

421721



COBF

421721

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

RESIDENCIA: VIA GRAZIOLI 33. -MILAN. -ITALIA

ENÚNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION  
DE POLIMEROS DE ACRILONITRILO.

Prioridad: Patente italiana n.º 33447/A/72 del 22.12.72

421721



1 Un procedimiento para la recuperación de polí-  
meros de acrilonitrilo y estireno con contenido opcional  
de butadieno, por coagulación de latex acuosos que contengan  
5 estos polímeros, que comprende el mantenimiento de dichos  
latex acuosos en una primera fase de coagulación, en  
presencia de un coagulante, a una temperatura igual a, o  
hasta aproximadamente 15°C superior, a la temperatura de  
distorsión del polímero durante un intervalo de 10 a 100 mi-  
10 nutos y llevar la mezcla acuosa obtenida de esta forma en  
las condiciones de ebullición o próximas a ella, a una se-  
gunda fase de coagulación realizada en al menos dos eta-  
pas, manteniéndose el producto en tales condiciones duran-  
te un intervalo de aproximadamente 10 a 100 minutos en cada  
etapa individual.

15 FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento mejorado para la producción de polímeros de acrilonitrilo  
y estireno y de acrilonitrilo, estireno y butadieno.  
20 Más particularmente la invención se refiere a un procedi-  
miento para la recuperación de polímeros de acrilonitrilo es-  
tireno y butadieno por coagulación de latex acuosos que  
contienen estos polímeros.

Para simplificar, nos referiremos de ahora en adelante  
25 a los polímeros de acrilonitrilo y estireno con el nom-  
bre de SAN y a los polímeros de acrilonitrilo estireno y bu-  
tadieno con el de ABS. Ha de comprenderse también que en di-  
chos polímeros el estireno y/o el acrilonitrilo pueden ser  
reemplazados en parte por otros monómeros tales como  $\alpha$ -metil-  
30 estireno, metacrilonitrilo o metacrilatos o acrilatos alqui-

3  
421721



1 licos. Ha de comprenderse también que los latex de ABS se  
refieren a los productos directos de la polimerización de  
emulsión de acrilonitrilo, butadieno y estireno, los produc  
5 tos de injerto obtenidos por polimerización de acrilonitri  
lo y estireno sobre latex de polibutadieno, y las mezclas  
de latex SAN con los productos directos de la polimeriza  
ción de emulsión de acrilonitrilo, estireno y butadieno o  
con los productos de injerto obtenidos por polimerización  
de acrilonitrilo y estireno sobre latex de polibutadieno.

10 DESCRIPCION DE TECNICAS ANTERIORES

Se conocen distintos procedimientos para la se  
paración de polímeros de los latex. La técnica más extendi  
da para ello consiste en la adición de ácidos, sales o si  
15 milares a los latex, a temperaturas por encima de la tempe  
ratura ambiente, manteniendo agitada la masa de manera que  
se provoque su coagulación y después secar el coágulo obte  
nido; véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,  
vol. 14/I (1961), pp. 478 ff. Esta técnica tiene un número  
de desventajas de considerable importancia, entre otras la  
20 formación de productos finales que no son homogéneos ni lo  
suficientemente endurecidos y que contienen, en particular,  
un alto porcentaje indeseable de polvo fino. Por ejemplo,  
la falta de homogeneidad de los productos y la presencia de  
los polvos finos dan lugar a dificultades en el uso, como  
25 en el coloreado y, en la alimentación de los aparatos de ex  
trusión, particularmente cuando los polímeros se mezclan  
con los distintos aditivos. Además la presencia de polvos  
finos causa numerosas dificultades en la actual preparación  
de los polímeros, tales como el bloqueo de válvulas, difi  
30 cultad en la filtración y centrifugación, pérdida de produc

421721



1 to en la separación y secado, dificultades en el lavado y  
de aquí características más pobres de los productos fina-  
les, necesitándose además operaciones adicionales tales co-  
mo recuperación y reciclado. Finalmente si los productos no  
5 están suficientemente endurecidos tiene lugar la formación  
de aglomerados indeseables.

