

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21 459.919	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	20-Junio-1.977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 28 761.6	26-Junio-1.976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COBF	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS EN SUSPENSION"

71 SOLICITANTE (S)
HOCCHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
L-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -

72 INVENTOR (ES)
1) Dr. Michael Lederer - Ha cedido sus derechos (Ley 25-7-57) 2) Dr. Antonius J.M. Bouman - Ha cedido sus derechos (Acuerdo de 1 Nov/13Dic. 1971)

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante

74 REPRESENTANTE
D. Pablo Agudo Obregón

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS EN SUSPEN
SION".

Memoria descriptiva

En la obtención de polimerizados en suspensión acuosa se forman, además de las perlas de polimerizado, fácilmente separables por vía mecánica, también cantidades diversas de polimerizado en emulsión y polimerizados por injertos de los monómeros sobre los dispersantes hidrosolubles empleados. A su vez contiene la fase acuosa pequeñas partes de monómeros.

Por motivos de protección del medio ambiente, hay que depurar estas aguas residuales. Una depuración puramente mecánica no es prácticamente posible, puesto que las materias enturbiantes están muy bien estabilizadas contra precipitación en el agua residual, debido a los dispersantes existentes y a los polímeros por injertos formados durante la polimerización.

Se conocen procedimientos costosos, por los que pueden depurar tales aguas residuales. En la solicitud de patente alemana publicada nº 2.140.192 se describe un procedimiento para depurar aguas residuales, en los que se agregan todavía al agua residual monómeros con un doble enlace fotopolimerizable, polimerizándose en estado solidificado, median

te irradiación. Después del deshielo, se eliminan las mg
terias enturbiaadoras mediante sedimentación, centrifugo-
ción y filtración.

25 De acuerdo con la solicitud de patente alemana
publicada nº 2.150.056, se tratan las aguas residuales de
la polimerización del estireno mediante calentamiento con
0,02 a 5 % de sulfato sódico, potásico o amónico, con lo
que se separan las materias enturbiaadoras mediante flocula-
ción.

30 En la solicitud de patente alemana publicada nº
2.209.989 se describe un procedimiento, en el que se hace
pasar por el agua residual una corriente de finas burbuj
tas de gas. Se forma una espuma, en la que están enrique-
cidas las materias enturbiaadoras. Se separa la espuma, y
35 se somete la fase acuosa a una depuración complementaria.

Todos estos procedimientos representan una carga
económica nada despreciable de los productos finales.

40 En la solicitud de patente alemana publicada nº
2.519.949 se describe un procedimiento para la polimeriza-
ción radical de monómeros de vinilo en suspensión, en el
que se emplean como agentes auxiliares de la suspensión po-
limerizados en bloques del tipo AB, obtenidos especialmente.
"A" significa a este respecto un sillar lipófilo, y "B" un
sillar hidrófilo. "B" se cuaterniza, preferentemente median-
45 te ácidos o bases fuertes y, en el caso de grupos anhídridos,

éstos se transforman en sales mediante bases fuertes. Como variante se describe que el líquido de dispersión parece ser puede utilizarse para un nuevo ciclo de polimerización. Se trabaja con una relación de fases de monómero : agua como 1 : 7 hasta 1 : 1.

En la obtención de poliestireno resistente al choque por el procedimiento de masa en suspensión se ha intentado (Plasticheskie Massy, no 5, 1975, pág. 51), empleando FTG (fosfato tricálcico), utilizar de nuevo la fase acuosa. Con ello variaban perjudicialmente el color y la resistencia al choque de los productos.

Una polimerización en suspensión se lleva a cabo, tal como es sabido, distribuyendo un monómero en una fase acuosa, con ayuda de un agente dispersante, en forma de gotas pequeñas, iniciando la polimerización por medio de iniciadores solubles en el monómero.

El polímero se obtiene en forma de perlas, y éstas se pueden separar fácilmente de la fase acuosa.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de polimerizados en suspensión mediante la polimerización por cargas (discontinua) de compuestos alquánlicos aromáticos en la fase acuosa, en presencia de dispersantes hidrosolubles y de iniciadores solubles en el monómero y en condiciones en sí conocidas, y separación de las perlas de polimerizado obtenidas del baño en que están con

tenidas, procedimiento que esta caracterizado por el hecho de que, como fase acuosa, se emplea el baño obtenido en la carga de polimerización precedente, al que se le agregan 0 a 60, con preferencia 5 a 30 % en peso de agua nueva, con
75 relación a la fase acuosa, 0 a 70, con preferencia 10 a 50% en peso de la cantidad de dispersante agregada en la primera polimerización, 0,05 a 5 % en peso, con relación a la fase orgánica, de iniciadores solubles en el monómero, y agregando 2 a 200, con preferencia 5 a 50 ppm, de un iniciador
80 hidrosoluble, con relación a la fase orgánica.

