disodio, equilibrada con agua; esta solución (el 0,53% en peso era para cada uno de dichos
15. componentes) fué alimentada a la bomba de circulación a razón de 50 ml por minuto.

- Quando empezó la alimentación de las precitadas soluciones empezó la polimerización del monomero agregado al rizo y la temperatura de la emulsión en el rizo comenzó a subir; en 10 minutos aumentó desde la temperatura ambiente en la habitación
20. hasta 40° C. y después se mantuvo al nivel de los 40° C. mediante circulación de agua en el baño de enfriamiento. Durante dos horas se continuó la adición de alimentación de emulsiones, recirculación de la emulsión en el rizo y retirada de emulsión desde la vasija de derrame. Durante este período la
25. relación de la velocidad de circulación de la mezcla polimerizante en el rizo respecto a la velocidad de alimentación fué de alrededor de 60:1, basada en la capacidad de bombeo medida de la bomba de circulación. El tiempo de permanencia o retención de material en el rizo, como promedio, calculado desde
- 30.



- la medida de capacidad del rizo y combinadas velocidades de alimentación de los ingredientes de material crudo de la emulsión fué de alrededor de 7 minutos. La emulsión de producto retirada desde el rizo fué probada periódicamente y se determinaron por análisis las propiedades del producto emulsión bajo firmes condiciones de estabilidad de alimentación reactante, polimerización y producto retirado, después de un apropiado intervalo que resultó como sigue; contenido sólido 51,6% en peso de emulsión, pH - 6,5, viscosidad - 0,28 poise como medida a 24° C. con un viscosímetro Brookfield usando aguja nº 1 a 20 rpm, tamaño medio de partícula - 0,30 micron, contenido de monomero residual en el momento de la retirada desde el rizo - 1,60%. Desde el valor del contenido de monomero residual en el momento de la retirada de la emulsión desde el rizo, la conversión de monomero fué calculada como siendo de 97% en el rizo. En el producto emulsión permitido producido y acumulado en las dos horas de funcionamiento continuo permaneciendo luego a la temperatura ambiente del local para 16 horas más, su contenido en monomero residual cayó a 0,17%, indicando que la polimerización continuaba hasta conversión completa del monomero después de la retirada de la emulsión desde el rizo. Este producto emulsión final era una emulsión de homopolimero acetato vinil estable, cremosa y suave de un tipo producido como un producto comercial standard, útil para bases de pintura latex vinil.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

#### EJEMPLO 2º

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1º, siendo mantenida la temperatura de polimerización a 40° C. pero las velo-



- ciudades de alimentación de la solución monomero acetato vinil y de la solución acuosa se aumentaron a 93 ml/minuto y 75 ml/minuto, respectivamente; a estas velocidades de alimentación la relación de recirculación en su velocidad respecto a la de alimentación total fué de alrededor de 40:1 y el promedio de tiempo de permanencia fué de 4.6 minutos, El producto emulsión retirado desde el reactor bajo estas condiciones fué una emulsión estable, sustancialmente la misma producida en el Ejemplo 1<sup>o</sup>; su contenido en monomero residual en el momento de retirar el producto desde el rizo fué de 1.90% en peso de la emulsión; así que el aumento de velocidades de alimentación y sensible reducción de tiempo de permanencia no afectan significativamente al grado de conversión de monomero ni adversamente afectan a la calidad del producto.
- 5.
- 10.

#### EJEMPLO 3<sup>o</sup>

15. Este ejemplo fué llevado a cabo en el aparato descrito en el ejemplo 1<sup>o</sup> pero con la longitud de tubo formando rizo más corta, a alrededor de 10 piés (3,05 metros), lo cual reduce el volumen del reactor (bomba y tubería de líquido) a una capacidad de 750 ml. Las soluciones de alimentación para este ejemplo consistieron en ; (1) monomero acetato vinil (99,6%) conteniendo hidropéroxido butil terciario (0,4%) disueltos en el mismo, porcentajes en peso de la solución, (2) agua (98.94%) conteniendo disuelto en ella bisulfito de sodio (0,53%) y fosfato hidrógeno disodio (0,53%), porcentajes en peso de la solución. El monomero y soluciones acuosas fueron alimentados a la bomba de circulación a velocidades de 30 ml/minuto y 24 ml/minuto, respectivamente, dando un promedio de permanencia en tiempo del material en el rizo de 13,9 minutos. La temperatura de la mezcla polimerizante en el rizo fué
- 20.
- 25.



