

U.S.Serial No. 254,633  
Case No. 72-21-SPA  
EX-GB-II

414758



No. 414.758

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-  
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA PRODUCIR UNA DISPERSION Y  
PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION"

=====

Inventores: Donald Joseph Koestler y  
Melvin Barry Robin

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. No.  
254.633 de fecha 15 mayo 1972.

414758



ni. Cl: BOIF; COSF

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se conocen métodos de polimerización en suspensión, basados en el mezclado mecánico de una mezcla caliente en la fase orgánica de monómeros de polimerización que contienen iniciadores de polimerización en disolución y de la fase acuosa que está compuesta por una disolución acuosa de estabilizantes de la suspensión. - - - - -

10. El tamaño de las gotas de polimerización y la distribución de su tamaño dependen de las características físicas de ambas fases, tales como la diferencia de los pesos específicos, de las tensiones interfaciales, de las viscosidades, etc., pero especialmente del estado hidrodinámico del sistema dado (por ejemplo debido a la forma de la mezcladora, a la velocidad de su giro, a la forma del recipiente, etc.). - -

15. Estos métodos pueden utilizarse ya sea discontinuamente (cargas independientes) (patentes checoslovacas No. 91.596, 97.129 y 103.221, patente norteamericana No 2.715.118, patente británica no. 710.498) o continuamente (patente checoslovaca No 99.654, patente alemana No 1.111.823, patente norteamericana No 2.694.700; patente canadiense No 494.374). En la patente checoslovaca No 113.889 se revela un método de polimerización en suspensión que guarda relación con ello. - -



En polimerizaciones típicas en suspensión realizadas discontinuamente (cargas independientes) existe una distribución relativamente amplia de tamaño de partículas del polímero formado. Otra probable desventaja de este método es la formación de un polímero en emulsión que frecuentemente provoca un arracimado del polímero en suspensión por lo que hace más difícil la recuperación del polímero y reduce el rendimiento. - - - - -

Por ello, es un objetivo de esta invención proporcionar un método mejorado para producir gránulos o cuentas de copolímeros que tengan un tamaño de partícula controlado y una estrecha distribución del tamaño de partícula. - - - - -

Esta invención proporciona un método para producir una dispersión, adecuada para la polimerización en adición, de pequeñas gotas de uno o más monómeros etilénicamente no saturados por medio de la extrusión del monómero en una corriente de un medio de polimerización con el que es inmiscible el monómero. - - - - -

De esta forma pueden producirse dispersiones de monómeros de vinilo o divinilo o sus mezclas, por ejemplo estireno, divinilbenceno, ácido acrílico y metacrílico o sus ésteres, para la polimerización. Otros comonómeros que pueden emplearse útilmente son el acrilonitrilo, el trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPPTMA), el dimetacrilato de trimetilolpropano (TMPDMA) y el tetrametacrilato de pentaeritritol, y sus análogos de trimetacrilato. - - - - -

414758



En el método preferido se mezcla un catalizador de polimerización con el monómero antes de la extrusión. - - -

- 5. Los monómeros pueden utilizarse en sí mismo o mezclados con líquidos inertes o prepolímeros que están disueltos en los monómeros o por prepolimerización de monómeros o por combinación de ambos métodos. Es importante una solubilidad mínima del monómero o monómeros en la disolución acuosa de estabilizante. Puede lograrse una menor solubilidad por medio de la adición de un electrolito a la disolución acuosa del
- 10. estabilizante. - - - - -

- 15. Pueden utilizarse como estabilizantes de la dispersión estabilizantes comunes de suspensiones, tales como gelatina, almidón, carboximetilcelulosa, ácidos poliacrílicos, alcohol polivinílico, o compuestos inorgánicos insolubles en agua en forma de partículas, tales como bentonita, hidróxido de magnesio, etc., o sus combinaciones. - - - - -

- 20. Los iniciadores usuales para la polimerización por radicales (peróxidos orgánicos, sistemas redox, etc.) se utilizan para iniciar la reacción. La temperatura de polimerización depende del sistema de polimerización utilizado y puede fluctuar entre 50°C y 100°C. Si la polimerización se realiza bajo presión, pueden utilizarse incluso temperaturas más altas. - - - - -

