

386743

P.- 46.637

Monsanto
Case -08-12-0154

386743

22 DIC. 197



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C08</u>
SUBCLAS <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION"

(Clase Internacional C08f)

**POOR
QUALITY**



22 DIC.

Se han desarrollado numerosas técnicas para efectuar la polimerización intermitente de monómeros de vinilideno en suspensión acuosa. Es generalmente muy ventajoso realizar reacciones de este tipo a un grado de conversión relativamente elevado en un período tan corto como sea posible, no sólo debido a que los niveles de productividad y los márgenes de beneficios se mejoran de tal manera, - sino también debido a que la calidad del producto pueda a menudo ser mejorada como un resultado de tales prácticas.

5 Aunque la industria pretende continuamente disminuir a un mínimo el tiempo de recarga del reactor y el ciclo de reacción que se requieren, los intentos anteriores han sido - satisfechos con éxito solamente limitado; como un resultado de lo anterior, por ejemplo, la polimerización en suspensión de monómero de halogenuro de vinilo requiere a menudo un tiempo de ciclo de por lo menos aproximadamente -

10 6 horas y frecuentemente período considerablemente en exceso respecto al mismo, dependiendo en grado significativo del iniciador utilizado, del nivel final de conversión que va a obtenerse, y del peso molecular y la calidad del producto deseado.

Se ha desarrollado un número de iniciadores de polimerización altamente activos o "rápidos" que permiten que los ciclos de reacción se completen en períodos significativamente reducidos; sin embargo, su empleo acarrea serios problemas prácticos, entre los cuales es notable el de proveer el grado de transmisión de calor y control de temperatura necesarios para suministrar condiciones de operación seguras y para producir productos de alta calidad que tienen las características deseadas. Un resultado de

15

20

25

30

386743



22 DIC 1970

la necesidad de una capacidad de transmisión de calor incrementada es a menudo una limitación sobre el grado en el cual puede ser utilizado el volumen del reactor, ya que las superficies de transmisión de calor y el equipo auxiliar puede no ser adecuado para controlar la reacción con los iniciadores rápidos cuando el recipiente se llena a su capacidad. Así, existe la necesidad de un procedimiento que no sólo requiere tiempos de ciclo más cortos, sino que permite también la utilización más completa de la capacidad del equipo sin requerir medios complicados y costosos para aumentar la capacidad de transmisión de calor.

Consecuentemente, es un objeto de la presente invención proveer un procedimiento intermitente para polimerizar formulaciones monoméricas de vinilideno en suspensión acuosa, en donde el tiempo requerido para completar el ciclo de polimerización a un nivel alto deseado de conversión de monómero, se disminuye a un mínimo sin daño substancial de la calidad del producto.

Es también un objeto proveer un procedimiento tal que puedan ser utilizados iniciadores de polimerización altamente activos con toda ventaja con un mínimo de problemas concomitantes.

Es otro objeto proveer un procedimiento tal que emplee iniciadores rápidos, que pueda efectuarse conveniente y económicamente, y en el cual pueda emplearse el equipo existente más efectivamente y con una cantidad mínima de modificación al mismo.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha encontrado ahora que los objetos anterior-

386743



res y objetos relacionados pueden lograrse fácilmente en un procedimiento de polimerización en suspensión, intermitente, en el cual una mezcla inicial que comprende agua, monómero de vinilideno polimerizable y un iniciador de polimerización rápido, se agita y se mantiene a una temperatura de reacción para efectuar la conversión a polímero -

5 de por lo menos aproximadamente 85% en peso de monómero - durante un ciclo de reacción. El agua y el monómero están presentes en la mezcla inicial en una relación en peso de

10 no más de aproximadamente 1.3:1 y el iniciador tiene una vida media en dicloroetano de no más de aproximadamente - 2.5 horas, a la temperatura de reacción. La mezcla se somete a condiciones de polimerización adecuadas para producir una rapidez de conversión por hora de aproximadamente

15 26 a 35%, con base en la carga inicial de monómero, por lo menos en el punto en el que aproximadamente el 25% del monómero ha sido convertido a polímero. Posteriormente, - la velocidad de conversión por hora se mantiene en un nivel que no excede de aproximadamente 35% hasta el punto de

20 finalización del ciclo de reacción, y se mantiene substancialmente constante aproximadamente al nivel de velocidad por hora de 26 a 35% hasta que por lo menos aproximadamente el 60% del monómero ha sido convertido a polímero. Esto se logra por (a) control de la eliminación de calor de

25 la mezcla en polimerización y (b) introducción de cantidades adicionales de agua e iniciador sobre una base de incrementos. La adición del iniciador se completa por lo menos en el punto en el cual ha ocurrido la conversión de -

30 aproximadamente 75% del monómero, y la adición de agua provee una relación de agua a monómero más polímero de por lo

22 DIC



menos aproximadamente 1.4:1 a una conversión de aproximadamente 60 a 75% de monómero a polímero.