Se han hecho intentos en este campo para evi-  
tar sobre todo la formación de polvo fino, por ejemplo rea-  
lizando la coagulación a temperaturas elevadas de aproxima-  
10 damente 130 a 150°C. Este sistema reduce en gran parte la  
formación de polvo fino, pero conduce a coágulos ordinarios  
y no homogéneos que favorecen la aglomeración, bloqueos y  
obstrucciones, lo cual causa dificultades.

Según otro procedimiento conocido, los latex  
15 de polímeros tipo goma se añaden a los latex SAN y ABS an-  
tes o durante la coagulación. Sin embargo, este sistema con-  
duce a cambios en las características físico-químicas de  
los productos finales tales como propiedades mecánicas, ter-  
moestabilidad y aspecto de la superficie y también dá lu-  
20 gar a pérdida de transparencia y brillo de los productos  
finales.

Otro procedimiento conocido comprende la adi-  
ción de agentes de aglomerado polímeros, por ejemplo del  
tipo de óxido de polietileno, junto al coagulante; véase  
25 Encyclopedia of Polymer Science vol. 6 (1967) p. 142. Es-  
te sistema, además de la desventaja que supone la adición  
de un componente extraño, favorece la formación de inclu-  
siones y es más caro.

Otros sistemas, que no se describen por sim-  
30 plificar, son de menor interés industrial.

421721



1

SUMARIO

5

Un objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para la recuperación de polímeros de acrilonitrilo, estireno y butadieno por coagulación de latex acuosos que contienen estos polímeros, que esté libre de las anteriores desventajas.

10

Otro objetivo de esta invención es el de proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la coagulación de latex acuosos de ABS y SAN que dé polímeros suficientemente endurecidos con tamaño de partículas uniforme y controlado.

15

Los precedentes objetivos y otros que podrán deducirse de la siguiente descripción, se logran según esta invención, en general, por un procedimiento para la recuperación de polímeros de acrilonitrilo y estireno, que contengan opcionalmente butadieno, por coagulación de latex acuosos que contengan estos polímeros, que comprende el mantenimiento de dichos latex acuosos en una primera fase de coagulación en presencia de un coagulante, a temperatura igual, o hasta 15°C superior, que la temperatura de distorsión del polímero durante un intervalo de 10 a 100 minutos aproximadamente y llevando la mezcla acuosa obtenida de esta forma en condiciones de ebullición o cercanas a ella, a una segunda fase de coagulación realizada en por lo menos dos etapas, manteniéndolo el producto en tales condiciones durante un intervalo de aproximadamente 10 a 100 minutos en cada etapa individual.

25

30

Se ha visto según la presente invención que se pueden obtener ventajas sustanciales en el proceso de coagulación de latex de ABS y SAN, sobre todo en cuanto a la

421721



1 ausencia de polvos finos y a la uniformidad y grado de du-  
reza de los polímeros.

5 La presente invención se basa en el descubri-  
miento de que para cada latex individual de ABS y SAN exis-  
te un intervalo de temperaturas para la primera fase de coa-  
gulación que permite obtener resultados sorprendentemente  
buenos, estando relacionado dicho intervalo de temperatu-  
ras con la composición de los polímeros ABS y SAN y con  
las características físico-químicas de dichos polímeros.  
10 Ya se sabe que la distribución de tamaños de partículas  
(granulometría) de los coágulos depende esencialmente de  
la temperatura a la que se lleva a cabo la coagulación, au-  
mentando el tamaño de partícula con la elevación de la tem-  
peratura.

15 Ahora se ha encontrado que el aumento en el ta-  
maño de las partículas se hace claro a temperaturas igua-  
les o ligeramete superiores a la temperatura de distorsión  
del polímero con tiempos de permanencia que excedan de 10  
minutos y sobre todo que se consigue un aumento uniforme y  
20 óptimo cuando la operación se lleva a cabo a temperaturas  
iguales a la temperatura de distorsión antes mencionada o  
hasta 15°C superior a ella, con tiempos de permanencia su-  
periores a 10 minutos pero menores que 100 minutos.