Como compuestos alquenilo-aromáticos polimerizables por el procedimiento conforme al invento, hay que considerar: Estireno, *o*-metilestireno, estirenos sustituidos por alcohol en el núcleo bencénico, tales como, *o*, *m* ó
85 *p*-viniltolueno, los vinilxiloles, isómeros *o*, *m* y *p*-etilvinilbenceno, estirenos sustituidos por halógeno en el núcleo bencénico, tales como *o*, *m* y *p*-cloro y bromo estireno, así como estirenos en los que el núcleo bencénico está hidrogenado, tales como 1,2-metilvinilciclohexano, 1,3-metilvinilciclohexano, 1,4-metilvinilciclohexano, 1,2-etilvinilciclohexano, etcétera.
90

También se pueden copolimerizar por el procedimiento conforme al invento dos o más de los compuestos monómeros alquenil-aromáticos citados.

95 Asimismo se pueden polimerizar por injertos tam-

bién soluciones de uno o varios de los monómeros citados con un caucho natural o sintético (elastómero).

100 Con preferencia se pueden polimerizar también por el procedimiento de acuerdo con el invento los llamados pp limerizados previos, es decir, mezclas de compuestos monó-
meros alquenal-aromáticos, con un polimerizado formado ya en la etapa precedente, por ejemplo, una etapa de polimeri-
zación en masa.

105 En un caso especial de la obtención de poliesti-
reno resistente al choque, se emplea en la polimerización en suspensión el monómero mezclado con copolímeros por injer-
tos a base de monómeros alquenal-aromáticos y caucho. Este polimerizado previo se dispersa como un monómero, en la fase acuosa, y se termina de polimerizar con ayuda de ini-
110 ciadores orgánicamente solubles.

Como elastómeros se pueden citar: Polibutadieno, por ejemplo, polibutadieno con $>90\%$ de estructura cis-1,4, polibutadieno con $>30\%$ de estructura cis-1,4, $>40\%$ de estructura trans-1,4 y $\leq 12\%$ de grupos 1,2-vinilos, polioisopreno, caucho de butadieno-estireno y caucho de etileno-
115 propileno-tercomponentes.

Cauchos de etileno-propileno-tercomponentes apro-
piados son los obtenidos por polimerización de 70 a 30 % en peso de etileno, 70 a 30 % en peso de propileno, y 0,5 a 15 % en peso, con relación a la cantidad de etileno + propi-
120

pileno, de una diolefina, en calidad de tercomponente. Diolefinas apropiadas como tercomponente son las que tienen al menos 5 átomos de carbono, y cuyos dobles enlaces están conjugados o, preferentemente, sin conjugar, por ejemplo, 5-stiliden-norborna-1, díciclopentadieno, 2,2,1-bi -cicloheptadieno y 1,4-hexadieno.

Los elastómeros citados se emplean convenientemente en cantidad de 1 a 20 % en peso, con preferencia de 4 a 15 % en peso, con relación al monómero.

130 Como agentes dispersantes se pueden emplear los conocidos compuestos no iónicos, hidrosolubles y de alto peso molecular, tales como polialcohol vinílico, polivinilpirrolidina y sus copolímeros con éster vinílico o éster acrílico, éster de la celulosa, gelatinas, copolímeros de la N-vinil-N-metilacetamida con ésteres acrílicos, en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, con relación al monómero o los monómeros. Dispersantes preferentes son: Copolímeros de la N-vinil-N-metilacetamida con ésteres acrílicos en una relación de 80 : 20 hasta 99,9 : 0,1, conteniendo el componente alcohólico en los ésteres acrílicos 1 a 19 átomos de carbono, y pudiendo ser de cadena recta o ramificados

140 A la vez se pueden agregar emulgentes iónicos, tales como alcoholisulfonatos, alcoholarilsulfonatos y polisulfonatos etilénicos, en cantidades de 0,0001 a 0,1 % en peso, con relación a la fase orgánica.

145

Como iniciadores se emplean alcoholhidroperóxidos, dialcoholperóxidos, diacilperóxidos, ésteres peroxidicos y cantonperóxidos, todos ellos solubles en el monómero, y en cantidades de 0,5 a 2 %, con relación a la fase orgánica.