En las modalidades preferidas de la invención, la introducción de iniciador y agua en incrementos se inicia antes del punto en el cual el 25% del monómero se convierte a polímero, y el ciclo de reacción abarca un período de no más de aproximadamente 4.5 horas. Muy deseablemente, la conversión total de monómero a polímero durante el ciclo excede de aproximadamente 90%, la rapidez de conversión por hora es por lo menos de aproximadamente 28%, y el ciclo de reacción abarca un período de no más de aproximadamente 4 horas. Es particularmente benéfico controlar el procedimiento de manera que durante la porción del ciclo en la cual la rapidez de conversión se mantiene substancialmente constante al nivel de rapidez o velocidad por hora designado, la velocidad de conversión se desvía en no más de aproximadamente 3% por hora de su valor promedio que ocurre durante esa porción del ciclo; preferiblemente, dicha desviación es de menos de 2%. El iniciador se añade ventajosamente a la mezcla inicial de manera substancialmente continua y a una rapidez decreciente, y las adiciones de agua a la mezcla parcialmente polimerizada se realizan preferiblemente a una rapidez que se aproxima a la velocidad de encogimiento volumétrico en la misma. Muy deseablemente, el agua se añade también de manera substancialmente continua, y la temperatura de reacción es de aproximadamente 45° a 75°C.

El iniciador empleado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de peróxidos alquílicos y per sulfonatos acetílicos, y puede ser deseablemente peroxipi-

386743



5 valato de t-butilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, ciclohexanpersulfonato de acetilo y sec-heptilpersulfonato de acetilo. El iniciador empleado tiene deseablemente una vida media de aproximadamente 2 horas o menos (bajo las mismas condiciones previamente especificadas) y muy deseablemente la vida media es de menos de 1.5 horas; los persulfonatos previamente mencionados son especialmente adecuados.

10 DESCRIPCION DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

El ciclo de reacción

15 En un ciclo de polimerización típico, se cargan inicialmente en el recipiente de reacción, agua, agentes de suspensión y otros aditivos, seguida la adición por calentamiento de los contenidos si es necesario, a una temperatura algo mayor que la temperatura de reacción deseada y evacuación y purga del recipiente. Posteriormente, el monómero o la formulación monomérica polimerizable, (que puede contener un polímero similar al hule preformado, para injertar), se mezcla con el agua y otros componentes. Debido a que el monómero está normalmente a una temperatura relativamente baja, tiende a disminuir la temperatura de la mezcla y de tal manera a llevarla aproximadamente a la temperatura de reacción deseada. Después de que se carga todo el monómero se comienza la introducción del iniciador, después de lo cual comienza la polimerización. La mezcla de reacción se agita continuamente para asegurar homogeneidad y para ayudar a la transmisión de calor para mantener la temperatura y la velocidad de reacción dentro de las escalas de valores deseadas. Sin embar-

20

25

30



5 go, es importante que la intensidad de agitación no sea tan alta que dé como resultado un producto que contenga partículas de polímero indebidamente pequeñas, y los resultados deseados pueden lograrse usualmente optimizando la intensidad de la agitación y la concentración y tipo del agente de suspensión. Un valor de Intensidad de Agitación de aproximadamente 15 a 17 será usualmente apropiado en el procedimiento presente, la Intensidad de Agitación siendo una expresión empírica desarrollada por la Pfaudler Company, una división de Pfaudler-Permutit, Inc. de Rochester, New York, y descrita en Pfaudler Reprint - 10 No. 508, de fecha de 1953 e intitulada "Desarrollo de Agitación de Pfaudler" ("Development of Pfaudler Agitation") por O.W. Green.