25 Se ha encontrado que para obtener un coágulo  
bien endurecido, es necesario que a la primera fase de coa-  
gulación siga una segunda fase, llevada a cabo en al menos  
dos etapas, en condiciones de ebullición o próximas a ella,  
de la masa obtenida en la primera fase. Esta segunda fase  
puede llevarse a cabo en dos o más etapas, pero en todos  
30 los casos el tiempo de permanencia en cada etapa indivi-

421721



1 dual debe estar entre aproximadamente 10 y 100 minutos y,  
preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 20 a  
40 minutos, mientras que la temperatura está normalmente  
en el intervalo de aproximadamente 90 a 100°C, a la pre-  
5 sión atmosférica.

También puede llevarse a cabo el procedimiento  
de la invención a presiones elevadas, por ejemplo 1 a 10  
atmósferas, preferiblemente 1 a 5 atmósferas.

10 Los mejores resultados se obtienen operando en  
la primera fase a una temperatura de aproximadamente 3 a  
8°C por encima de la temperatura de distorsión del políme-  
ro que se forma durante un periodo de tiempo de aproxima-  
damente 20 a 30 minutos, y en la segunda fase con un perio-  
do de tiempo de 20 a 40 minutos en dos etapas, a tempera-  
15 turas en el intervalo de aproximadamente 94 a 98°C, a pre-  
sión atmosférica.

Por temperatura de distorsión o temperatura de  
distorsión por el calor del polímero que se forma, entende-  
mos la señalada por la norma ASTM D 648-56 a 1,9 kg. cm<sup>2</sup>,  
20 (264 psi) realizada sobre muestras moldeadas por inyec-  
ción que miden 12,5 cm. x 1,25 cm. x 0,67 cm. (5"x1/2"x1/4")  
y acondicionadas durante 24 horas a 50°C.

25 Las características físico-químicas de los po-  
límeros y en particular la temperatura de distorsión, de-  
pende significativamente de la composición de los mismos  
polímeros. Por ejemplo en el caso del ABS con elevado con-  
tenido de polibutadieno (de aproximadamente 30 a 40% en pe-  
so), las temperaturas de distorsión son aproximadamente 84  
a 88°C, mientras que en el caso de ABS con bajos conteni-  
30 dos en polibutadieno (de unos 12 a 18% en peso) son aproxi-

421721



1 madamente de 88 a 92°C. En el caso de SAN, las temperatu-  
ras de distorsión son aproximadamente de 92 a 97°C.

Así, los expertos en la especialidad, que co-  
nocen la naturaleza del latex que ha de someterse a coa-  
5 gulación, pueden determinar facilmente las condiciones de  
temperatura para la primera fase de coagulación que permi-  
ta obtener las ventajas del procedimiento de la presente in-  
vención.

Los latex que pueden someterse a coagulación  
10 según esta invención se obtienen según procedimientos cono-  
cidos en este campo que consisten esencialmente en la poli-  
merización del monómero en un medio acuoso en presencia de  
iniciadores, emulsionantes y otros aditivos. Por ejemplo,  
en el caso del SAN y ABS obtenidos directamente, se poli-  
15 merizan acrilonitrilo y estireno y acrilonitrilo, butadieno  
y estireno respectivamente en emulsión acuosa, mientras que  
en el caso de ABS injertado, se polimerizan estireno y acri-  
lonitrilo en presencia de latex de polibutadieno. Los la-  
tex obtenidos por mezcla de SAN y ABS formados por polime-  
20 rización directa o por injerto se pueden también someter  
a coagulación según la presente invención.

En cualquier caso, en todos los latex que se  
puedan coagular según la presente invención, se obtiene un  
25 contenido sólido en el intervalo de un 25 a 45% en peso.

El procedimiento de la presente invención pue-  
de llevarse a cabo en un equipo de agitación convencional  
tal como reactores de diferentes clases con agitadores de  
tipo ancla, turbina, o impulsor de distinta naturaleza.

El latex y la solución coagulante y la posi-  
30 ble agua de dilución, se alimentan en forma continua al



1 primero de dichos reactores. La suspensión obtenida se  
transvasa a los sucesivos reactores, desde los cuales se  
descarga y somete a los tratamientos corrientes para sepa-  
ración y desecación de los coagulados. La coagulación se  
5 realiza en forma continua, introduciendo continuamente el  
latex y la solución de coagulación y descargando la suspen-  
sión resultante por rebose u otro sistema equivalente.