- 25. Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes para los entendidos en la técnica de un estudio de la siguiente descripción, de

414758



los ejemplos y de los planos. - - - - -

5. La invención se describe ahora más particularmente con referencia a los planos. Uno o más monómeros líquidos, típicamente un aromático monovinílico, tal como estireno, un aromático polivinílico, tal como divinilbenceno y monómeros etilénicamente no saturados, tales como acrilonitrilo y acrilato de metilo, se dosifican convencionalmente (de forma no ilustrada) en un tanque 5 de mezcla y se mezclan bajo una capa de gas inerte, manteniéndose la temperatura a un nivel que impida el inicio de la polimerización en presencia del iniciador de polimerización. Este último se añade de manera convencional (no ilustrada) al tanque 5 después de que se han mezclado los componentes monoméricos. - - - - -

15. La mezcla líquida que contiene el iniciador pasa por una tubería 6 desde el fondo del tanque 5 a la parte superior del tanque 7 de alimentación de monómeros. La mezcla se mantiene enfriada en el mismo y luego se bombea a un caudal controlado a través de una tubería 8 hacia el fondo de la columna 9.-

20. El monómero procedente del tanque 7 de alimentación se introduce en el fondo de la columna 9 a través de un gran número de orificios de tamaño capilar. La capilaridad de éstos alcanza un diámetro, en general, de 0,004 a 0,015 pulgadas (aprox., 0,01 a 0,04 mm). Más convenientemente, el dispositivo utilizado es una placa perforada con los orificios espaciados de tal manera que no perturben la uniformidad de las pequeñas gotas que se forman. - - - - -

25.

414758



El tamaño de las pequeñas gotas formadas depende de: - - - - -

- a) el diámetro de los capilares, - - - - -
- b) la diferencia de las propiedades físicas, es decir de la viscosidad, densidad y tensión superficial de los medios acuoso y monomérico, - - - - -
- c) el caudal de monómeros a través de los capilares, y - - - - -
- d) el material del que está formado el disco perforado. - - - - -

15. Se provee un tanque independiente 11 de alimentación para preparar una forma concentrada de medio acuoso que estabiliza las pequeñas gotas orgánicas formadas por la introducción de la mezcla de monómeros desde el tanque 7 en el fondo de la columna 9. Este medio acuoso contiene los estabilizantes anteriormente mencionados y utilizados comunmente tales como gelatina, y se tampona con sosa cáustica y ácido bórico. El medio acuoso se prepara por disolución o dispersión de los ingredientes en una cantidad adecuada de agua a 30-80°C. - -

20. El medio acuoso concentrado se deja circular desde el fondo del tanque 11 a través de una tubería 12. Durante este paso se diluye hasta las concentraciones de uso por mezcla de agua adicional, ajustada a una temperatura adecuada, por una tubería 13. El medio acuoso diluido se introduce cerca de la base de la columna 9 de manera tal que se minimice la tur-

25.

414753



bulencia. El medio acuoso se introduce en la columna 9 muy cerca de los filamentos del monómero , formadores de las pequeñas gotas. En este momento, el medio acuoso estabiliza las pequeñas gotas monoméricas a medida que se forman. - -

- 5. Se prefiere la introducción continua de la fase acuosa en la columna 9 para proporcionar medio nuevo a fin de estabilizar las pequeñas gotas a medida que se forman. Las gotas flotantes acabadas de formar, que son de un tamaño relativamente uniforme, ascienden a través de la columna 9 debido a su flotabilidad. El medio acuoso que se introduce cerca del fondo circula también saliendo de la parte superior de la columna 9. - - - - -

- 10. La parte superior de esta columna es convergente de modo tal que se evite la turbulencia que alteraría la uniformidad de las gotas. Esto se logra con medios que son bien conocidos para los entendidos en la técnica del diseño de conductos de circulación. - - - - -