15 En un caso típico, se emplea enfriamiento a chaqueta hasta que se ha alcanzado su capacidad para mantener la velocidad de reacción deseada, después de lo cual se aplica enfriamiento al condensador de reflujo dejando pasar vapores de agua y monómeros dentro de un condensador 20 en donde se condensan por medio de la extracción del calor de los mismos y después se regresan a la masa en polimerización. Durante el curso de la reacción, se agregan cantidades adicionales de agua e iniciador a la mezcla de reacción, y después de que se ha convertido aproximadamente 60 25 a 75% del monómero, ocurre el "impulso térmico". Este es el punto en el cual se acelera significativamente la velocidad de reacción, la presión disminuye y tiende a ocurrir una elevación de temperatura, (en el procedimiento presente la elevación de temperatura a la iniciación del 30 calentamiento es preferiblemente controlada para limitar-

22 DIC



la a aproximadamente 3°C o menos). Posteriormente, la reacción se lleva a su completamiento substancial, por lo cual se quiere dar a entender que se convierte por lo menos - 85%, y preferiblemente por lo menos 90% del monómero a polímero.

5

10

15

20

25

30

Según se apreciará, el procedimiento será efectuado idealmente a la velocidad máxima que es consistente con las capacidades de separación de calor del sistema y, en cualquier caso, durante una porción intermedia de la reacción, la velocidad de polimerización no debe caer por debajo de aproximadamente 26% por hora, con base en la carga inicial de monómero. Será aparente que mientras mayor sea la velocidad que pueda mantenerse más corto será el ciclo de reacción, y así mayores serán los beneficios que van a derivarse de la invención. Sin embargo, una velocidad de reacción demasiado elevada tenderá a hacer muy difícil el control y también tenderá a reducir la conversión total que se logra cuando la reacción se completa substancialmente; consecuentemente, una velocidad de reacción de aproximadamente 35% por hora se considera que es un límite superior práctico, que no es excedido al punto de completamiento de la reacción. Se apreciará que el tiempo requerido para el ciclo dependerá de la velocidad de reacción que, a su vez, será determinada por el iniciador utilizado, la formulación monomérica, las condiciones de reacción, la configuración del reactor, etc. Aunque en las modalidades preferidas los tiempos de ciclo se mantienen por debajo de aproximadamente 4.5, y muy deseablemente 4 horas, debe comprenderse que el valor primario de la presente invención reside en su capacidad de reducir significativa-

386743



22 DIC 1970

mente el tiempo necesario para lograr un nivel de completamiento deseado, y que por lo tanto no es apropiado asignar un tiempo máximo para el procedimiento ampliamente descrito.

5 Según se emplean en la presente los términos "ciclo" y "tiempo de reacción" son sinónimos y definen aquel período entre el punto en el cual comienza la reacción por adición de iniciador y el punto en el cual se complete sustancialmente la conversión. El tiempo de "recarga" define el período total requerido para cada carga de polimerización, e incluye el tiempo necesario para cargar el agua, 10 el monómero, etc. para calentar la masa y forzar el vacío, y el período utilizado para efectuar la recuperación del producto del recipiente de reacción. Típicamente, el tiempo de recarga para las reacciones descritas en la presente 15 es de aproximadamente 5 ó 6 horas, pero éste dependerá en cierto modo del equipo auxiliar disponible, tal como aquel para efectuar la carga de los componentes y para efectuar la recuperación del producto.

20 Es de importancia primaria para la operación exitosa del procedimiento descrito, el control apropiado de la relación de agua a monómero (A:M), el cual término se utiliza en la presente para incluir relaciones de agua a monómero más polímero, en etapas durante la reacción en 25 las que está presente algo de polímero. Aunque la relación inicial de agua a monómero no parece ser tan significativa como la relación en peso de agua a monómero final, es importante que no exceda de aproximadamente 1.3:1. Es deseable disminuir a una mínimo la relación de agua a monómero a la iniciación, ya que esto permite una utilización má 30

386743

22 DIC 1970



xima del volumen disponible del reactor para los monómeros, pero la cantidad de agua debe ser en todo momento suficiente para proveer una viscosidad aceptable en la mezcla de reacción y para permitir la transmisión de calor adecuada.

5 En algunos casos, la relación inicial de agua a monómero puede ser tan baja como 0.7:1, pero normalmente será de aproximadamente 0.9 a 1.2:1.