Según otro aspecto de la presente invención la  
coagulación puede llevarse a cabo discontinuamente. En es-  
10 te caso se introduce la solución coagulante en una caldera  
donde se lleva su temperatura hasta la descrita anterior-  
mente para la primera fase de coagulación y se añade el la-  
tex, realizándose la operación de tal manera que el tiempo  
de permanencia sea de 10 a 100 minutos aproximadamente. La  
15 suspensión obtenida se descarga en un segundo reactor don-  
de se mantiene durante un tiempo de 10 a 100 minutos a las  
temperaturas descritas anteriormente para la segunda fase  
de coagulación.

Por otro lado, cuando se completa la primera fa-  
20 se de coagulación, se lleva a cabo la segunda fase en el  
mismo autoclave con los tiempos de permanencia y las tempe-  
raturas ya indicadas.

Según la presente invención, se lleva a cabo  
la coagulación en presencia de coagulantes electrolíticos.  
25 Estos coagulantes son ya conocidos en la especialidad y  
no forman parte de la presente invención. Por ejemplo se  
pueden utilizar ácidos inorgánicos tales como ácido clor-  
hídrico, ácido sulfúrico y similares, ácidos orgánicos co-  
mo ácido fórmico, ácido oxálico, ácido acético y simila-  
30 res y sales solubles en agua tales como cloruros, nitra-

421721



1        tos, sulfatos y acetatos de sodio, potasio, calcio, magne  
sio, zinc, aluminio y similares. Las cantidades de electro  
litos a utilizar varían en relación con numerosos facto-  
res, tales como el contenido sólido del latex, el tamaño  
5        de partícula del latex, la cantidad y tipo de agente emul-  
sionante en el latex, el electrolito utilizado, y otros.  
Así en el caso de ABS de injerto con un contenido sólido  
de un 30% en peso aproximadamente y con partículas de 3000  
a 4000 Å, con agentes emulsionantes del tipo jabón de áci-  
do rosínico y ácido graso en una cantidad de aproximada-  
10        mente un 2% en peso, utilizando cloruro cálcico como elec-  
trolito, se obtienen los mejores resultados con una concen-  
tración del último de un 2,5 a 3,0% en peso aproximadamen-  
te sobre el polímero anhidro coagulado.

15                    Operando según la presente invención, se obtie-  
nen productos finales que, después de secos, tienen una  
distribución de tamaño de partículas, de al menos en un  
80% en peso, entre 0,1 y 1,0 mm. Esta distribución de ta-  
maño de partículas se considera óptima para evitar las des-  
20        ventajas descritas al principio.

Además, los productos coagulados están libres  
de aglomerados y se caracterizan por una dureza tal que no  
se dá ningún fenómeno de obstrucción y/o impermeabiliza-  
ción durante las fases de filtración y/o centrifugación.

25                    La invención se ilustra a continuación con ejem-  
plos que no son en modo alguno limitativos del alcance de  
la misma. En estos ejemplos así como en el resto de la des-  
cripción y reivindicaciones los porcentajes se indican en  
30        peso.



42172 121810

1

Ejemplo 1.

5

Se emplea un latex de un copolímero estireno-acrilonitrilo con un contenido sólido de 40%, un pH de 9,5 y un diámetro de partículas de 800 Å de media en peso, obtenido por copolimerización en emulsión con un 2% de emulsionante Hercules Resinate 214. Este copolímero tiene una composición monomérica de 77% de estireno y 23% de acrilonitrilo y una temperatura de distorsión, TDC, (H.D.T.) de 95°C.

