



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	486388	
(22) FECHA DE PRESENTACION		
	27-NOVIEMBRE-1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con la Ley de Patentes de 1960 y sus modificaciones.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
964.213	27-11-1978	ESTADOS UNIDOS.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F 220/06	

(64) TITULO DE LA INVENCION
" UN METODO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS DE ACIDOS VINILCARBOXILICOS ".

(71) SOLICITANTE (S)
NALCO CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2901 Butterfield Road - Oak Brook, Illinois 60521 - ESTADOS UNIDOS.

(72) INVENTOR (ES)
Louis A. Goretta y Robert R. Otremba, ambos de nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de copolímeros solubles en agua de ácidos vinil-
carboxílicos y acrilatos de alquilo inferior.

5 Los copolímeros solubles en agua de ácido vinilcarboxí-
lico y acrilato de alquilo inferior son utilizados en muchas
aplicaciones industriales diferentes. Son útiles como agen-
tes floculantes, agentes para aumentar la retención de finos
y cargas en las operaciones de fabricación de papel, como
10 inhibidores de incrustaciones, como inhibidores de la corro-
sión y como agentes espesantes y dispersantes. En ciertas
aplicaciones, tales como agentes de control de las incrus-
taciones en calderas y agentes dispersantes para sistemas
acuosos, es conveniente que los copolímeros sean de peso
15 molecular relativamente bajo, v.g. 3000-300.000 y todavía
mejor alrededor de 5000 a 25.000.

 En la mayoría de los casos, los copolímeros de ácido
vinilcarboxílico y acrilato de alquilo inferior se polimeri-
zan por procedimientos discontinuos, siendo polimerizados
20 los monómeros en soluciones acuosas diluídas. En otros ca-
sos, los comonómeros pueden ser polimerizados utilizando una
técnica de emulsión de agua en aceite, véase la patente es-
tadounidense 3.284.393 de Vanderhoff. Cuando se utiliza la
polimerización en solución o en emulsión como técnica para
25 la producción de polímeros de bajo peso molecular, frecuen-
tamente es difícil controlar el peso molecular de los copo-
límeros acabados de manera que permanezca por debajo de
300.000. Esto ocurre incluso cuando se utilizan agentes de
transferencia de cadena como el ácido tioglicólico. A no ser
30 que se adopten precauciones extraordinarias, los copolíme-
ros resultantes frecuentemente tienen unos pesos moleculares

1 excesivamente altos que los hacen poco satisfactorios para
ciertas aplicaciones industriales del tipo anteriormente des-
crito.

5 Si fuera posible controlar el peso molecular de los co-
polímeros de ácido vinilcarboxílico y acrilato de alquilo in-
ferior dentro de la región de 3000 a 300.000 y preferiblemen-
te entre 5000 y 25.000 de manera que estos copolímeros pudie-
ran ser producidos fácilmente sin que se produjeran variacio-
nes notables del peso molecular, se conseguiría un importan-
10 te avance en el campo de la polimerización.

También sería conveniente un método y un sistema de po-
limerización para producir copolímeros de ácido vinilcarboxí-
lico y acrilato de alquilo inferior que fueran continuos, sen-
cillos de poner en práctica y utilizaran un equipo barato y
15 poco complicado.

El método de esta invención comprende las operaciones
de polimerizar de forma continua soluciones acuosas del áci-
do vinilcarboxílico y del acrilato de alquilo inferior defi-
nidos anteriormente, en un reactor tubular a una presión com-
20 prendida entre 50 y 350 libras/pulgada² manométricas (psig)
(3,5 y 214 kg/cm² manométricos) en presencia de un cataliza-
dor de radicales libres. En el reactor tubular de esta inven-
ción debe mantenerse una presión suficiente para que las sus-
tancias reaccionantes se encuentren en estado líquido. Mante-
25 niendo las condiciones de reacción indicadas a continuación
dentro de los límites establecidos, es posible controlar cuida-
dosamente el peso molecular de los copolímeros acuosos que
son producidos continuamente en solución acuosa.

- 30 I. Sólidos monoméricos 20-50 % en peso
II. Temperatura de iniciación 80-180°F (27-82°C)

- 1 III. pH del monómero 1-6,0 .
- IV. Concentración del iniciador 2,0-12,0 en peso (sobre el monómero)
- 5 V. Relación ponderal de ácido vinilcarboxílico a acrilato de alquilo inferior 60/40 - 95/5
- VI. Tiempo de permanencia 1-24 minutos.

10 El término catalizador de radicales libres incluye una amplia variedad de catalizadores de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres preferidos utilizados en la práctica de esta invención son los llamados catalizadores redox que habitualmente son una mezcla de un persulfato soluble en agua y un bisulfito soluble en agua. Otros catalizadores de radicales libres que pueden ser utilizados en la

15 puesta en práctica de esta invención, aunque menos preferidos, son los conocidos hidroperóxidos y los llamados catalizadores azo, tal como azo-bis-isobutironitrilo.