150 Como iniciadores hidrosolubles se emplean persulfatos sódicos, potásicos o amónicos, o bien ciclohexilcarbonato-K-sulfonatoperóxido (CPS) en cantidades pequeñas de 2 a 200 ppm, con preferencia de 5 a 50 ppm, con relación a la fase orgánica.

155 La polimerización en suspensión se lleva a cabo convenientemente en una proporción muy estrecha de fase orgánica respecto a agua, que es de 1 : 3 hasta 3 : 1, con preferencia de 1 : 1,5 hasta 2 : 1. La temperatura de la polimerización es de entre 50 y 150°C.

160 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con el invento se procede de modo que, después de la polimerización, se separa el polimerizado mediante filtración, decantación o centrifugación, determinándose el contenido de sólidos en la fase acuosa por vía gravimétrica. En dependencia del contenido de sólidos, se dosifica la cantidad de agente dispersante. En el intervalo de 0,4 a 1 % de contenido de sólidos, se agregan 0 a 70 % en peso, con preferencia 10 a 50 % en peso del agente dispersante empleado originalmente (en la precedente polimerización en suspensión). En contenidos altos de sólidos,
165
170

de más de 1 %, se puede prescindir eventualmente de la adición de agente dispersante. La fase acuosa procedente de una precedente polimerización en suspensión se puede diluir con 0 a 60 %, preferentemente con 5 a 30 % de agua nueva.

175

El procedimiento conforme al invento no contamina el medio ambiente. Las partes de monómero contenidas en la fase acuosa, las partes de emulsión y los polímeros por injertos formados en la polimerización por monómeros sobre agentes dispersantes, son devueltos en ciclo a la polimerización. Al mismo tiempo no se influye tampoco de manera marcadamente perjudicial en las propiedades de los productos finales. La superioridad económica frente a procedimientos conocidos consiste también en que se precisa menos agua y tan solo 0 - 70 % de los agentes dispersantes empleados en la primera de una serie de polimerizaciones en suspensión. Además resultan ahorros considerables de energía.

180

185

190

195

En la obtención de poliestireno resistente al choque resultan además de manera sorprendente ventajas técnicas de procedimiento con relación a procedimientos conocidos. La formación de recubrimientos en el reactor se impide ampliamente. Mientras que al ser empleado un baño una sola vez hay que limpiar el reactor al cabo de 8 ensayos, no se precisa la limpieza en el procedimiento conforme

al invento nada más que a lo sumo al cabo de 14 ensayos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

200 A partir de estireno y 6 % en peso de un caucho de polibutadieno con más de 90% de estructura cis-1,4, corriente en el comercio, se preparó por el conocido procedimiento de polimerización en masa un polimerizado previo, con un contenido de polímero de 35 % (prepolimerizado 1).

205 100 partes en peso (p.e.p.) en cada caso de este prepolimerizado 1 se polimerizaron en suspensión acuosa en un matraz redondo de 2 litros de capacidad, provisto de agitador, bajo exclusión de aire y durante 6 horas a 90°C y durante otras 7 horas a 98°C. Las perlas de polimerizado obtenidas se extrajeron del baño acuoso mediante filtración, se secaron y se prensaron formando plaquitas.

210 a) Receta para la preparación del baño acuoso empleado como medio de suspensión:

- 0,37 p.e.p. de dibenzoilperóxido
- 215 0,15 p.e.p. de butilperbenzoato terciario
- 100 p.e.p. de agua desalinizada
- 0,15 p.e.p. de un copolímero de N-vinil-N-metilacetamida (96 % en peso) y 2-etilhexilacrilato (4 % en peso) (dispersante A)
- 220 0,002 p.e.p. de polisulfonato etilénico (PSE)

0,001 p.p.p. de persulfato potásico (PSP)

b) + c) Receta para el baño acuoso empleado como medio de suspensión:

0,3 p.p.p. de butilperóxido terciario
225 0,12 p.p.p. de butilperacetato terciario
200 p.p.p. del baño del ensayo de polimerización precedente (la y respectivamente lb)
0,005 p.p.p. de PSP

230 El color de las plaquitas prensadas no se vio afectado por la utilización repetida del baño acuoso de suspensión precedente del anterior ensayo de polimerización.

d) El ensayo de polimerización lo se realizó sin adición de PSP. Produjo coagulación.

235 Ejemplo 2

A partir de estireno y 8 % de caucho de butadieno con 39 % de estructura cis-1,4, 53 % de estructura trans 1,4 y 9 % de estructura 1,2-vinilica, corriente en el comercio, se preparó por el conocido método de polimerización en masa un polimerizado previo con un contenido de polímero de 240 33 % (prepolimerizado 2).