- mantenida a 40° C. y por otra parte llevada a cabo la polimerización como se ha descrito en el Ejemplo 1°. A pesar del hecho de que ningún agente emulsionante u otro material activo de superficie fué incluido entre los ingredientes de este ejemplo,
5. el producto fué una emulsión cremosa, estable y suave de homopolimero de acetato polivinil conteniendo 53.0% total de sólidos en peso de la emulsión; tenia un pH de 6,4, una viscosidad de 0.28 poises medidos como en el Ejemplo 1°, un promedio de tamaño de partícula de 0.42 micrones, y un contenido en monomero residual conforme emerge desde el reactor de 1,2%. Se permitió al producto emulsión acumulado permanecer a la temperatura ambiente del local durante más de 16 horas, durante cuyo tiempo continuó la polimerización del monomero residual que cayó a 0.1% indicando conversión sustancialmente completa del monomero.
- 10.

#### EJEMPLO 4°

15. Este ejemplo fué realizado en el aparato descrito en el Ejemplo 1° modificado por la adición de una vasija de derrame en el circuito con el rizo a cuyo través circula en continuidad la mezcla de polimerización; la adición de esta vasija de derrame aumenta el volumen de mezcla polimerizante que circula continuamente a 1000 ml. La vasija de derrame fué dotada con un condensador de reflujo para permitir el funcionamiento a la temperatura atmosférica de reflujo. El procedimiento para realizar la polimerización en el presente ejemplo sigue el del Ejemplo 1° pero con la sustitución del metabisulfito de sodio por el bisulfito de sodio en el sistema redox iniciador usado en el Ejemplo 1°. Las soluciones a alimentar así consistieron en:
- 20.
- 25.
1. Acetato vinil (95.94%) conteniendo disuelto en él hidropéroxido butil terciario (0,4%) y los dos productos de refuerzo antes indicados Pluronic L61 y Pluronic F68 (1,83% de cada uno).



2. Agua (98.8%) conteniendo disueltos en ella metabisulfito de sodio y fosfato hidrógeno disodio (0,6% de cada uno).

5. Las velocidades de alimentación de las precitadas soluciones en la bomba de circulación fueron de 40 ml/minuto y 33 ml/minuto, respectivamente; desde estas velocidades de alimentación y el volumen de mezcla circulante, el promedio de tiempo de permanencia fué así de 13,7 minutos. En el comienzo de la polimerización con el reactor inicialmente a la temperatura del local, fué alcanzada la temperatura de 40° C. más rápidamente con el metabisulfito en el sistema redox que con el bisulfito usado en el Ejemplo 1° (ambos de sodio) indicando una mayor velocidad de producción de radicales libres al iniciarse la polimerización.

10. El producto retirado desde la vasija de derrame fué una emulsión de acetato polivinil estable, cremosa y suave y tras un intervalo apropiado en análisis posterior se encontró tener un contenido total de sólidos de 53,6%, un pH de 6,7, una viscosidad de 0,25 poises medida como en el Ejemplo 1°, un promedio de tamaño de partícula de 0,5 micrones y un contenido en monomero residual al emerger desde la vasija de derrame de 3.08% en peso de la emulsión. Se permitió a la emulsión acumulada permanecer durante 16 horas resultando un decrecimiento de contenido de monomero residual hasta 0.12%.