20 Aunque se ha indicado anteriormente que los sólidos monoméricos constituyen del 20 al 50 % de la mezcla, se ha hallado en la práctica de esta invención que algunas veces unas proporciones del 50 % de sólidos monoméricos producen una solución demasiado viscosa para ser manejada satisfactoriamente en un reactor tubular continuo. Por ello se prefieren unas proporciones de sólidos monoméricos de 20 a 40 % y todavía mejor de 20 a 32 %.

25 En cuanto a la temperatura de iniciación indicada, 80-180°F (27-82°C), esta cifra puede ser manipulada para producir materiales de pesos moleculares diferentes. Aumentando la temperatura, se preparan materiales de peso molecular más bajo. Disminuyendo la temperatura de iniciación dentro de la

30 región citada, se preparan materiales de peso molecular más alto.

1 Aunque hemos establecido un pH ácido para la solución
monomérica, comprendido entre 1,0 y 6,0, frecuentemente es
necesario operar dentro de la región de 1 a 5 para evitar la
preparación de una solución monomérica en dos fases. En cuan-
5 to a la concentración de iniciador, la cifra indicada también
influye en el peso molecular del polímero acabado, utilizán-
dose mayores proporciones de iniciador para producir un mate-
rial de peso molecular más bajo.

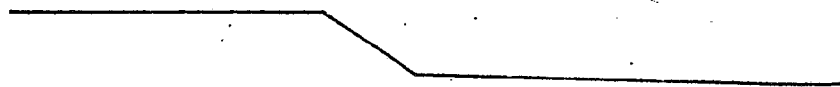
10 Como puede verse, la relación de ácido vinilcarboxílico
a acrilato de alquilo inferior puede variar dentro de ciertos
límites. Preferiblemente, esta relación está comprendida en-
tre 70:30 y 90:10 y todavía mejor es alrededor de 80:20. No
obstante, como puede verse, sólo es importante que la rela-
15 ción de monómeros elegida produzca un polímero que sea solu-
ble en agua y dentro de los pesos moleculares descritos. Aun-
que se indica una temperatura de iniciación, resultará eviden-
te a los expertos en este campo que, después de la iniciación,
la temperatura puede aumentar considerablemente. Cabe esperar
temperaturas de hasta 400°F (204°C) debido a la rápida poli-
20 merización requerida en esta invención y, a causa de ello, de-
be emplearse presión para mantener las sustancias reaccionan-
tes en estado líquido. El tiempo de permanencia de la solución
monomérica después de la iniciación en el reactor continuo de
esta invención también puede variar considerablemente. No obs-
25 tante, hemos hallado que generalmente el tiempo de permanen-
cia debe ser de 1 a 24 minutos, aunque este tiempo puede va-
riar considerablemente con el equipo empleado.

30 Una de las numerosas ventajas del procedimiento continuo
de esta invención reside en el hecho de que no es necesario
emplear agentes de transferencia de cadena, como ácido tioglic

1 cólico y/o ácidos glicólicos, para controlar el peso molecu-
lar de la solución polimérica acabada. Esto es ventajoso de-
bido a que estos materiales frecuentemente tienen un fuerte
olor que es conveniente evitar y al hecho de que el compues-
5 to de transferencia de cadena debe seleccionarse de acuerdo
con la aplicación final en la que se utilice el polímero. No
obstante, debe señalarse que el procedimiento de esta inven-
ción se puede utilizar con o sin agentes de transferencia de
cadena.

10 Como se demostrará más adelante, todos los ejemplos se
realizaron en un reactor tubular de 40" (102 cm) de longitud
y un diámetro interno de 3/4" (19 mm), relleno de perlas de
vidrio para limitar el volumen del reactor. Aunque las condi-
15 ciones de reacción indicadas específicamente se refieren a
ese reactor determinado, los expertos en este campo compren-
derán fácilmente que cuando se utilizan reactores a mayor es-
cala, deben introducirse las correspondientes pequeñas varia-
ciones en estas variables. Por ejemplo, en reactores mayores,
20 donde la pérdida de calor será comparativamente menor, puede
ser conveniente operar a una temperatura ligeramente más baja
que la establecida aquí con objeto de controlar más fácilmen-
te la reacción. Hay que señalar que no deseamos quedar limi-
tados al tamaño específico de reactor descrito en los ejem-
25 plos ya que es fácilmente evidente que el procedimiento des-
crito puede ser ampliado a reactores de tamaño mucho mayor
utilizando los parámetros indicados.