- 15. La mezcla de pequeñas gotas monoméricas estabilizadas y de medio acuoso se introduce en la parte superior de la columna 16 por una tubería 14. La columna 16 está mantenida a una temperatura del orden de 50-90°C, por lo que proporciona la adecuada temperatura para la iniciación de la polimerización de los monómeros. - - - - -

- 20. La temperatura adecuada en la columna 16 puede mantenerse por medio de la introducción de una corriente acuosa que se introduzca por la parte superior de la columna 16 a

414758



- través de una tubería 17. Esta corriente acuosa se combina con la corriente acuosa procedente de la columna 9 después de que entra en la columna 16 y las corrientes acuosas combinadas salen por el fondo de la columna 16. La velocidad de la corriente acuosa se mantiene de forma tal que supere la fuerza de flotabilidad de las gotas monoméricas en polimerización e imparta una pequeña velocidad neta hacia abajo a las pequeñas gotas monoméricas. Por medio del ajuste adecuado de la velocidad del agua, se logra un control exacto del tiempo de permanencia de las gotas. - - - - -
- 5.
  - 10.

La columna 16 se hace trabajar de tal manera que el efluente del fondo de la columna sea una mezcla de gotas monoméricas, ahora parcialmente polimerizadas, y de medio acuoso. Alternativamente, ambas corrientes 8 y 12 pueden introducirse en el extremo superior de la columna 9 y las pequeñas gotas pueden hacerse fluir desde su fondo hacia la columna 16. - -

- 15.

La altura de la columna 16 es tal que, por medio del ajuste adecuado de la velocidad de la circulación acuosa a su través y de la temperatura del medio acuoso, puede lograrse el grado deseado de polimerización en las pequeñas gotas que circulan desde el fondo de la columna 16. Es muy preferible lograr un grado de polimerización en la misma tal que las pequeñas gotas no cambien de forma o de tamaño cuando se someten a esfuerzos de cizalladura experimentados comúnmente en los sistemas moderadamente agitados. La importancia de esta característica resultará evidente a medida que avance la presente descripción. - - - - -

- 20.
- 25.

414758



973

La suspensión de pequeñas gotas, parcialmente polimerizadas, en el medio acuoso circula desde la parte inferior de la columna 16 por el conducto 18 hasta un recipiente 19 adecuadamente diseñado. En este tanque 19 se aprovecha la naturaleza flotante de las pequeñas gotas parcialmente polimerizadas y la suspensión se concentra desde un 8-30% de gotas hasta un 40-60% de gotas. La suspensión concentrada circula desde la parte superior del tanque mientras que el medio acuoso, ahora substancialmente libre de gotas, se deja circular desde el fondo del tanque. La parte superior del recipiente 19 es cónica para facilitar la concentración de las gotas o gránulos o cuentas. El volumen del recipiente es tal que existe un tiempo de permanencia suficiente para que tenga lugar la concentración de los gránulos o cuentas. - - - - -

El líquido acuoso separado del recipiente 19 circula desde el fondo de dicho tanque a través de una tubería 21 para reciclarse al tanque 22. En el tanque 22, el líquido acuoso se acumula para el reciclado a la columna 16. Se eliminan los sonidos extraños en este tanque por medio de operaciones adecuadas bien conocidas en la técnica. El líquido acuoso vuelve a través de una tubería 17 a la parte superior de la columna 16 para el reciclado. Con este paso a través de la tubería 17 el reciclado acuoso se calienta o se enfría, según se requiera, para mantener la temperatura adecuada en la columna 16, descrita previamente. - - - - -

La suspensión concentrada de gránulos que circula desde la parte superior del tanque 19 se conduce por medio de

414758



1973

- una tubería 23 a una serie o batería de reactores agitados, indicados de manera general en 24, en la que se acaba la polimerización de las pequeñas gotas. Cada reactor se hace trabajar de modo discontinuo (cargas independientes), introduciendo primero una cantidad de mezcla de suspensión acuosa capaz de ser agitada y luego una cantidad apropiada de suspensión concentrada de gotas de forma tal que se emplee plenamente el volumen disponible del reactor. Cuando el reactor se ha llenado, usando la mencionada técnica, se hace variar
5. la temperatura de tal manera que acabe la polimerización. - -
- 10.