10 Un aspecto muy significativo de la invención es la adición de agua en incrementos durante la reacción, a una velocidad suficiente para mantener la transmisión de calor adecuada y la viscosidad adecuada para lograr una relación en peso final de agua a monómero de por lo menos aproximadamente 1.4:1 preferiblemente de por lo menos 1.45:1 y usualmente no mayor que aproximadamente 1.65:1. La relación final de agua a monómero denota la relación que existe cuando la reacción se completa en un 60 a 75% en términos de conversión de monómero, y no necesariamente la relación que existe cuando la reacción se completa substancialmente, es decir, cuando se convierte por lo menos aproximadamente en un 85%. Puede ser deseable introducir cantidades adicionales de agua después de que se ha alcanzado la relación "final" de A:M a una conversión de 60 a 75%, pero esto no es esencial para la operación efectiva de la invención. La terminación del flujo de agua aproximadamente en ese punto tiene la ventaja de proveer un volumen disponible en el reactor, dentro del cual puede cargarse una cantidad relativamente grande de agua "matar" una reacción de fuga, si es necesario, o simplemente para obtener control adicional de la reacción. El límite superior de la relación es un valor práctico basado en gran medida en los

16.12.70

386743

22 DIC. 1970



factores económicos, ya que demasiada agua restringe la -
cantidad de polímero por carga que puede producirse.

5 La operación más eficiente en términos de utili-
zación máxima del volumen del reactor puede lograrse empe-
zando con una relación de agua a monómero relativamente -
baja y añadiendo agua a la velocidad de encogimiento volu-
métrico en la masa de reacción; dicho encogimiento ocurre
10 como una consecuencia natural de la reacción de polimeriza-
ción ya que el polímero es más denso que el monómero y por
lo tanto ocupa menos volumen. Operando de esta manera el
reactor puede llenarse casi completamente a la iniciación,
agregándose cantidades adicionales de agua durante el cur-
so del ciclo, para mantener así condiciones de reacción -
adecuadas y hacer uso aún más eficiente del volumen del -
15 reactor para la producción de polímero. La disminución a
un mínimo de la cantidad de agua añadida tiene un efecto
benéfico adicional en términos de obtención, de utiliza-
ción óptima del iniciador, ya que los efectos cinéticos -
tienden generalmente a hacer que la reacción prosiga a ma-
20 yores velocidades cuando la mezcla es más viscosa.

La temperatura a la cual se efectúa la reacción
depende de un número de factores, incluyendo los monómeros
polimerizables involucrados, el iniciador particular em-
pleado, el peso molecular deseado del polímero producido,
25 etc. Por ejemplo, con las formulaciones de halogenuro de
vinilo la temperatura de reacción caerá normalmente entre
aproximadamente 45 y 75°C y preferiblemente entre aproxi-
madamente 50 y 70°C. La operación a temperaturas relativa-
mente elevadas permite que se empleen los catalizadores -
30 menos activos e incrementa efectivamente la capacidad de

386743

22 DIC 1970



transmisión de calor del sistema, ya que existirán mayores
diferenciales de temperatura. Por otra parte, ya que los
pesos moleculares de ciertos monómeros (particularmente
los halogenuros de vinilo) son particularmente sensibles
5 a la temperatura, puede a menudo ser desventajoso realizar
la operación a alta temperatura ya que ésta tiende a produ-
cir productos de bajo peso molecular que son a menudo me-
nos deseables que aquellos de pesos moleculares mayores.
A una temperatura demasiado baja, las velocidades de reac-
10 ción y de transmisión de calor tienden a hacerse imprácti-
cas.

Con respecto a la forma en la cual se carga el
catalizador, debe apreciarse que el término "en incremen-
tos" según se emplea en la presente, se destina a incluir
15 adiciones substancialmente continuas de material; esto es
también cierto con respecto a la introducción de agua. -
Aunque en el caso ideal el catalizador se agrega continua-
mente para proveer una reacción muy uniforme, prácticamen-
te es difícil de diseñar equipo para introducir el catali-
20 zador en cantidades cuidadosamente controladas en una for-
ma continua, ya que en muchos casos el catalizador será -
añadido en cargas discretas, aunque con alguna perturba-
ción ligera de la continuidad del perfil de reacción. Ge-
neralmente, se introducirá inicialmente una carga relati-
25 vamente grande de catalizadores, seguida por un número de
cargas progresivamente menores, las cantidades de las cua-
les debe controlarse cuidadosamente para mantener la ve-
locidad de reacción deseada. Las cargas subsecuentes de
iniciador se hacen muy deseablemente después del punto en
30 el cual se ha alcanzado la velocidad de conversión subs-

386743

2201



5 tancialmente constante, deseada; puede también introducirse más iniciador (y normalmente se introducirá) antes de ese punto. En cualquier caso, es muy importante que la adición de iniciador se complete por lo menos por el punto en el que se ha convertido aproximadamente el 75% del monómero, de manera que no se agreguen cantidades adicionales de iniciador durante la porción de terminación del ciclo.