10

15

20

Se carga un autoclave de 5m<sup>3</sup> equipado con mezclador de turbina resistente a la corrosión, con 4000 l/h de este latex y 6000 l/h de una solución acuosa de cloruro de calcio al 0,75% separadamente. La temperatura del autoclave se mantiene a 98°C por inyección directa de vapor a una presión manométrica de 2,5 atmósferas. La suspensión obtenida pasa por una corriente de rebose a otros dos autoclaves del mismo tipo del primero conectados en cascada y equipados con agitadores, sistemas de calefacción y dispositivos de descarga del producto como el primero. La temperatura de estos dos autoclaves se mantiene a 98°C. La nueva suspensión formada se centrifuga y seca.

25

30

El polímero obtenido tiene la siguiente distribución de partículas:

-  
-  
-  
-



42172

1	residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	0,3%
	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	0,5%
5	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	19,1%
	residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	40,4%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	25,9%
	fracción menor que 0,1 mm de aper- tura=	13,8%
10	fracción con granulometría entre 0,1 y 1 mm=	85,4%

Ejemplo 2.

En este ejemplo, se utiliza el latex de copolímico de estireno-acrilonitrilo del Ejemplo 1 en las mismas condiciones de operación excepto para la temperatura de la primera fase de coagulación, que es inferior al valor mínimo de acuerdo con la invención. Exactamente, la temperatura en el primer autoclave se mantiene a 90°C mientras que en los dos autoclaves siguientes es de 98°C.

El polímero obtenido finalmente tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

25	residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	0,1%
	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	0,2%
	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	0,3%
	residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	20,4%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	47,5%
30	fracción menor que 0,1 mm de apertura	31,5%
	fracción con granulometría entre 0,1 y 1 mm=	68,2%

421721



1 Ejemplo 3.

Se emplean el mismo latex y el mismo aparato del Ejemplo 1. La temperatura del primer autoclave se mantiene a 103°C, mientras que en los dos autoclaves siguientes es de 98°C. Para mantener la suspensión líquida a 103°C, el autoclave se somete a presión con nitrógeno a 0,5 atmósferas de presión manométrica, siendo mantenida esta presión con la ayuda de un control regulador de presión.

5  
10 El polímero obtenido finalmente tiene la siguiente distribución de partículas:

residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	0,3%
residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	0,4%
15 residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	26,0%
residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	41,5%
residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	19,3%
fracción menor que 0,1 mm de apertura=	12,5%
20 fracción con granulometría entre 0,1 y 1 mm=	86,8%

Ejemplo 4. (Ejemplo de referencia)

En este ejemplo se utiliza el copolímero de estireno-acrilonitrilo del Ejemplo 1 en las mismas condiciones de operación con la excepción de la temperatura en la primera fase de coagulación, superior al valor máximo de acuerdo a la invención. Exactamente, la temperatura en el primer autoclave se mantiene a 115°C, mientras que en los dos siguientes es de 98°C.

30 El polímero obtenido finalmente tiene la si-

421721



1 guiente distribución de tamaño de partículas:

	residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	9,0%
	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	20,4%
5	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	38,5%
	residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	21,8%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	6,5%
	fracción menor que 0,1 mm de apertura=	3,8%
10	fracción con granulometría entre 0,1 y 1 mm=	66,8%

15 El polímero coagulado quedaba en forma muy gruesa ocasionando la obstrucción de los tubos de descarga cada 10 a 15 horas, haciendo la continuación del experimento prácticamente imposible.

Ejemplo 5. (Ejemplo de referencia)

20 En este ejemplo se emplea el copolímero de estireno-acrilonitrilo del Ejemplo 1 en las mismas condiciones de operación con la excepción de la temperatura de la segunda fase de coagulación que es inferior al valor mínimo según la invención. Exactamente la temperatura en el primer autoclave se mantiene a 98°C mientras que en los dos autoclaves siguientes es de 85°C.

25 El polímero obtenido tiene la siguiente distribución de partículas:

	residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	0,2%
	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	0,3%
30	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	17,5%

421721



1	residuo sobre un tamiz de 0, 25 mm de apertura=	33,2%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	28,3%
	fracción menor de 0,1 mm de apertura=	20,5%
5	fracción con granulometría entre 0,1 y 1 mm =	7%

El coágulo no resulta lo suficientemente endurecido y origina obstrucciones cada 4 a 5 horas debido a la impermeabilización de las redes de las centrifugas con lo que se obstaculiza seriamente el trabajo.