30 Para ilustrar las muchas ventajas de esta invención pre-
sentamos los siguientes ejemplos:



1

EJEMPLO 1

<u>Solución de alimentación de monómeros</u>	<u>Agente</u>
Agua corriente de Chicago	1311 g
Solución de NaOH al 50 %	515 g
Acido acrílico glacial	927 g
Acrilato de metilo (pH de la solución, 5,0)	247 g
<u>Solución de catalizador n°1</u>	
Agua corriente de Chicago	355 g
Persulfato amónico	45,0 g
<u>Solución de catalizador n° 2</u>	
Agua corriente de Chicago	665 g
Bisulfito sódico	135 g

5

10

15

Las soluciones anteriores ilustran una formulación típica de copolímero de ácido acrílico/acrilato de metilo. Estas soluciones pueden ser utilizadas para describir la técnica implicada en la polimerización continua en un reactor tubular.

20

El reactor tubular está constituido por un tubo de acero inoxidable (n° 316), de 3/4" (19 mm) de diámetro interno y 40" (102 cm) de longitud. El tubo se rellena con perlas de vidrio de 3-4 mm de diámetro y tiene un volumen vacío de 150 cc.

25

Para introducir las soluciones de alimentación de monómeros y de catalizador se utilizan bombas alimentadoras de impulsos Lapp. Para las soluciones anteriores, se mantienen los siguientes caudales de bombeo:

30

Solución de alimentación de monómeros	- 34,5 cc/min.
Solución de catalizador n°1	- 3,0 cc/min.
Solución de catalizador n° 2	- 6,0 cc/min.

1 Antes de iniciar una operación de polimerización propia-
mente dicha, el regulador de retro-presión se presuriza con
5 nitrógeno. La presión puede variar entre 50 y 350 psig (3,5
y 214 kg/cm² manométricos) o más, según el aumento de tempe-
ratura previsto durante la polimerización. En general, se ha
hallado que una presión comprendida entre 150 y 250 psig
10 (10,5 y 17,5 kg/cm²) es más que adecuada para la mayor parte
del trabajo experimental. Esta retro-presión es necesaria pa-
ra mantener una fase líquida durante la reacción de polimeri-
zación, durante la cual las temperaturas pasan del punto de
ebullición del agua.

15 La operación se inicia cuando se ponen en marcha simultá-
neamente las fuentes de alimentación de monómeros y de cata-
lizador. Cuando esto ocurre, la solución de alimentación de
monómeros está siendo bombeada a través de una sección preca-
lentada constituida por un serpentín de 10 pies (3 m) de tubo
de acero inoxidable (n° 316) de 1/4" (6,3 mm) sumergido en
un baño de aceite colocado a una temperatura predeterminada.
20 El precalentador permite que la solución de monómeros alcan-
ce la temperatura de iniciación deseada. Cuando la solución
de monómeros abandona el precalentador, entra inmediatamente
en el mezclador estático al mismo tiempo que las soluciones
de catalizador n° 1 y 2 están siendo bombeadas al sistema.
25 Las soluciones combinadas entran en el mezclador estático don-
de se produce una mezcla íntima. En este momento puede comen-
zar cierta iniciación. Sin embargo, la mayor parte de la reac-
ción de polimerización se produce cuando las soluciones com-
binadas entran en el tubo relleno y transcurren hasta termi-
nar. Esta sección del reactor tubular está cubierta con un
30 aislante para garantizar las condiciones adiabáticas. Tenien-

1 do en cuenta los caudales de bombeo anteriormente descritos,
el tiempo de permanencia de la solución de polímero en esta
sección del reactor es de 3,5 minutos. Cuando la solución po-
5 limérica abandona el reactor, la conversión debe ser alta y
la reacción debe haber terminado.

Al salir del reactor, la solución polimérica se enfría a
la temperatura ambiente en la sección de enfriamiento. El en-
friador está formado por un serpentín de 10 pies (3 m) de tu-
bo de acero inoxidable (n° 316) de 1/4" (6,3 mm) sumergido
10 en un baño de agua fría.

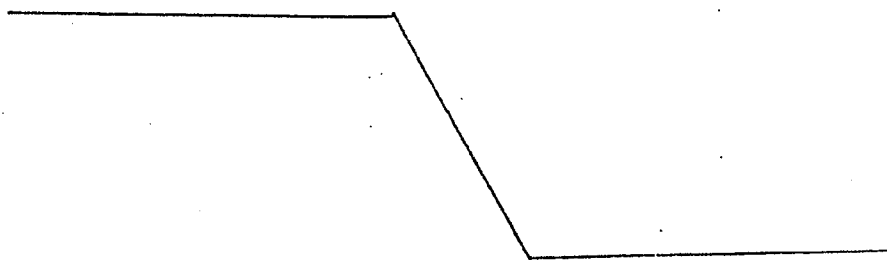
Después del enfriador, el producto final se recoge como
solución acuosa polimérica.