LOS INICIADORES DE POLIMERIZACION

10 Según se ha indicado, la presente invención acarrea el empleo de iniciadores particularmente activos o rápidos que reducen significativamente el costo del procedimiento haciendo el uso más eficiente de las facilidades disponibles. El iniciador puede añadirse como un compuesto preformado, o puede generarse in situ mediante la reacción de componentes adecuados. La terminología "introducción del iniciador" se pretende que abarque la adición del compuesto preformado o de uno o más reactivos para generar el iniciador. Los iniciadores adecuados incluyen cualquier
15 iniciador por radicales libres que tenga una vida media de menos de aproximadamente 2.5 horas, y preferiblemente de menos de aproximadamente 3 horas, a la temperatura de reacción según se determina por la velocidad de descomposición de una solución de 0.025 moles por litro del mismo
20 en 1,2-dicloroetano.

25 Son iniciadores particularmente efectivos los persulfonatos acetílicos del tipo descrito por Beer y otros en la patente de los Estados Unidos No. 3.340.243 tales como persulfonato de acetilciclohexano y sec-heptil
30 persulfonato acetílico. Una segunda clase de iniciadores

386743



que se emplea deseablemente en la presente consiste de pe-
róxidos mono y dialquílicos substituidos, ilustrados res-
pectivamente por peroxipivalato de ter-butilo y peroxidi-
carbonato de diisopropilo. Los compuestos axoicos simétricos
5 tales como azobis-isobutironitrilo pueden también uti-
lizarse en la presente, así como otros compuestos que son
adecuados para el sistema monomérico y satisfacen el re-
querimiento de vida media especificado.

Es posible emplear una combinación de iniciado-
res en donde uno o más de los iniciadores rápidos según
10 se define en la presente, se utilice junto con un catali-
zador o iniciador relativamente lento que tenga una vida
media mayor que el máximo especificado. Aunque la carga
total de dicho iniciador lento usualmente será introduci-
da a la iniciación del ciclo, puede añadirse después de
15 la misma, y el uso de dicha combinación puede mejorar el
control de reacción así como mantener una reacción catali-
zada prácticamente al final del ciclo con poco o ningún
residuo indeseable permaneciendo en la masa de reacción
posteriormente. Sin embargo, la optimización de la velo-
20 cidad de reacción y de la utilización de iniciador reque-
rirán usualmente que se empleen sólo iniciadores rápidos,
ya que una de las ventajas significativas del procedimien-
to presente es que se requieren sólo cantidades muy peque-
ñas de los mismos.
25

Las cantidades molares del iniciador que varían
de aproximadamente 0.001 a 0.1%, con base en las moles de
los monómeros polimerizables presentes, son adecuadas y
preferiblemente la cantidad del mismo será alrededor de
30 0.01 a 0.03%. Muy deseablemente, la cantidad de iniciador

386743

22 DIC. 19



utilizada será de aproximadamente 0.015 a 0.024% de las moles de los monómeros polimerizables, ya que este nivel de concentración asegura buen control de la reacción y - provee una utilización muy eficiente del iniciador.

5

La Formulación de Monómero de Vinilideno

10

15

20

25

30

Aunque el procedimiento puede emplearse para po- limerizar cualquiera de los tipos de monómeros vinildéni- cos o combinaciones de los mismos para los cuales son gene- ralmente adecuados los procedimientos en suspensión, los halogenuros vinílicos están particularmente adaptados a la polimerización en suspensión y se consideran los monómeros con los cuales se emplea más ventajosamente el procedimien- to de la presente. Tanto el cloruro de vinilo como el fluo- ruro de vinilo pueden emplearse como el monómero vinilidé- nico, pero el compuesto preferido es cloruro de vinilo y éste proveerá frecuentemente la cantidad total de monóme- ro polimerizable. Sin embargo, pueden copolimerizarse con el mismo otros monómeros etilénicamente insaturados; la - cantidad del mismo no debe exceder de aproximadamente 25% en peso de la formulación monomérica, y preferiblemente - será menor que aproximadamente 15% en peso de la misma. Son ejemplos de tales monómeros copolimerizables, etilé- nicamente insaturados, los ésteres vinílicos de ácidos - orgánicos tales como acetato de vinilo; halogenuros de - vinilideno tales como cloruro de vinilideno; nitrilos in- saturados tales como acrilonitrilo; ésteres (alc)acrilato tales como metacrilato de metilo; maleatos; fumaratos; y similares.