Es esencial que los gránulos que entran en el reactor 24 se polimericen lo suficiente para mantener su forma y tamaño durante el acabado de la polimerización. Si las gotas no están suficientemente polimerizadas tendrá lugar la generación de una gran cantidad de partículas muy pequeñas de polímero en el reactor 24. - - - - -

15.

Acabada la polimerización, la suspensión de gránulos puede pasar por medio de una tubería 26 a un recipiente, previsto opcionalmente, de mantenimiento de la suspensión (recipiente que no se ilustra) o directamente a un dispositivo convencional 27 de desaguado. Los gránulos desaguados pasan por una tubería 28 al almacenaje 29 del producto. Los gránulos quedan entonces listos para el envasado y el envío o pueden seguir tratándose químicamente para conferirles diferentes características, como se ejemplificará posteriormente. - - - -

20.

25.

Puede ser deseable que los gránulos de copolímero producidos por el proceso anterior se sometan a otro proceso

414758



1973

- químico tal como sulfonación o clorometilación para mejorar las propiedades químicas, por ejemplo para materiales de intercambio iónico selectivo. Tales procesos son bien conocidos en la técnica y pueden realizarse por preparación de una
5. resina insoluble en agua y reticulada que contenga grupos ácido sulfónico reactivos por tratamiento con un agente sulfonante tal como trióxido de azufre o ácido sulfúrico o por medio de la preparación de una resina insoluble en agua y reticulada que contenga grupos dimetilaminometilo o trimetilamonio
10. metilo reactivos, por tratamiento con un agente clorometilante, a lo que sigue la aminólisis con la amina apropiada. - -

EJEMPLO

- Se dosificó los siguientes monómeros en el tanque 5 de mezcla monomérica, en las proporciones indicadas: 120 libras (aprox., 54 kg) de acrilonitrilo, 1580 libras (aprox., 717 kg) de divinilbenceno, 10240 libras (aprox., 4650 kg) de estireno y 60 libras (aprox., 27 kg) de monómero de acrilato de metilo, que son todos monómeros líquidos. Entonces se añaden 45 libras (aprox., 20 kg) de peróxido de benzoilo al 78%,
- 15.
20. un iniciador de polimerización. La mezcla circula a través de una tubería 6 hacia el tanque 7 de alimentación de monómeros.-

- El tiempo de permanencia en el tanque enfriado 7 de alimentación de monómeros es de unas 8 horas. Los monómeros cuidadosamente mezclados, enfriados e iniciados pasan por una
25. tubería 8 a la columna 9 de formación a un caudal de 1500 libras (aprox., 680 kg) por hora. Esta columna es un recipiente

414758



1973

forrado con vidrio y aislado de unos trece pies (aprox., 4,3 m) y se provee de una sección superior cónica convergente. Las gotas de la mezcla de monómero se forman por chorreado a través de 30 discos metálicos cada uno de los cuales contiene

5. 387 orificios que son de un diámetro de 5,5 milésimas de pulgada (aprox., 0,14 mm). - - - - -

La preparación de la fase acuosa se logra por medio de la introducción dosificada en el tanque acuoso 11 de: 3320 libras (aprox., 1474 kg) de agua corriente; 570 libras (aprox.,

10. 259 kg) de ácido bórico, 15 libras (aprox., 7 kg) de Pharmagel, 300 libras (aprox., 136 kg) de sosa cáustica y 540 libras (aprox., 245 kg) de Acrysol A-5, un poli(acrilato sódico) suministrado por Rohm and Haas Company. Típicamente, este segundo tanque de alimentación tiene un forro de acero inoxidable y una capacidad de 600 galones (aprox., 2270 l). El medio acuoso del tanque 11 de alimentación se combina o constituye para

15. mantener un pH de la gama de 6-12. - - - - -

La fase acuosa se bombea por una tubería 12 a un caudal que oscila entre 150 y 312 libras (aprox., 68 y 142 kg)

20. por hora. Se mezcla con otros 11 galones (aprox., 42 l) por minuto de agua que se añaden por la tubería 13. La fase acuosa diluida se introduce en la columna 9 y circula hacia arriba a su través. - - - - -