Ejemplo 6.

Se utiliza un latex de un terpolímero de acrilonitrilo, estireno y butadieno con un contenido sólido de 30% un pH de 9,5 y un diametro de partícula de 3400 Å, de media en peso obtenido por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo sobre un latex de polibutadieno, con un 2% de un emulsionante que consta de estearato sódico y Hercules Resinate 214. Este terpolímero tiene una composición monomérica de 40% de butadieno, 45% de estireno y 15% de acrilonitrilo y una temperatura de distorsión de 85°C.

Se carga un autoclave con 5000 l/h de este latex y 5000 l/h de una solución acuosa de cloruro cálcico al 0,75% eeparadamente, como en el Ejemplo 1. El resto del equipo utilizado es también como el escrito en el Ejemplo 1. La operación se realiza asimismo como en el Ejemplo 1 con la excepción de la temperatura en el primer autoclave, que se mantiene a 93°C, mientras que en los autoclaves sub siguientes se mantiene a 98°C.

El polímero obtenido después de centrifugación



1 y secado tiene una distribución de partículas como sigue:

	residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	0,6%
	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	1,2%
5	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	16,0%
	residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	57,5%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	20,7%
10	fracción menor de 0,1 mm de apertura=	4,0%
	fracción entre 0,1 y 1 mm de apertura=	94,2%

Ejemplo 7. (Ejemplo de referencia)

15 En este ejemplo, se utiliza el latex de terpo límero ABS del Ejemplo 6 con un elevado contenido en butadieno en las mismas condiciones de operación con la excepción de la temperatura en la primera fase de coagulación, que es inferior al valor mínimo según la invención. Exac-

20 tamente, la temperatura en el primer autoclave se mantiene a 80°C, mientras que en los dos autoclaves siguientes es de 98°C.

El polímero obtenido tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	1,3%
25	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	6,1%
	residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	36,7%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	28,4%
	fracción menor de 0,1 mm de apertura:	27,5%
30	fracción entre 0,1 y 1 mm=	71,2%

421721



1

Ejemplo 8. (Ejemplo de referencia)

5

En este ejemplo se utiliza el latex de terpolímero ABS del Ejemplo 6 con un elevado contenido en butadieno y en las mismas condiciones operatorias con la excepción de la temperatura en la primera fase de coagulación, que es superior al valor máximo según la invención. Más exactamente, la temperatura en el primer autoclave se mantiene a 110°C, mientras que en los dos autoclaves siguientes se mantiene a 98°C. Para mantener el líquido en suspensión a 110°C, se aplica al autoclave una presión manométrica de 2 atmósferas con nitrógeno, siendo mantenido este valor con la ayuda de un control de regulación de presión.

10

15

El polímero obtenido finalmente tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

20

residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	18,3%
residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	14,7%
residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	57,5%
residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	4,6%
residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	4,7%
fracción menor de 0,1 mm de apertura=	0,2%
fracción entre 0,1 y 1 mm de apertura=	66,8%

25

Después de 10 horas la operación ha de detenerse debido a la obstrucción de las tuberías como consecuencia de la formación en gran escala de aglomerados.

30

Ejemplo 9.

Se emplea un latex de un terpolímero de acri-



1 lonitrilo, estireno y butadieno con un contenido sólido de  
 un 30%, un pH de 9,8 y un diámetro de partícula de 3200 Å  
 de media en peso, obtenido por polimerización en emulsión  
 de estireno y acrilonitrilo sobre latex de polibutadieno,  
 5 con 2% de un emulsionante que consiste en una mezcla de es-  
 tearato sódico y Hercules Resinate 214. Este terpolímero  
 tiene una composición monómera de 15% de butadieno, 65% de  
 estireno y 20% de acrilonitrilo, y una temperatura de dis-  
 torsión de 90°C.

10 Se carga un autoclave, como en el Ejemplo 1,  
 con 5000 l/h de este latex y 5000 l/h de una solución de  
 cloruro cálcico al 0,75% separadamente. El resto del equi-  
 po es como el descrito en el Ejemplo 1. Asimismo la opera-  
 ción se lleva a cabo como en el Ejemplo 1 con la excepción  
 15 de la temperatura en el primer autoclave que se mantiene  
 a 100°C, mientras que en los dos siguientes autoclaves es  
 de 98°C.