Los hidrocarburos aromáticos de monovinilideno son también fácilmente polimerizables por el procedimien-

386743



to de la presente, y tales monómeros pueden ser homopolimerizados o interpolimerizados entre sí o con monómeros de otros tipos. Por ejemplo, el estireno puede interpolimerizarse con alquilestirenos substituidos en el anillo, halogenoestirenos substituidos en el anillo, estirenos substituidos con alquilo en el anillo y con halógeno en el anillo, vinilnafataleno, vinilantraceno, etc. En los monómeros substituidos con alquilo, los substituyentes alquilo tienen generalmente de 1 a 4 átomos de carbono y pueden comprender grupos isopropilo o isobutilo.

Son ilustraciones de otros monómeros de vinilideno que pueden emplearse como los monómeros básicos en este procedimiento o interpolimerizarse con hidrocarburos aromáticos de monovinilideno, los nitrilos etilénicamente insaturados (particularmente acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ácidos monobásicos alfa- o beta-insaturados y derivados de los mismos (tales como ácidos y ésteres acrílicos y metacrílicos), ésteres vinílicos (tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo), maleatos y fumaratos dialquílicos, etc. Según se sabe en la tecnología, las cantidades de estos comonómeros incluidos adecuadamente en un interpolímero variarán, y deberá entenderse que queda dentro del alcance de la presente invención homopolimerizar muchos de los monómeros anteriores o interpolimerizar en combinaciones numerosas de los mismos.

Además, puede desearse incluir en la formulación monomérica hasta aproximadamente 15% en peso de la misma, de un polímero similar al hule, preformado, sobre el cual puede injertarse por lo menos una porción de los monómeros polimerizables, y preferiblemente la cantidad de polímero

386743



similar al hule no excederá de 10% del peso de la formula-
ción monomérica. Los polímeros similares al hule utiliza-
dos convencionalmente para este propósito incluyen compues-
tos olefínicos tales como polietileno, polietileno clora-
do, polietileno clorosulfonado, copolímeros de etileno/-
5 acrilato, copolímeros de etileno/propileno, terpolímeros
de etileno/propileno/dieno, copolímeros de etileno/aceta-
to de vinilo, hules naturales, hules de poliisopreno, hu-
les de acrilato, etc., y mezclas de los mismos. Los hules
10 insaturados tales como los dienos pueden ser menos desea-
bles con ciertos monómeros (tales como los halogenuros vi-
nólicos) debido al efecto adverso que tienden a tener so-
bre la velocidad de polimerización de los mismos. El polí-
mero similar al hule más apropiado para utilizarse en un
15 caso dado dependerá del monómero específico o de los mo-
nómeros específicos involucrados, y la selección de los
mismos será fácilmente aparente para aquellos expertos en
la tecnología.

Agentes de Suspensión y otros Aditivos

20 Para mantener la formulación monomérica polimeri-
zable en suspensión durante la reacción, para el procedi-
miento de la presente puede adoptarse cualquiera de los -
estabilizadores de suspensión comúnmente empleados para -
el monómero involucrado. Por ejemplo, los agentes adecua-
dos incluyen los acetatos de polivinilo parcialmente hidro-
25 lizados (es decir, alcoholes polivinílicos teniendo prefe-
riblemente un contenido de acetato residual de aproximada-
mente 15 a 45% en peso) y sus varios productos de saponi-
ficación, copolímeros de ácido maléico, gelatina, y varios
30 derivados de celulosa (particularmente sus ésteres tales

386743



22 DIC. 1970

5 como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa). Pueden también utilizarse varias mezclas de los anteriores y/u otros tipos de agentes de suspensión, y es a menudo benéfico emplear dicho agente de suspensión junto con un dispersante secundario, tal como los ésteres de ácido graso que contienen de 12 a 18 átomos de carbono en la cadena de éster (ilustrados por ésteres de sorbitán). Se emplean ventajosamente sistemas de agentes de suspensión en combinación, basados en los acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados.