Utilizando el procedimiento anterior, el reactor se pre-
suriza a 250 psig (175 kg/cm²) con nitrógeno gaseoso. La so-
15 lución de monómero se calienta a una temperatura de 171°F
(77°C) y después de combinarse con el catalizador antes de
entrar en el tubo, la temperatura es de 190°F (88°C). Duran-
te la reacción, la temperatura máxima asciende en el tubo
hasta 319°F (159°C) aproximadamente, a lo largo de unas 10"
20 (25 cm) del tubo. El material resultante tiene un peso mole-
cular de 19.000 aproximadamente.

Utilizando el procedimiento anterior, se han realizado
diversos ensayos variando las diferentes condiciones de reac-
ción y los resultados obtenidos se encuentran a continuación.

25

30



1

TABLA I

Ej.	Concentración del iniciador ¹ (%)	Temperatura de iniciación °F (°C)	Peso molecular	% de monómero residual ²	
				Ácido acrílico	Acrilato de metilo
1	10	180 (82)	19.000	0,4	0,2
2	20	180 (82)	9.400	0,2	0,05
3	30	180 (82)	5.900	0,2	0,15
4	20	160 (71)	10.000	0,6	0,5
5	20	140 (60)	8.900	-	-
6	10	140 (60)	21.000	-	-
7	20	100 (38)	7.100	-	-
8	10	100 (38)	24.000	-	-

5

10

1. Tres partes de bisulfito sódico por cada parte de persulfato amónico
2. Calculado sobre los sólidos poliméricos.

15

TABLA II

Efecto del ácido tioglicólico (TGA) y de la temperatura de iniciación sobre el peso molecular resultante y el monómero residual en los copolímeros de ácido acrílico/acrilato de metilo

Ej.	Composición monomérica	Variables del proceso				Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹	Concentración del iniciador (%)	Temperatura de iniciación, °F (°C)	Agente de transferencia de cadena
		Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹	Concentración del iniciador (%)						
9	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,0	APS	4,0	180 (82)	ninguno				
10	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	APS	5,3	180 (82)	TGA				
11	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	APS	5,3	100 (38)	TGA				
12	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,0	3SBS:1APS	10,0	180 (82)	TGA				
13	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	APS	5,3	180 (82)	GA ³				

20

25

1. APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico
3. Acido glicólico.

30

1

TABLA I

Ej.	Concentración del iniciador ¹ (%)	Temperatura de iniciación °F (°C)	Peso molecular	% de monómero Acido acrílico
1	10	180 (82)	19.000	0,4
2	20	180 (82)	9.400	0,2
3	30	180 (82)	5.900	0,2
4	20	160 (71)	10.000	0,6
5	20	140 (60)	8.900	-
6	10	140 (60)	21.000	-
7	20	100 (38)	7.100	-
8	10	100 (38)	24.000	-

5

10.

1
Tres partes de bisulfito sódico por cada parte de persulfato amónico
2
Calculado sobre los sólidos poliméricos.

15

TABLA II

Efecto del ácido tioglicólico (TGA) y de la temperatura de iniciación sobre el peso de los
copolímeros de ácido acrílico/acrilato de metilo

Variables del proceso

20

Ej.	Composición monomérica	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹
9	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,0	APS
10	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	APS
11	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	APS
12	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,0	3SBS:1APS
13	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	APS

25

1
APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico
3
Acido glicólico.

30

TABLA I

de °F	Peso mole- cular	% de monómero residual ²	
		Acido acrílico	Acrilato de metilo
	19.000	0,4	0,2
	9.400	0,2	0,05
	5.900	0,2	0,15
	10.000	0,6	0,5
	8.900	-	-
	21.000	-	-
	7.100	-	-
	24.000	-	-

la parte de persulfato amónico

3.

TABLA II

la temperatura de iniciación sobre el peso molecular resultante y el monómero residual en los
meros de ácido acrílico/acrilato de metilo

Variables del proceso

Concentración de monómeros (%)	pH del mo número	Composición del iniciador ¹	Concentra- ción del iniciador (%)	Temperatura de iniciación, °F (°C)	Agente de transferencia de cadena
31	2,0	APS	4,0	180 (82)	ninguno
31	2,1	APS	5,3	180 (82)	TGA
31	2,1	APS	5,3	100 (38)	TGA.
31	2,0	3SBS:1APS	10,0	180 (82)	TGA
31	2,1	APS	5,3	180 (82)	GA ³

ato sódico

1

TABLA II (continuación)

Efecto del ácido tioglicólico (TGA) y de la temperatura de iniciación sobre el peso molecular resultante y el monómero residual en los copolímeros de ácido acrílico-acrilato de metilo

5

Ej.	ΔT , °F (°C)	pH	Viscosidad intrínseca	Peso molecular	Monómero residual ²	
					Ácido acrílico	Acrilato de metilo
9	173 (96)	1,2	0,640	120.000	1,7	1,3
10	126 (70)	1,6	0,0717	4.300	23,5	15,8
11	50,5 (28,0)	-	0,130	11.000	0,6	0,03
12	0 (0)	2,1	0,0855	5.600	29	32
13	204 (113)	-	0,563	97.000	7,8	0,9

10

² Porcentaje basado sobre los sólidos poliméricos.