En el punto de entrada en la columna 9, el caudal de

25. la fase acuosa es de 11,5 galones (aprox., 43,5 l) por minuto con una temperatura media de 74°C y con un pH de 8,0 a 9,0. El

414758



tiempo de permanencia en la columna 9 asciende a 3,5 minutos. La corriente que contiene las pequeñas gotas se hace pasar por un conducto superior 14 hacia la sección superior de la columna 16 de gelación. - - - - -

- 5. La columna de gelación proporciona el tiempo de permanencia requerido para lograr una gelación satisfactoria de las pequeñas gotas al tiempo que evita la acumulación de zonas de monómero o polímero. En el punto de gel, se establece la integridad hasta el grado en que puede mantenerse la identidad de las pequeñas gotas incluso en el campo de cizalladura que se halla en el recipiente agitado de acabado (a describir). -

- 10. Las perlas o gránulos o pequeñas gotas parcialmente polimerizadas circulan desde el extremo inferior de la columna 16 en forma de suspensión a un caudal de 17400 libras (aprox., 7900 kg) por hora, (8,6 por ciento en peso de gránulos). La temperatura de la corriente asciende a 68,5°C cuando entra en el separador 19 que es de acero recubierto con vidrio y tiene una capacidad de 300 galones (aprox., 1135 l). - - -

- 15. El efluente acuoso procedente del separador circula desde su porción inferior por una tubería 21 a un caudal de 28 galones (aprox., 106 l) por minuto al sistema 22 de reciclado y luego es devuelto por un conducto 17 a la parte superior de la columna 16 de gelación. Este reciclado (64°C) se introduce en la porción superior de la columna 16 y circula hacia abajo a su través. El tiempo medio de permanencia de los gránulos en el mismo es de 150 minutos. - - - - -

414758



La suspensión relativamente concentrada de gránulos circula desde la porción superior de los medios 19 de separación a un caudal de 3410 libras (aprox., 1550 kg) por hora (44 por ciento en peso de gránulos polimerizados) hacia la introducción en el reactor 24 de polimerización por una tubería 23. El reactor 24 se calienta por medio de vapor con el uso de vapor a baja presión y se enfría por agua para trabajar a la gama de temperaturas de 50-95°C. El reactor es de acero forrado con vidrio y de 2200 galones (aprox., 8327 kg) de capacidad. Esto permite la ulterior polimerización de los gránulos en el grado deseado bajo las presentes condiciones de temperatura. - - - - -

El tiempo inicial de permanencia en el reactor 24 asciende a 4 horas, a 70°C. La temperatura de la carga aumenta a 80°C durante 1 hora y luego se mantiene a 85°C durante otras 1,5 horas adicionales después de lo cual la carga se hace pasar por una tubería 26 a un tamiz opcional en húmedo (no ilustrado) y, de ahí, a una unidad secadora de gránulos con una capacidad de 3000 libras (aprox., 1360 kg) por hora de sólidos. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Método para producir una dispersión, adecuada pa

ME

-414758



ra la polimerización de adición, de pequeñas gotas de uno o más monómeros etilénicamente no saturados, caracterizado por la extrusión de un monómero en una corriente de un medio de polimerización con el que es inmisible el monómero. - - - -

- 5.                   2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de polimerización contiene un agente estabilizante en suspensión. - - - - -
- 3.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se mezcla un catalizador de polimerización con el monómero antes de la extrusión. - - - - -
- 10.                   4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de polimerización contiene un depresor de solubilidad para el monómero. - - - -
- 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las pequeñas gotas se forman por ruptura de filamentos de monómero extruido a una presión de chorro moderadamente alta. - - - - -
- 15.                   6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero se extruye a través de una placa perforada que tiene orificios de tamaño y espaciado apropiados y a un caudal predeterminado a través de cada orificio. - - - - -
- 20.                   7.- Procedimiento de polimerización, para producir gránulos de polímero de tamaño controlado, caracterizado porque se produce una dispersión de monómero, adecuado para la polimerización, por medio de un método como el descrito en cual