#### EJEMPLOS 5° a 15°.

25. Estos ejemplos fueron realizados usando el aparato y procedimiento descritos en el Ejemplo 4° pero con modificaciones de variables específicas. Así, la temperatura mantenida en el reactor fué variada en el orden de desde 25° C. a 70° C. y se obtuvieron resultados satisfactorios (Ejemplos 5° a 10°); velocidades de alimentación de los ingredientes fueron aumentadas



- para reducir el promedio de tiempo de permanencia para la homopolimerización de acetato vinil a 5.46 minutos y se obtuvieron resultados satisfactorios (ejemplos 11<sup>o</sup> y 12<sup>o</sup>); en el sistema iniciador de polimerización se usaron hidroperóxido butil 1,1, 3,3-tetrametil o persulfato de potasio (iniciador redox) en lugar de hidroperóxido butil terciario y también se obtuvieron resultados satisfactorios (ejemplos 13<sup>o</sup> a 15<sup>o</sup>).

#### EJEMPLOS 16<sup>o</sup> a 19<sup>o</sup>

- Una serie de ejemplos fueron realizados para preparar una serie de copolimeros usando el procedimiento general y aparatos descritos en el Ejemplo 1<sup>o</sup>. Acetato vinil (95,1%) fué copolimerizado con decanoato vinil comercial (4,9%) y con tiempos con promedio de permanencia para la copolimerización de 8,23 a 3,80 minutos y se obtuvieron resultados satisfactorios y emulsión de productos copolimero (ejemplos 16<sup>o</sup> y 17<sup>o</sup>); fueron copolimerizados acetato vinil y cloruro vinil en relación de peso de 5:1 a la presión atmosférica para formar una emulsión estable de acetato - cloruro vinil como copolimero que fué completamente soluble en metanol (ejemplo 18<sup>o</sup>); una mezcla de acetato vinil, cloruro vinil, ácido acrílico, y acrilamida en las relaciones 100:10;7:1, 22:0.64, fué copolimerizada para formar una emulsión estable interpolimera en la que los cuatro monomeros estaban sustancial y completamente convertidos a interpolimero, habiendo 0.32% de monomero residual en el producto (ejemplo 19<sup>o</sup>).

25.

#### EJEMPLO 20<sup>o</sup>

Este ejemplo ilustra una realización de la invención en la cual se usa un proceso continuo de polimerización para preparar una emulsión copolimera. El procedimiento fué realizado en un



- aparato de polimerización en continuidad que incluye una bomba de circulación de tipo centrífuga dispuesta para circular mezcla polimerizante a través de un circuito de rizo sustancialmente cerrado en relación de cambio de calor indirecto con un adecuado medio refrigerador. La bomba fué impulsada a 1755 rpm y fué calculada para entregar 92,5 galones imperiales de agua por minuto a una presión de descarga de 20 libras por pulgada cuadrada (419 litros/minuto a 1,4 kg/cm<sup>2</sup> de presión). El circuito de rizo consistía esencialmente en 40 piés (12,2 metros) de dos pulgadas (5 cm.) de diámetro nominal de cañería de acero inoxidable, en serpentín para conveniencia e inmersión bajo un rciador de agua que era variado para regular la remperatura de la cañería rizada. Fueron alimentados ingredientes a la emulsión polimero en continuidad y a velocidades uniformes a la entrada de la bomba de circulación con la mezcla polimerizante a través del rizo la cual retornaba la mayor parte de la mezcla a la entrada de la bomba; una pequeña proporción del flujo en el rizo fué continuamente retirada desde el mismo en un punto cerca del retorno a la entrada de la bomba, eatando la mezcla polimerizante en el rizo cerca de la entrada de la bomba casi completamente polimerizada. La velocidad en peso de la retirada continúa desde el rizo fué igual a la velocidad en peso de la alimentación continúa de ingredientes, manteniendo así un volumen constante de mezcla polimerizante circulando en el rizo. Las velocidades relativas de flujo de mezcla polimerizante en el rizo y de retirada continúa fueron estimadas a grosso modo ser consideradas en la relación de alrededor de 50:1 a alrededor de 100:1. El volumen de mezcla polimerizante en la bomba y rizo en cualquier instante durante la polimerización fyé de alrededor de 5,5 galones imperiales (25 litros), y la velocidad total de alimentación de ingredientes
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



era de 26 galones imperiales (118 litros) por hora, así el tiempo de retención o promedio de tiempo de permanencia de la mezcla reactante en el aparato de polimerización fué de alrededor de 12,7 minutos. Dos soluciones alimentadoras fueron preparadas como sigue:

5. (1) acrilamida fué disuelta en una mezcla de metanol y acetato vinil, junto con una pequeña proporción de hidróperóxido butil terciario (70% de ingrediente activo) para dar una solución monomera de 87.76% de acetato vinil, 4.71% de metanol, 7.12% de acrilamida y 0.41% de hidróperóxido butil terciario: (2) bisulfito de sodio y fosfato hidrógeno de sodio fueron disueltos en agua para dar una solución amortiguadora acuosa de 0.54%  $\text{NaHSO}_3$ , 0.54% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y 98.92% de agua. El aparato de polimerización fué inicialmente llenado con agua, se puso en marcha la bomba de circulación para circular la emulsión a través del rizo, entonces se alimentó a velocidad uniforme del monomero y soluciones amortiguadoras acuosas a 15 y 11 galones imperiales por hora (68.2 y 50 litros por hora) respectivamente a la entrada de la bomba de circulación usando dos bombas, que se pusieron en marcha, medidoras para alimentar estas soluciones a la bomba de circulación. Cuando empezó la alimentación de monomero y soluciones amortiguadoras la temperatura de la emulsión circulante en el rizo empezó a subir desde la temperatura ambiente del local y se le permitió llegar a 40° C. cuyo valor fué mantenido por regulación de la rociada de agua de enfriamiento en el rizo. La emulsión retirada del producto desde el rizo fué acumulada en una vasija de almacenaje y se tomaron periódicamente muestras de la emulsión procedente del rizo para determinar propiedades de la emulsión. Bajo condiciones de firmeza de estado de la alimentación reactante, polimerización y producto retirado fueron rápidamente, muy
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- rápídamente, llevadas a cabo tales operaciones, encontrándose ser la emulsión producida una emulsión copolimera estable conteniendo 54.8% de total de sólidos en peso de la emulsión; tenía un pH de 5,6, una viscosidad de 3,7 poises a 20° C., y un
5. contenido residual de monomero acetato vinil, inmediatamente después de ser retirado del rizo, ligeramente menor de 0,3% en peso de la emulsión, El contenido de acetato vinil residual de la emulsión decreció o se mantuvo un día a 0.14%, indicando que continuaba la polimerización a lo menos en alguna extensión después
10. de la retirada de la emulsión desde el rizo. El copolimero en la emulsión se encontró ser un impensado copolimero acetato-agua vinil, completamente soluble en una mezcla de 3:1 w/w acetona-agua, y que contenía 7.5% de acrilamida en peso del copolimero.

EJEMPLO 21º

15. Este ejemplo ilustra una realización de la invención en la que la polimerización continúa de cloruro de vinil fué realizada en medio no acuoso en el cual es insoluble el cloruro de vinil. El aparato reactor de polimerización comprendía una tubería de presión de acero inoxidable de 14,5 piés (4,4 metros) de largo
20. y media pulgada (1 cm.) de diámetro exterior, encerrada a través de seis piés (2 metros) de su longitud en tubería de cambio de calor a cuyo través podía circular agua de calefacción o de refrigeración; la tubería estaba conectada para formar un rizo entre la salida y la entrada de una bomba impulsora de circulación
25. de desplazamiento positivo de flujo en continuidad tipo "Moyno" (marca) a una velocidad de alrededor de 900 rpm. El volumen de la carga contenida en la bomba y tubería reactiva era de 2000 ml. La capacidad de bombeo de la bomba de circulación de desplazamiento positivo bajo las condiciones del ejemplo era de alrede-