100 p.p.p. en cada caso de este prepolimerizado 2 se polimerizaron en suspensión acuosa en un reactor de presión de 60 litros de capacidad, bajo exclusión de agua y durante 245 6 horas a 88°C y durante otras 6 horas a 130 a 135°C. Los

polimerizados obtenidos se separaron del baño acuoso mediante filtración, se secaron, se granularon a 220°C, y se moldearon por inyección en forma de placas.

250 a) Como medio de suspensión se emplea el baño acuoso utilizado en el ensayo de polimerización 1a.

b)-f) Receta para el baño acuoso empleado como medio de suspensión:

0,37 p.p.p. de dibenzilperóxido
0,15 p.p.p. de butilperbenzoato terciario
255 100 p.p.p. del baño del ensayo de polimerización precedente (2a ó respectivamente 2b ó respectivamente 3a.....)

0,05 p.p.p. de agente dispersante A
0,0005 p.p.p. de PSE
260 0,001 p.p.p. de PSE

g).h) Estos ensayos de polimerización se realizaron lo mismo que los ensayos 2b) a 2f), si bien sin la edición del agente dispersante A. El color de las placas moldeadas por inyección y los valores de la resistencia al choque, medida según la norma DIN 53.453, no variaron en los ensayos 2b) a 2h) con relación al ensayo 2a).

265 Ejemplo 3

(Sustitución de 10 % del baño de un ensayo de polimerización precedente por agua nueva)

270 Los ensayos de polimerización de este ejemplo se

llevaron a cabo en las mismas condiciones de aparatos, de tiempo y de temperatura, que fueron descritas en el ejemplo 2, con en cada caso 100 partes en peso del prepolimerizado 2 empleado en el ejemplo 2. Los polimerizados obtenidos se separaron del baño acuoso mediante filtración, se secaron y se granularon a 220°C, y se moldearon por inyección en forma de placas.

275

a) Receta para preparar el baño acuoso empleado como medio de suspensión

280

0,3 p.e.p. de dibenzoilperóxido

0,15 p.e.p. de butilperbenzoato terciario

70 p.e.p. de agua desalinizada

0,12 p.e.p. de agente dispersante A

0,03 p.e.p. de copolímero de N-vinil-N-metilacetamida

285

(91,5 % en peso) y 2-etilhexilacrilato

(8,5 % en peso) (agente dispersante B)

0,002 p.e.p. de PSE

0,001 p.e.p. de PSP

b1)-b7) Receta para el baño acuoso empleado como medio de suspensión:

290

0,3 p.e.p. de dibenzoilperóxido

0,15 p.e.p. de butilperbenzoato terciario

63 p.e.p. del baño del ensayo de polimerización precedente 3a o respectivamente 3b1 ó

295

respectivamente 3b2).....)

7 p.e.p. de agua desalinizada
0,04 p.e.p. de agente dispersante A
0,01 p.e.p. de agente dispersante B
0,0005 p.e.p. de PSE
300 0,0006 p.e.p. de PSP

Las placas de los ensayos 3b1 a 3c9 no mostraron diferencia de color comparadas con las placas del ensayo 3a. Tampoco la resistencia al choque se vió influenciada de ninguna manera perjudicial por el empleo en cada caso de nuevo del baño acuoso procedente de un ensayo de polimerización precedente.

305 Después del ensayo 3c7), es decir, al cabo de 95 ensayos de polimerización en total, hubo que ser limpiado el reactor. En cambio tuvo que limpiarse el reactor ya después de llevar a cabo 8 veces el ensayo 3a.

310 Ejemplo 4

En este ejemplo se empleó como prepolimerizado un polimerizado β de estireno y 10 % en peso de un caucho de estileno-propileno de tres componentes, cuya componente tercera es 5-etilidennorbornas-2, caucho que es corriente en el comercio. El prepolimerizado 3, obtenido por el conocido procedimiento de polimerización en masa, tenía un contenido de polímero de 35 %.

315 Los ensayos de polimerización en suspensión de este ejemplo se llevaron a cabo en las mismas condiciones respecto a aparatos, tiempo y temperatura, que las descritas en el

320

ejemplo 2, con en cada caso 100 partes en peso del prepolimerizado 3. Las perlas de polimerizado obtenidas se separaron del baño acuoso mediante filtración, se secaron y se granularon a 220°C, y se moldearon por inyección en forma de piezas.