*Mc*

414753

14



quiera de las reivindicaciones anteriores. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la dispersión de monómero se forma a una temperatura inferior a la temperatura mínima necesaria para iniciar la polimerización y se hace pasar entonces a una zona en la que se somete a condiciones de polimerización. - - - -

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la dispersión de monómero se genera en un primer recipiente y se mantiene a una temperatura inferior al valor mínimo necesario para iniciar la polimerización y luego se transfiere a un segundo recipiente en donde se calienta a una temperatura a la que tiene lugar la polimerización. - - -

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque las condiciones del segundo recipiente son tales que tiene lugar polimerización parcial. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material parcialmente polimerizado se hace pasar a un tercer recipiente en el que se acaba la polimerización. - - - - -

20. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque las etapas de generar la dispersión de monómero, y de transferir y calentar la dispersión a una temperatura en la que se inicia la polimerización parcial, se realizan de forma continua. - - - - -

MGE

- 17 -  
414758



- 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado porque el acabado de la polimerización se realiza por cargas independientes. - - - - -
5. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque se separa y se recicla un exceso del medio de polimerización. - - - - -
10. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero que deja dicha zona de polimerización se somete a tratamiento químico para mejorar sus propiedades como resina selectiva de intercambio de iones. - - - - -
15. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha mezcla monomérica comprende estireno, divinilbenceno, acrilonitrilo y acrilato de metilo. - - - - -
20. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho componente monómero monovinílico se elige del grupo formado por estireno, alfa-metilestireno, etilestireno, cloroestireno, acrilato de metilo y acrilonitrilo. - - - - -
25. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho componente monómero polivinílico se elige del grupo que comprende divinilbenceno, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol y dimetacrilato de neopentilo. - - - - -

*mCe*

414758



19.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
 dicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de poli-  
 merización comprende un líquido acuoso que contiene poli(acri-  
 lato sódico) y proteína animal hidrolizada, y está tamponado  
 5. con borato sódico en un orden de pH de 6-12. - - - - -

20.- "METODO PARA PRODUCIR UNA DISPERSION Y PROCE-  
 DIMIENTO DE POLIMERIZACION". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
 presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y me-  
 canografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de  
 dibujos que la ilustra.