10 Pueden también incluirse otros tipos de aditivos en la mezcla de polimerización por varias razones. Por ejemplo, pueden mezclarse una pequeña cantidad de un estabilizador al calor tal como 2,6-di-ter-butil-p-cresol con la misma antes de la polimerización, y pueden utilizarse aditivos designados a modificar las características del producto, tales como tricloroetileno para el control del peso molecular. Las mezclas de polimerización de la presente, pueden contener, además, otros aditivos incluidos convencionalmente en mezclas del mismo tipo, y algunos materiales, tales como solventes y similares pueden introducirse incidentalmente y retenerse en el producto sin daño. Por ejemplo, el peroxidicarbonato diisopropílico se vende frecuentemente en un solvente de maleato de dietilo; ya que este solvente puede entrelazarse para convertirse en una parte integral del polímero, su presencia no tendrá normalmente un efecto adverso sobre el mismo.

25 Es una ilustración de la eficacia de la presente invención el siguiente ejemplo específico, en donde todas las partes y porcentajes están con bas en el peso, a

30 **386743**

22 D



menos que se especifique otra coas.

EJEMPLO UNO

5 En un recipiente de reacción enchaquetado, agi-
tado, equipado con un condensador de reflujo y teniendo -
medios para inyectar agua y catalizador, se cargan 115 -
partes de agua, una cantidad pequeña pero efectiva, de una
formulación de agente de suspensión de alcohol polivinili-
co parcialmente hidrolizado, y una pequeña cantidad de 2,6
10 di-ter-butil-p-cresol. La mezcla resultante se calienta a
aproximadamente 58-60°C, después de lo cual se fuerza un
vacío de aproximadamente 559 a 610 mm. de mercurio para -
evacuar el recipiente. Después se introducen 100 partes de
monómero de cloruro de vinilo a aproximadamente 5-15°C, -
15 después de lo cual la mezcla resultante tiene una tempera-
tura de aproximadamente 54°C. Se añade después una carga
inicial de iniciador comprendiendo una solución al 29% en
peso de ciclohexanpersulfato de acetilo en ftalato de di-
metilo, la cual carga constituye 0,0045% molar de inicia-
20 dor, con base en el monómero de cloruro de vinilo. Después
de la introducción de la primera cantidad del iniciador,
que en este caso tiene una vida media en dicloroetano de
aproximadamente 1.1 horas a 54°C, se inicia la polimeriza-
ción; posteriormente, el resto de la carga del iniciador
25 se añade de conformidad con el programa del cuadro uno pa-
ra proveer una carga total de aproximadamente 0.018% molar.

30

386743

22 DIC 1971



CUADRO UNO

Tiempo de ciclo (minutos después de la carga inicial de iniciador)	20	35	50	65	80	95	110	125	140
Por ciento monómero de iniciador x 10 ³ (con base en el monómero)	3.96	3.60	1.08	1.08	1.08	1.08	0.54	0.54	0.54

Aproximadamente 10 minutos después de que se inicia la polimerización, se introduce agua dentro del recipiente de reacción sobre una base continua pero a velocidades variables. La velocidad de polimerización es supervisada con un medidor de BTU (ya que el calor desprendido es directamente proporcional a la velocidad de reacción) y el agua es cargada a una velocidad que es directamente proporcional a la velocidad de reacción para aproximar el encogimiento volumétrico debido a la formación del polímero. La carga de agua es continuada de esta manera hasta que se convierte aproximadamente 77% del monómero, en cuyo punto la relación de agua a monómero más polímero es de aproximadamente 1.45:1 y después de lo cual el espacio libre en el recipiente se deja incrementar. La relación en peso de agua a monómero más polímero en el punto de 65% de conversión es de aproximadamente 1.40:1.

Aproximadamente una hora y cuarto después de que se añade la primera carga de iniciador, se convierte aproximadamente 20% de monómero a polímero y se logra una velocidad de conversión por hora de aproximadamente 27%; también, en este punto se ha introducido aproximadamente 85% de la carga total de iniciador. Una conversión total de aproximadamente 65 a 70% del monómero se logra al final

386743

22 DIC. 19



del siguiente período de aproximadamente 1.5 a 1,75 horas, durante cuyo período la velocidad de reacción se mantiene en un valor substancialmente constante de 28% por hora. Después de este período (es decir, a aproximadamente tres a tres horas y cuarto en el ciclo) ocurre el "impulso térmico" que es evidenciado por un incremento regularmente rápido en la velocidad de reacción. Después la velocidad de reacción empieza a caer y posteriormente cae rápidamente al final del ciclo, que se termina aproximadamente 4 - horas después de su comienzo, habiéndose logrado una conversión total de más de 90%.