15

TABLA III

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales al variar la relación de ácido acrílico a acrilato de metilo en la solución de monómeros

Ej.	Variables del proceso					
	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹	Concentración del iniciador (%)	Temperatura de iniciación, °F (°C)
14	70 % ácido acrílico-30 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
15	80 % ácido acrílico-20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
16	90 % ácido acrílico-10 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)

APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico.

25

30

1

TABLA II (continuación)

Efecto del ácido tioglicólico (TGA) y de la temperatura de iniciación sobre el peso m
copolímeros de ácido acrílico-acrilato de metilo

5

Respuestas

Ej.	ΔT , °F (°C)	pH	Viscosidad in- trínseca	Peso molecular
9	173 (96)	1,2	0,640	120.000
10	126 (70)	1,6	0,0717	4.300
11	50,5 (28,0)	-	0,130	11.000
12	0 (0)	2,1	0,0855	5.600
13	204 (113)	-	0,563	97.000

10

2

Porcentaje basado sobre los sólidos poliméricos.

15

TABLA III

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales al variar la relación de ácido ac
monómeros

Variables del proceso

20

Ej.	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del mo- número	Composición del inicia- dor ¹
14	70 % ácido acrílico- 30 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS
16	90 % ácido acrílico- 10 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS

25

APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico.

30

TABLA II (continuación)

la temperatura de iniciación sobre el peso molecular resultante y el monómero residual en los
monómeros de ácido acrílico-acrilato de metilo

<u>Respuestas</u>		<u>Monómero residual²</u>	
<u>Viscosidad in-</u> <u>trínseca</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>Ácido acrílico</u>	<u>Acrilato de metilo</u>
0,640	120.000	1,7	1,3
0,0717	4.300	23,5	15,8
0,130	11.000	0,6	0,03
0,0855	5.600	29	32
0,563	97.000	7,8	0,9

iméricos.

TABLA III

residuales al variar la relación de ácido acrílico a acrilato de metilo en la solución de
monómeros

Variables del proceso

<u>Concentración de</u> <u>monómeros (%)</u>	<u>pH del mo-</u> <u>nómero</u>	<u>Composición</u> <u>del inicia-</u> <u>dor¹</u>	<u>Concentración</u> <u>del inicia-</u> <u>dor (%)</u>	<u>Temperatura de inicia-</u> <u>ción, °F (°C)</u>
31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)

o sódico.

TABLA III (continuación)

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales al variar la relación de ácido acrílico a acrilato de metilo en la solución de monómeros

Ej.	ΔT , °F (°C)	pH	Peso molecular	Monómero residual ²	
				Ácido acrílico	Acrilato de metilo
14	145 (80,5)	-	8.800	0,28	< 0,03
15	155 (86)	2,2	9.400	0,2	0,05
16	160 (89)	-	12.000	0,58	0,03

² Porcentaje basado sobre los sólidos poliméricos.

TABLA IV

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales resultantes de la variación del pH de la solución de monómeros

Ej.	Composición de monómero	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Variables del proceso		Temperatura de iniciación, °F (°C)
				Composición del iniciador	Concentración del iniciador (%)	
17	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	10	180 (82)
18	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	4,5	3SBS:1APS	10	180 (82)
19	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	5,9	3SBS:1APS	10	180 (82)

¹ APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico.

TABLA IV (continuación)

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales resultantes de la variación del pH de la solución de monómeros

Ej.	ΔT , °F (°C)	pH	Peso molecular	Monómero residual ²	
				Ácido acrílico	Acrilato de metilo
17	160 (89)	1,9	19.000	0,4	0,2
18	140 (78)	4,9	14.000	3,3	1,5
19	Separación de fases del monómero (acrilato de metilo)				

² ...

POOR QUALITY

1

TABLA III (continuación)

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales al variar la relación de ácido acrí-

5

Ej.	$\Delta T, ^\circ F (^{\circ}C)$	pH	<u>monómeros</u>	
			Peso mole- cular	Acido a
14	145 (80,5)	-	8.800	(
15	155 (86)	2,2	9.400	(
10 16	160 (89)	-	12.000	(

2
Porcentaje basado sobre los sólidos poliméricos.

TABLA IV

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales resultantes de la variación del pH

15

Ej.	Composición de monómero	<u>Variables del proceso</u>			
		Concentración de monómeros (%)	pH del mo- nómero	Composición del inicia- dor ¹	Concentra- ción del inici- ador (%)
17	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	10
20 18	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	4,5	3SBS:1APS	10
19	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	5,9	3SBS:1APS	10

1
APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico.

TABLA IV (continuación)

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales resultantes de la variac

25

Ej.	$\Delta T, ^\circ F (^{\circ}C)$	pH	<u>Respuestas</u>	
			Peso mole- cular	Monóm Acido acríl
17	160 (89)	1,9	19.000	0,4
18	140 (78)	4,9	14.000	3,3
30 19	Separación de fases del monómero (acrilato de metilo)			

2
Porcentaje basado en los sólidos poliméricos.

**POOR
QUALITY**

TABLA III (continuación)

Residuales al variar la relación de ácido acrílico a acrilato de metilo en la solución de

monómeros

Respuestas

pH	Peso molecular	Monómero residual ²	
		Ácido acrílico	Acrilato de metilo
-	8.800	0,28	< 0,03
2,2	9.400	0,2	0,05
-	12.000	0,58	0,03

oliméricos.