- dor de 4,4 galones imperiales por minuto (20 litros/minuto). Así la carga en el reactor venia a ser circulada una vez a través de la bomba y reactor alargado cada 6 segundos. La bomba y tubería estaban conectadas por líneas de pequeña presión a tres
5. entradas de alimentación, y a través de una línea de derrame de líquido a una válvula de alivio de presión y un par vasijas de acumulador de presión alternada dispuestas en paralelo. La bomba y el reactor se llenaron inicialmente con una carga de 700 ml de benceno, 700 ml de metanol y 600 ml de cloruro de vinil bajo presión, y se puso en marcha la circulación de la carga a través del reactor bajo presión. La temperatura de la carga fué traída a 55° C. y se empezó lentamente la adición en continuidad a la carga de las tres corrientes de alimentación bajo presión. La primera corriente fué de metanol y se alimentó a la carga en circulación a la entrada de la bomba de circulación a una velocidad de 5 ml/minuto; la segunda corriente fué de benceno enfriado a 10° C. y conteniendo como iniciador de polimerización peróxido sulfonil ciclohexil acetil (ACSP) disuelto en el benceno, y fué alimentado a la carga en circulación también en la entrada de la bomba de circulación a una velocidad de 5 ml/minuto, siendo la proporción de iniciador 0,3% en peso de la tercera corriente que fué cloruro vinil líquido alimentado a la carga circulante en la salida de la bomba de circulación a una velocidad de 5 ml/minuto. La temperatura de la carga circulante se mantuvo a un grado de 55-60° C., y la carga líquida derramada a través de la línea de derrame de líquido fué acumulada en los acumuladores conforme las corrientes de líquido fueron alimentadas a la carga. El bombeo uniforme de las soluciones de alimentación y de la carga circulante fué
10. mantenido durante un período de unas dos horas y media mientras
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- la carga derramada desde el derrame de líquido era colectada en los acumuladores a presión para subsiguiente recuperación del polímero en ella. Durante las últimas dos horas del precipitado período tuvo lugar la polimerización de parte del cloruro vinil en el reactor bajo condiciones de equilibrio aproximadamente y el polímero formado precipitado como un polvo fino insoluble en la carga en circulación y acumulado como una suspensión de sólidos que se posaba rápidamente en el medio de polimerización líquido que derramaba en los acumuladores.
5. La suspensión acumulada de polímero en medio polimerizante fué desecada periódicamente desde un acumulador aislado a través de una válvula de descarga a un contenedor a presión atmosférica. El cloruro de vinil no polimerizado en el líquido se volatiliza rápidamente a la presión atmosférica ejerciendo un
10. efecto refrigerador en la suspensión. Al final de recorrido la suspensión acumulada fué filtrada para separar el cloruro polivinil sólido desde el medio líquido. El recuperado cloruro polivinil sólido pesaba 70 gramos y era completamente soluble en tetrahidro-furano en el cual fué disuelto y desde el cual
15. fué reprecipitado por dilución en metanol. El polímero reprecipitado tenía una viscosidad intrínseca de 0,35 dl/gm indicando que tenía o era una resina de cloruro polivinil de bajo peso molecular del tipo adecuado para uso en la preparación de revestimientos de cloruro polivinil y como un impacto modificador en extrusiones de cloruro polivinil.
- 20.
- 25.

#### EJEMPLO 22º

Este ejemplo fué realizado en el mismo aparato descrito en ejemplo 21º. En el presente ejemplo cloruro vinil fué polime-



- rizado a cloruro polivinil en una polimerización en masa, siendo el polimero formado insoluble en cloruro vinil líquido monomérico y por lo tanto precipitando como un fino sólido en suspensión en el medio cloruro vinil líquido. Inicialmente la bomba de circulación y el tubo reactor alargado fueron llenados con una carga de 2000 ml de cloruro vinil monomérico y circulada la carga mientras su temperatura era subida a 55° C. Cuando la carga alcanzó esta temperatura se alimentó en continuidad a la entrada de la bomba de circulación cloruro vinil líquido conteniendo 12 gm de ACSP como iniciador de polimerización disuelto en 480 gm de cloruro vinil, llevándose esta alimentación desde su comienzo a una velocidad uniforme de 2 ml por minuto; antes de ser bombeada a la carga circulante la solución alimentada fué mantenida a 10° C. para evitar polimerización prematura.
5. Bajo el efecto de la temperatura en la carga circulante (que fué mantenida en el orden de 55-60° C.) en la presencia del iniciador, algo del cloruro vinil polimerizó para formar una suspensión de cloruro polivinil sólido en cloruro vinil líquido cuya suspensión derramó continuamente en los acumuladores a presión conforme alimentación fresca era bombeada al reactor.
10. Después de 55 minutos de alimentación de monomero conteniendo iniciador una válvula de escape en la bomba de circulación forzó a cesar al aparato; se recuperó la suspensión de polimero cloruro vinil sólido en monomero cloruro vinil, acumulada durante la operación, desde el aparato y el monomero fué evaporado desde el polimero. El rendimiento de cloruro polivinil fué de 10 gramos y el polimero tenia una viscosidad intrínseca de 0.70 dl/gm indicando que era una resina de cloruro polivinil de bajo peso molecular adecuada para uso en moldes para fundición y extrusiones de monofilamento rígido.
15. 20. 25. 30.