El polímero obtenido después de centrifugación  
 y secado tiene la siguiente distribución de partículas:

20	residuo sobre un tamiz de 1,2 mm de apertura=	0,2%
	residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	0,6%
	residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	29,3%
25	residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	43,7%
	residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	18,9%
	fracción menor de 0,1 mm de apertura=	7,3%
	fracción entre 0,1 y 1 mm de apertura=	91,9%

30



1 Ejemplo 10. (Ejemplo de referencia)

En este ejemplo, se emplea el latex de terpolímero ABS del Ejemplo 9 con un contenido bajo en butadieno en las mismas condiciones de operación con la excepción de la temperatura en ambas fases, primera y segunda, de la coagulación, que son más bajas que los respectivos valores mínimos según la invención. Exactamente la temperatura se mantiene a 80°C tanto en el primer autoclave como en los otros dos.

10 El polímero obtenido tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

residuo sobre un tamiz de 1,0 mm de apertura=	ninguno
residuo sobre un tamiz de 0,7 mm de apertura=	0,3%
15 residuo sobre un tamiz de 0,25 mm de apertura=	18,5%
residuo sobre un tamiz de 0,1 mm de apertura=	50,7%
fracción menor de 0,1 mm de apertura=	30,5%
fracción entre 0,1 y 1 mm de apertura=	69,5%

20 El coágulo no presenta el endurecimiento suficiente y dá lugar a obstrucciones cada 3 a 4 horas como consecuencia de la impermeabilización de las redes de las centrífugas.

25 En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento para la recuperación de polímeros de acrilonitrilo y estireno, con contenido opcional de butadieno, por coagulación de latex acuosos que contengan estos polímeros, en presencia de un coagulante

421721



1 y subsiguiente separación de los polímeros, que se caracte  
riza por mantener dichos latex, en una primera fase de coa  
5 gulación, en presencia del coagulante, a una temperatura  
igual a la temperatura de distorsión del polímero o hasta  
15 15°C superior a ella, durante un intervalo de tiempo de 10  
a 100 minutos, y por llevar el producto obtenido de esta  
forma en las condiciones de ebullición o próximas a ella  
a una segunda fase de coagulación realizada en por lo me  
nos dos etapas, siendo mantenido el producto en tales con  
10 diciones durante un intervalo de tiempo de 10 a 100 minu  
tos aproximadamente en cada etapa individual.

2. Un procedimiento, según la Reivindicación  
1, caracterizado porque la operación en la segunda fase de  
coagulación se lleva a cabo en un intervalo de temperatu  
15 ras de aproximadamente 90 a 100°C, a la presión atmosférica.

3. Un procedimiento, según las Reivindicacio  
nes 1 y 2, caracterizado porque la operación en la primera  
fase de coagulación se realiza a temperatura desde aproxi  
20 madamente 3 a 8°C superior a la temperatura de distorsión  
del polímero, que se forma en intervalos de tiempo de apro  
ximadamente 20 a 30 minutos, y en la segunda fase de coagu  
lación en dos etapas, a un intervalo de temperaturas de  
aproximadamente 94 a 98°C, a presión atmosférica, en inter  
25 valos de tiempo de aproximadamente 20 a 40 minutos.

4. Un procedimiento según las Reivindicacio  
nes 1 a 3, caracterizado porque la coagulación se lleva a  
cabo a presiones elevadas.

5. Un procedimiento, según las Reivindicacio  
nes 1 a 4, caracterizado porque se coagulan latex acuosos  
30 de polímeros en los que el estireno y/o el acrilonitrilo

42172



21 DIC

1 pueden reemplazarse en parte por  $\alpha$ -metilestireno, metacri  
lonitrilo, o metacrilatos o acrilatos de alquilo.

5 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN  
PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE POLIMEROS DE ACRILO-  
NITRILLO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas  
médanografiadas.

10

Madrid, 21 Diciembre 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30