TABLA IV

Residuales resultantes de la variación del pH de la solución de monómeros

Variables del proceso

Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹	Concentración del iniciador (%)	Temperatura de iniciación, °F (°C)
1	2,1	3SBS:1APS	10	180 (82)
1	4,5	3SBS:1APS	10	180 (82)
1	5,9	3SBS:1APS	10	180 (82)

clorato sódico.

TABLA IV (continuación)

y monómeros residuales resultantes de la variación del pH de la solución de monómeros

Respuestas

Peso molecular	Monómero residual ²	
	Ácido acrílico	Acrilato de metilo
19.000	0,4	0,2
14.000	3,3	1,5

Monómero (acrilato de metilo)

1

TABLA V

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales resultantes de las variaciones en la concentración del iniciador¹

Ej.	Variables del proceso					Temperatura de iniciación, °F (°C)
	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición de iniciador	Concentración del iniciador (%)	
20	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	10	180 (82)
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	20	180 (82)
22	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,2	3SBS:IAPS	30	180 (82)

5

10

¹ APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sólido.

15

TABLA V (continuación)

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales de las variaciones en la concentración del iniciador¹

Ej.	ΔT, °F (°C)	pH	Peso molecular	Monómero residual ²	
				Ácido acrílico	Acrilato de metilo
20	160 (89)	1,9	19.000	0,4	0,2
15	155 (86)	2,2	9.400	0,2	0,05
22	141 (78)	2,2	5.900	0,2	0,15

² Porcentaje basado en los sólidos poliméricos.

25

30

1

TABLA V

Sumario de pesos moleculares y monómeros residuales resultantes de las
ciador¹

VARIABLES DEL PROCESO

5

Ej.	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición de iniciador ¹
20	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS
22	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,2	3SBS:1APS

10

1

APS = persulfato amónico, SBS = bisulfato sódico.

TABLA V (continuación)

Sumario de pesos moleculares y monómeros resultantes de las variaciones en la concen

15

Respuestas

Ej.	ΔT , °F (°C)	pH	Peso molecular	Monó Acido acrí
20	160 (89)	1,9	19.000	0,4
15	155 (86)	2,2	9.400	0,2
22	141 (78)	2,2	5.900	0,2

20

2

Porcentaje basado en los sólidos poliméricos.

25

30

TABLA V

monómeros residuales resultantes de las variaciones en la concentración del iniciador¹

Variables del proceso

<u>Concentración de monómeros (%)</u>	<u>pH del monómero</u>	<u>Composición de iniciador¹</u>	<u>Concentración del iniciador (%)</u>	<u>Temperatura de iniciación, °F (°C)</u>
31	2,1	3SBS:1APS	10	180 (82)
31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
31	2,2	3SBS:1APS	30	180 (82)

sulfato sódico.

TABLA V (continuación)

eros resultantes de las variaciones en la concentración del iniciador¹

Respuestas

<u>Peso molecular</u>	<u>Monómero residual²</u>	
	<u>Acido acrílico</u>	<u>Acrilato de metilo</u>
19.000	0,4	0,2
9.400	0,2	0,05
5.900	0,2	0,15

oliméricos.

1

TABLA VI

Efecto de la temperatura de iniciación sobre el peso molecular y el monómero residual de los copolímeros de ácido acrílico-acrilato de

Ej.	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Variables del proceso		Temperatura de iniciación, °F (°C)
				Composición del iniciador	Concentración del iniciador, (%)	
23	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	10	100 (38)
24	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	10	140 (60)
20	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	10	180 (82)
26	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	20	100 (38)
27	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	20	160 (71)
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:IAPS	20	180 (82)

5

10

15

1 APS = persulfato amónico, SBS = bisulfito sódico.

20

TABLA VI (continuación)

Efecto de la temperatura de iniciación sobre el peso molecular y el monómero residual de los copolímeros de ácido acrílico-acrilato de

Ej.	ΔT, °F (°C)	pH	Peso molecular	Monómero residual ²	
				Acido acrílico	Acrilato de metilo
23	157 (87)	-	24.000	0,13	< 0,03
24	166 (92)	-	21.000	0,75	< 0,03
20	160 (89)	1,9	19.000	0,4	0,2
26	170 (94)	-	7.100	0,33	< 0,03
27	163 (90)	-	10.000	0,6	0,5
15	155 (86)	2,2	9.400	0,2	0,05

3.