La agitación durante el ciclo se mantiene en un valor de Intensidad de Agitación de aproximadamente 15 - (equivalente bajo las condiciones existentes y con el -- equipo utilizado a aproximadamente 135 rpm), y la temperatura se controla a un valor regularmente constante de aproximadamente 54°C. El control de la temperatura y la velocidad de reacción se logra a través de efectos de enfriamiento tanto a chaquetas como a reflujo en condensador, - el condensador de reflujo siendo intercalado para operar junto con el efecto de enfriamiento a chaqueta cuando se alcanza la capacidad del último.

El producto de cloruro de polivinilo se recupera de una manera convencional y se valora, como un resultado de lo cual se encuentra que es de una calidad substancialmente equivalente a la misma temperatura por métodos más convencionales, que requieren tiempos de ciclo - significativamente más prolongados. En algunos casos específicos, se han reducido los tiempos de ciclo, como un resultado de emplear los aspectos de la presente invención,

386743

22 DIC. 1970



en aproximadamente 7 a 10%.

5

Así, puede verse que la presente invención provee un procedimiento intermitente para polimerizar formulaciones de monómero de vinilideno en suspensión acuosa, en donde el tiempo requerido para completar el ciclo de polimerización se disminuye a un mínimo sin dañar substancialmente la calidad del producto. Se utilizan iniciadores de polimerización altamente activos en el procedimiento con ventaja absoluta, con un mínimo de problemas concomitantes, y el procedimiento puede realizarse conveniente y económicamente, utilizando efectivamente el equipo existente con poca o ninguna modificación del mismo.

10

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de America, con fecha 24 de Diciembre de 1969, bajo el numero 888 086, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20

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

25

1º.- Un procedimiento de polimerización en suspensión, intermitente, para una mezcla de agua, formulación de monómero de vinilideno polimerizable y por lo me-

16.12.70

386743

22 DIC. 19



nos un iniciador de polimerización, en un reactor equipa-
do con agitador y controlado en la temperatura, en donde
dicha conversión del monómero a un polímero es por lo me-
nos de 85% de dicho monómero polimerizable, la mezcla ini-
5 cial de agua:monómero está presente en una relación en pe-
so de no más de 1.3:1, por lo menos un iniciador que tie-
ne una vida media en dicloroetano a la temperatura de reac-
ción, de no más de 2.5 horas, dicho procedimiento caracte-
rizado por sujetar la mezcla inicial a una velocidad de -
10 conversión por hora de 26 a 35%, con base en el monómero
polimerizable cargado, y mantener dicha velocidad de con-
versión por hora hasta la terminación del ciclo de reac-
ción, la velocidad de conversión por hora siendo manteni-
da substancialmente constante hasta que por lo menos el
15 60% del monómero polimerizable cargado se convierte a po-
límico, dicha reacción siendo controlada por (a) la sepa-
ración de calor de la mezcla polimerizable y (b) la adi-
ción de cantidades en incrementos de agua e iniciador, -
dicha adición del iniciador siendo completa cuando la con-
20 versión del monómero es por lo menos de 75% y la relación
de agua:monómero más polímero siendo por lo menos de 14:10
a una conversión de entre 60 y 75% de dicho monómero a po-
límico.

25 2º.- Un procedimiento de conformidad con la cláu-
sula 1, caracterizado además porque dicha adición en in-
crementos del iniciador y del agua se inicia antes de una
conversión inicial de 25% de monómero a polímero, el tiem-
po de reacción es menor que 4.5 horas y la temperatura de
reacción es de 45 a 75°C.

30 3º.- Un procedimiento de conformidad con la cláu-

386743

16.12.70

22 DIC.



sula 2, caracterizado además porque dicha adición de agua se realiza a una velocidad que es substancialmente igual a la disminución volumétrica de dicha mezcla de monómero/polímero.

5 4º.- Un procedimiento de conformidad con la cláusula 1, caracterizado además porque se incluye un segundo iniciador que tiene una vida media mayor que 2.5 horas a dicha temperatura de reacción.

10 5º.- Un procedimiento de polimerización en suspensión.

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

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 22 DIC. 1970

P.A.

Alberto del Campo
Por Poderes

PSO/.

386743

16.12.70