MADRID, 14 MAYO 1973  
 P. A. M. CURELL SUÑOL

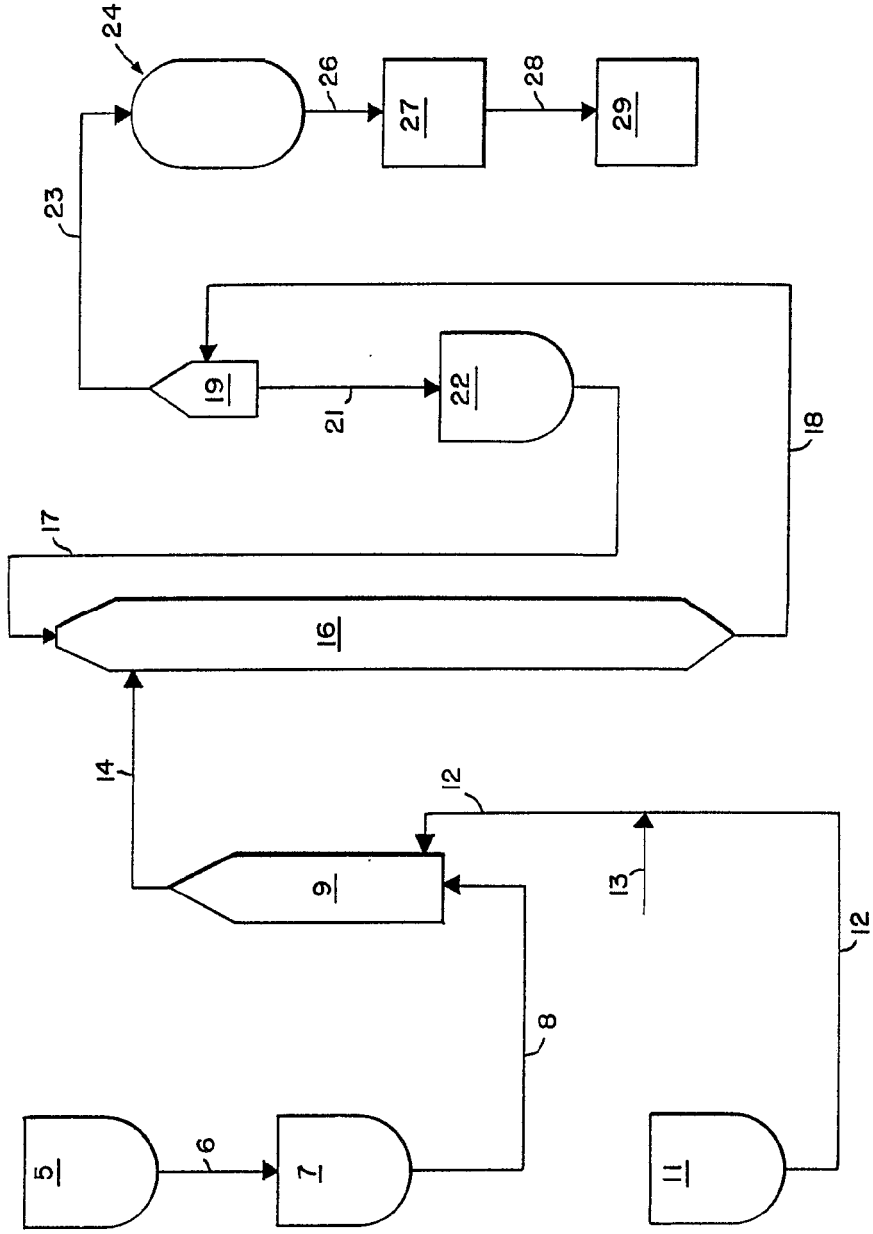
*Alvares*

*mt*

mts.