25

30

2

1

TABLA VI

Efecto de la temperatura de iniciación sobre el peso molecular y el monómero residual

5

metilo

Variables del proceso

10

Ej.	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹	Cor ini
23	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	
24	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	
20	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	
26	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	
27	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	

15

1

APS = persulfato amónico, SBS = bisulfito sódico.

TABLA VI (continuación)

Efecto de la temperatura de iniciación sobre el peso molecular y el monómero residual

20

metilo

Respuestas

25

Ej.	ΔT , °F (°C)	pH	Peso molecular	Monómero res Ácido acrílico
23	157 (87)	-	24.000	0,13
24	166 (92)	-	21.000	0,75
20	160 (89)	1,9	19.000	0,4
26	170 (94)	-	7.100	0,33
27	163 (90)	-	10.000	0,6
15	155 (86)	2,2	9.400	0,2

30

2

TABLA VI

Ensayo sobre el peso molecular y el monómero residual de los copolímeros de ácido acrílico-acrilato de

metilo

Variables del proceso

<u>Conversión de monómeros (%)</u>	<u>pH del monómero</u>	<u>Composición del iniciador¹</u>	<u>Concentración del iniciador, (%)</u>	<u>Temperatura de iniciación, °F (°C)</u>
31	2,1	3SBS:1APS	10	100 (38)
31	2,1	3SBS:1APS	10	140 (60)
31	2,1	3SBS:1APS	10	180 (82)
31	2,1	3SBS:1APS	20	100 (38)
31	2,1	3SBS:1APS	20	160 (71)
31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)

sulfito sódico.

TABLA VI (continuación)

Ensayo sobre el peso molecular y el monómero residual de los copolímeros de ácido acrílico-acrilato de

metilo

Respuestas

<u>Peso molecular</u>	<u>Monómero residual²</u>	
	<u>Acido acrílico</u>	<u>Acrilato de metilo</u>
24.000	0,13	< 0,03
21.000	0,75	< 0,03
19.000	0,4	0,2
7.100	0,33	< 0,03
10.000	0,6	0,5
9,400	0,2	0,05

TABLA VII

Comparación de pesos moleculares y monómeros residuales sobre polímeros de acrilato de metilo y etilo preparados

en diversas condiciones de procedimiento

Ej.	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador	Concentración del iniciador (%)	Temperatura de iniciación, °F (°C)
20	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	10	180 (82)
30	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS	10	180 (82)
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
32	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS	20	180 (82)
33	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	20	140 (60)
34	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS	20	140 (60)
24	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	10	140 (60)
36	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS	10	140 (60)

1 SBS = bisulfito sódico, APS = persulfato amónico

TABLA VII

Comparación de pesos moleculares y monómeros residuales sobre polímeros en diversas condiciones de proced

Ej.	Composición de monómeros	Concentración de monómeros (%)	pH del monómero	Composición del iniciador ¹	Con del	
20	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS		
30	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS		
15	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS		
32	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS		
33	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS		
34	80 % ácido acrílico 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS		
15	24	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de metilo	31	2,1	3SBS:1APS	
36	80 % ácido acrílico- 20 % acrilato de etilo	31	-	3SBS:1APS		

¹ SBS = bisulfito sódico, APS = persulfato amónico

1

5

10

15

20

25

30

TABLA VII

ares y monómeros residuales sobre polímeros de acrilato de metilo y etilo preparados
en diversas condiciones de procedimiento

<u>Concentración de monómeros (%)</u>	<u>pH del monómero</u>	<u>Composición del iniciador</u>	<u>Concentración del iniciador (%)</u>	<u>Temperatura de iniciación, °F (°C)</u>
31	2,1	3SBS:1APS	10	180 (82)
31	-	3SBS:1APS	10	180 (82)
31	2,1	3SBS:1APS	20	180 (82)
31	-	3SBS:1APS	20	180 (82)
31	2,1	3SBS:1APS	20	140 (60)
31	-	3SBS:1APS	20	140 (60)
31	2,1	3SBS:1APS	10	140 (60)
31	-	3SBS:1APS	10	140 (60)

ersulfato amónico

TABLA VII (continuación)

Comparación de pesos moleculares y monómeros residuales sobre polímeros de acrilato de metilo y etilo preparados en diversas condiciones de procedimiento

Ej.	ΔT, °F (°C)	pH	Peso molecular	Monómero residual ²	
				Acido acrílico	Acrilato de metilo
20	160 (89)	1,9	19.000	0,4	0,2
30	133 (74)	1,9	23.000	1,4	<0,2
15	155 (86)	2,2	9.400	0,2	0,05
32	151 (84)	1,7	9.400	0,5	<0,2
33	172 (95,5)	-	8.900	0,02	<0,03
34	181 (100,5)	1,8	9.500	0,7	<0,2
24	166 (92)	-	21.000	0,75	<0,03
15	170 (94)	1,9	22.000	0,9	0,2

² Porcentaje basado sobre los sólidos poliméricos.