Los dos ejemplos últimamente descritos han ilustrado que la polimerización continua de monomero vinil polimerizable, de acuerdo con el proceso de la invención puede ser ampliamente llevado a cabo en cualquier medio líquido en el cual el polimero resultante es insoluble, incluyendo medio acuoso en el cual la mayor parte de los monomeros vinil son generalmente inmiscibles, y medio líquido orgánico en el cual monomeros vinil son generalmente miscibles; también es adecuado como medio líquido de polimerización el propio monomero vinil cuando su polimero es insoluble en el monomero.

Aunque todos los ejemplos precedentes han ilustrado la polimerización y copolimerización de un limitado número de monomeros vinil se entenderá que el procedimiento de la invención es adecuado para polimerizaciones y copolimerizaciones vinil en general, incluyendo por ejemplo polimerización de ésteres acrílico y metacrílico (tales como acrilato etil, acrilato butil, acrilato glicidil, metacrilato metil), polimerización de compuestos aromáticos vinil (tales como copolimerización de estireno y estireno-butadieno), polimerización de compuestos vinilideno (tales como cloruro vinilideno), y polimerización de cianuro vinil (acrilonitrilo).

Otras numerosas variaciones y modificaciones de los expedientes específicos descritos pueden ser hechas sin salirse del alcance de la presente invención, cuyos fines se definen en las reivindicaciones siguientes.



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente canadiense Serial nº 009.241, depositada el día 5 de Enero de 1968, y que se declaran como nuevas y de propia invención

5. las reivindicaciones siguientes:

10. 1.- Un procedimiento para la polimerización en continuidad de monómero vinil polimerizable en medio líquido, en cuyo medio líquido el polímero resultante es insoluble, c a r a c t e r i - z a d o por comprender, la circulación repetida y continuamente de una carga de un monómero vinil a polimerizar en un medio líquido en el cual el polímero resultante es insoluble, a través de una bomba impulsora de circulación y de un reactor alargado;
15. b) adicionar en continuidad a la precitada carga y como ingrediente de la misma, i) monómero vinil en la fase líquida, ii) medio líquido en el cual el monómero vinil ha de ser polimerizado, iii)
20. un sistema iniciador de polimerización el cual, a la temperatura en el reactor y dentro del tiempo requerido para la carga que circula una vez a través del reactor, descompone sustancial y cuantitativamente y forma a lo menos una cantidad inicial de polimerización de radicales libres; c) se mantiene la carga en circulación a un grado de temperatura adecuada de polimerización;
25. d) se retira en continuidad parte de la carga circulante desde el reactor en una proporción igual a la proporción de adición de ingredientes, siendo la velocidad de circulación de la carga y la de adición del monómero a ser polimerizado y el medio líquido, proporcionalmente adecuados para llevar a cabo un grado deseado de conversión del monómero a polímero.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual el medio líquido es un medio acuoso, la velocidad de circulación





el monómero vinil comprende acetato vinil.

10.- Un procedimiento, según la reivindicación 9, en el cual el monómero vinil incluye adicionalmente copolimerizables monómeros vinil con acetato vinil.

5. 11.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual el monómero vinil comprende cloruro vinil.

12.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual la polimerización es llevada a cabo bajo presión mayor que la atmosférica.

10. 13.- Un procedimiento para la polimerización en continuidad de monómero vinil polimerizable en medio líquido.

Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 4 de Enero de 1969.

SHAWINIGAN CHEMICALS LIMITED.

p. a.

JUAN E. IGERN  
P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