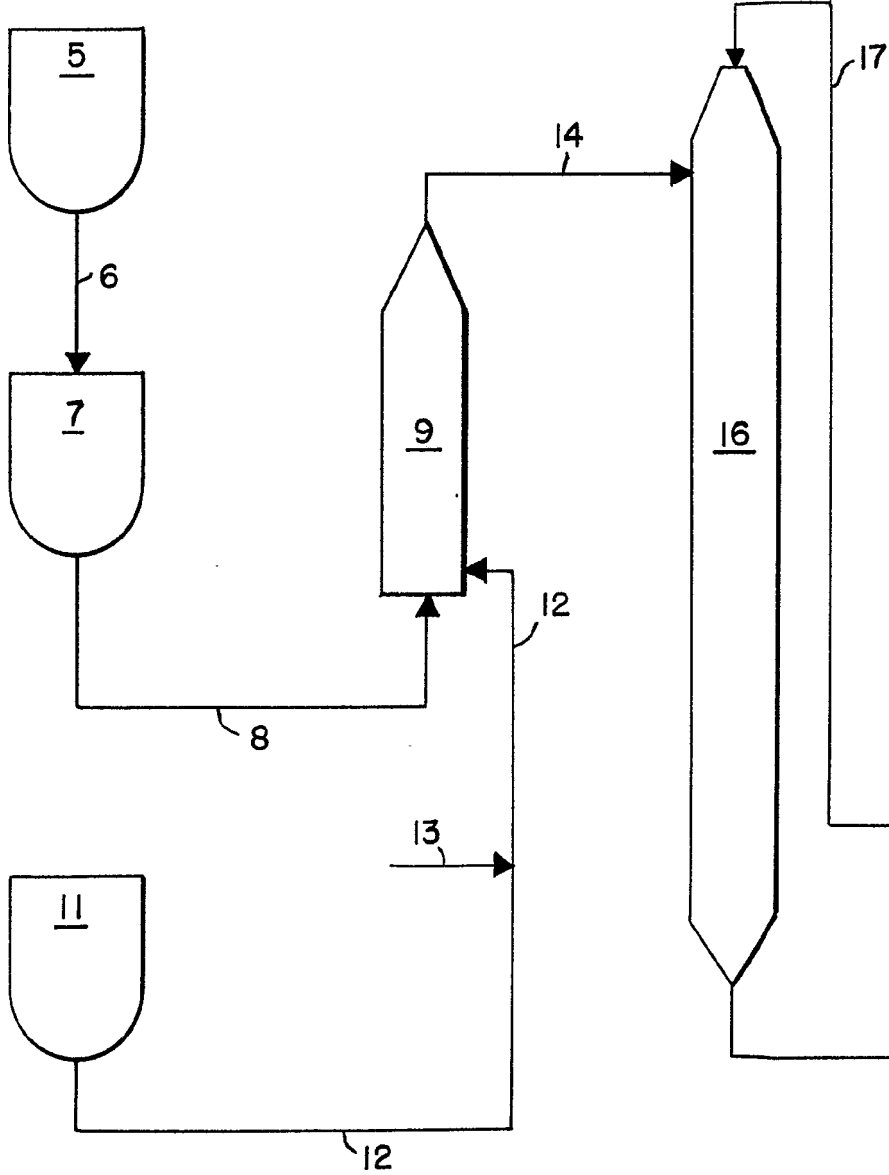
476

476



MADRID, 14 MAR 1973  
 P. A. M. CURELL SUÑO  
*M. Curell*

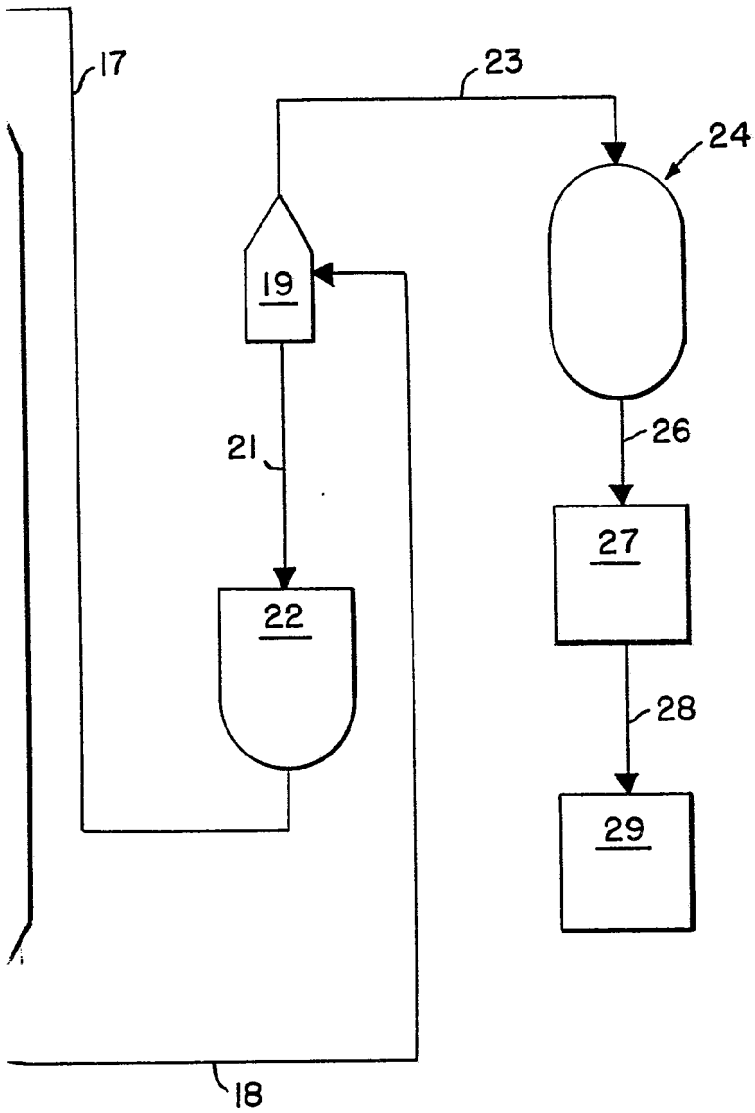
414700



14 MAY 73



1973



MADRID, 14 MAY 73

P. A. M. CURELL SUÑER

*M. Curell Suñer*