1

TABLA VII (continuaci

Comparación de pesos moleculares y monómeros residuales sobre polímeros
en diversas condiciones de procedimie

Respuestas

5

<u>Ej.</u>	<u>ΔT, °F (°C)</u>	<u>pH</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>Acido acríli</u>
20	160 (89)	1,9	19.000	0,4
30	133 (74)	1,9	23.000	1,4
10 15	155 (86)	2,2	9.400	0,2
32	151 (84)	1,7	9.400	0,5
33	172 (95,5)	-	8.900	0,02
34	181 (100,5)	1,8	9.500	0,7
24	166 (92)	-	21.000	0,75
15 36	170 (94)	1,9	22.000	0,9

15

2

Porcentaje basado sobre los sólidos poliméricos.

20

25

30

TABLA VII (continuación)

monómeros residuales sobre polímeros de acrilato de metilo y etilo preparados en diversas condiciones de procedimiento

Respuestas

<u>Peso molecular</u>	<u>Monómero residual²</u>	
	<u>Acido acrílico</u>	<u>Acrilato de metilo</u>
19.000	0,4	0,2
23.000	1,4	<0,2
9.400	0,2	0,05
9.400	0,5	<0,2
8.900	0,02	<0,03
9.500	0,7	<0,2
21.000	0,75	<0,03
22.000	0,9	0,2

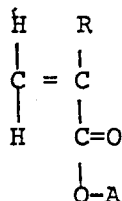
idos poliméricos.

1 Resulta evidente que el peso molecular de cualquier copo-
límerno determinado puede ser modificado alterando uno o más
de los parámetros de reacción antes descritos. Seleccionando
5 el parámetro determinado a cambiar, es posible controlar con
extraordinaria precisión el peso molecular del copolímero
acabado.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debe-
rá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un método de preparación de copolímeros de ácidos vi-
nilcarboxílicos y acrilatos de alquilo inferior selecciona-
dos entre alquilato de metilo o acrilato de etilo, siendo la
fórmula de los ácidos vinilcarboxílicos antes de la polimeri-
zación la siguiente:



20 donde R es H o CH₃ y A está seleccionado entre iones de hi-
drógeno, amonio o metal alcalino; cuyo método consiste en
polimerizar una solución acuosa del ácido vinilcarboxílico
con el acrilato de alquilo inferior en un reactor tubular,
a una presión comprendida entre 50 y 350 psig (3,5 y 24 kg/
cm² manométricos), siendo dicha presión suficiente para mante-
25 ner las sustancias reaccionantes en estado líquido, en presen-
cia de un catalizador de radicales libres mientras se mantie-
nen las condiciones de la reacción dentro de los límites in-
dicados a continuación:

- 30 I. Sólidos monoméricos 20-50 % en peso
II. Temperatura de iniciación,
°F (°C) 80-180 °F (27-82°C)

1

III. pH del monómero 1,0-6,0

IV. Concentración del iniciador 2,0-12 % en peso (sobre el monómero)

5

V. Relación ponderal de ácido vinil carboxílico a acrilato de alquilo inferior 60/40 - 95/5

VI. Tiempo de permanencia 1-15 minutos

teniendo el copolímero de acrilamida y ácido vinilcarboxílico un peso molecular comprendido entre 3000 y 300.000.

10

2. Un método según la Reivindicación 1, donde el catalizador de radicales libres es un catalizador redox y la presión del reactor está comprendida entre 150 y 200 psig (10,5 y 14 kg/cm² manométricos).

15

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, donde el peso molecular del copolímero de ácido vinilcarboxílico/acrilato de alquilo inferior está comprendido entre 10.000 y 25.000.

4. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 o 3, donde R es hidrógeno.

20

5. Un método según la Reivindicación 4, donde A es sodio.

6. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el acrilato de alquilo inferior es acrilato de metilo, el ácido vinilcarboxílico es ácido acrílico y la relación de ácido acrílico a acrilato de metilo es aproximadamente 80:20.

25

7. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el catalizador de radicales libres es persulfato amónico.

30

8. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde se utiliza un agente de transferencia de cadenas seleccionado entre el grupo formado por ácido tioglic

1 cólico y ácido glicólico.

5 9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " UN METODO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS DE ACIDOS VINILCARBOXILICOS ".

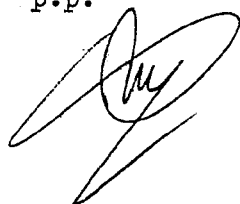
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 27 de Noviembre de 1979

BERNARDO UNGRIA

p.p.



15

20

25

30