325

a) Receta para la preparación del baño acuoso empleado como medio de suspensión:

- 0,3 p.p.p. de butilperoctato terciario
- 0,2 p.p.p. de butilperbenzoato terciario
- 330 120 p.p.p. de agua desalinizada
- 0,18 p.p.p. de agente dispersante B
- 0,003 p.p.p. de PSE
- 0,005 p.p.p. de PSP

b1)-b6) Receta para el baño acuoso empleado como medio de suspensión:

335

- 0,3 p.p.p. de butilperoctato terciario
- 0,2 p.p.p. de butilperbenzoato terciario
- 340 90 p.p.p. del baño del ensayo de polimerización precedente (4a) ó respectivamente 4b1) ó respectivamente 4b2).....)
- 10 p.p.p. de agua desalinizada
- 0,1 p.p.p. de agente dispersante B
- 0,0013 p.p.p. de PSE
- 0,001 p.p.p. de PSP

345

c1)-c6) Receta para el baño acuoso empleado como medio de

suspensión

- 350
- 0,3 p.p.p. de butilperoxoato terciario
 - 0,2 p.p.p. de butilperbenzoato terciario
 - 81 p.p.p. del baño del ensayo de polimerización
precedente (4b6) ó respectivamente
4c1) ó respectivamente 4c2).....)
 - 9 p.p.p. de agua desalinizada
 - 0,1 p.p.p. de agente dispersante B
 - 0,0013 p.p.p. de PSE
 - 0,001 p.p.p. de PSP
- 355
- d1)-dB) Receta para el baño acuoso empleado para el medio
de suspensión
- 360
- 0,3 p.p.p. de butilperoxoato terciario
 - 0,2 p.p.p. de butilperbenzoato terciario
 - 72 p.p.p. del baño del ensayo de polimerización
precedente (4c6) ó respectivamente 4d1)
ó respectivamente 4d2).....)
 - 8 p.p.p. de agua desalinizada
 - 0,1 p.p.p. del agente dispersante B
 - 0,0013 p.p.p. de PSE
 - 0,001 p.p.p. de PSP
- 365

370

En total se pudieron llevar a cabo 17 ensayos de
polimerización (4a) a 4d4), antes de que tuviera que ser lim-
piado el reactor. En cambio se tuvo que limpiar el reactor
ya después de realizado 8 veces el ensayo 4a). Las placas

de los ensayos 4b1) e 4d3) no presentaron diferencia de color con relación a una placa del ensayo 4a).

REIVINDICACIONES

375

1). Procedimiento para la obtención de polimeriza
das en suspensión mediante la polimerización por cargas (dis
continua) de compuestos alqueno-aromáticos en la fase acuosa,
sa, en presencia de agentes dispersantes hidrosolubles y de
iniciadores solubles en el monómero, en condiciones en sí co
nocidas, y separación de las perlas de polimerizado obteni
das del baño acuoso, caracterizado porque como fase acuosa
se emplea el baño obtenido en la carga de polimerización pre
cedente, al que se le agregan 0 a 60 % en peso, con preferen
cia 5 a 30% en peso de agua nueva, con relación a la fase
acuosa, 0 a 70, con preferencia 10 a 50 % en peso de la can
tidad de agente dispersante agregada en la primera polimeri
zación, 0,05 a 5 % en peso, con relación a la fase orgánica,
de iniciadores solubles en el monómero, y 2 a 200, con pre
ferencia 5 a 50 ppm, con relación a la fase orgánica, de un
iniciador hidrosoluble.

380

385

390

395

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque se polimeriza estireno en el que se
ha disuelto un caucho natural o sintético, en una fase acuosa
que ha sido obtenida después de finalizada una precedente po
limerización en suspensión de estireno en presencia de un
caucho natural o sintético, una vez separadas las perlas de

ME

polimerizado.

400 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se polimeriza estireno en el que se ha disuelto caucho de etileno-propileno de tres componentes, en una fase acuosa que ha sido obtenida después de finalizada una precedente polimerización en suspensión de estireno en presencia de un caucho de etileno-propileno de tres componentes, una vez separadas las perlas de polimerizado.

405 4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque un prepolimerizado a base de estireno y un caucho natural o sintético, que contiene un polimerizado por injertos a base de dichos componentes y del exceso de estireno, se polimeriza en una fase acuosa que ha sido obtenida después de finalizada una precedente polimerización en
410 suspensión de estireno en presencia de un caucho natural o sintético, una vez separadas las perlas de polimerizado.

5). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS EN SUSPENSION".

415 Esta memoria consta de 17 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Junio de 1.977

