



26 ABR

PATENTE DE INTRODUCCION

192706

INTRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

192 06

MEMORIA DESCRIPTIVA
sobre:

"Procedimiento de polimerización en emulsión de ésteres
vinílicos y de otros compuestos orgánicos no saturados".

=====

SOLICITANTE: SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY, domiciliada en
RENORY-OUGRÉE, Bélgica.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de polimerización en emulsión acuosa de ésteres vinílicos y de otros compuestos orgánicos no saturados y en particular del acetato vinílico.

- 5. En sí, esta polimerización en emulsión acuosa, de compuestos orgánicos no saturados, es una operación muy conocida desde hace mucho tiempo. Las condiciones operatorias que han de tenerse en cuenta para obtener productos de un peso molecular determinado, se definen en numerosas patentes que hacen resaltar, cuando se trate, por ejemplo, del
- 10.

192706²⁵ AB



acetato vinílico, el papel que, individualmente, o en combinación, pueden desempeñar factores tales como la concentración y la pureza de los reactivos (monómeros y coadyuvantes), la naturaleza de los catalizadores, los agentes reguladores o modificadores del peso molecular, los agentes estabilizadores de la emulsión (coloides protectores), los agentes emulgadores, etc.

15. Aun cuando en general, las condiciones en las que se aplican la mayor parte de estos factores están bien establecidas y son satisfactorias desde el punto de vista técnico, no sucede lo mismo en lo que respecta a los emulgadores que se utilizan por lo general hasta ahora.

20. En efecto, eligiendo estos emulgadores, sobre todo teniendo en cuenta las propiedades emulgadoras propiamente dichas, las cuales, por una concentración lo más débil posible, en emulgador, deben asegurar una dispersión fina del monómero en el medio reaccional, así como la estabilidad del latex, se han descuidado, por el contrario, otras características importantes, tanto para la facilidad de llevar a cabo las operaciones de polimerización, como para la calidad de los productos polímeros obtenidos. Estas propiedades complementarias a tener en consideración, son entre otras, la naturaleza más o menos espumosa del emulgador, su estabilidad química y térmica, así como la extensión de la zona donde se ejerce su actividad.

30. En lo que respecta más especialmente a la facultad que tienen la mayor parte de los emulgadores, de producir una masa espumosa abundante durante su empleo, es preciso hacer observar que en la técnica de la polimerización esta propiedad es extremadamente molesta y desfavorable para

40.

192706

26 AB



la obtención de productos bien homogéneos y de cualidades técnicas irreprochables. En efecto, se sabe que para realizar estos objetivos, es preciso ejecutar la polimerización a una temperatura lo más constante posible, exactamente controlada, y evitar todo recalentamiento lo mismo general que local.

45.

Ahora bien, la masa espumosa, excelente aislante térmico, forma una pantalla calorífica en la superficie de la emulsión, impidiendo así el cambio de calor entre el baño de monómero en reacción de polimerización y los refrigerantes eventuales o la doble envoltura refrigerada del aparato en el que se efectúa la polimerización.

50.

No siendo de este modo el calor de reacción evacuado regularmente, la temperatura de la masa, se eleva, lo cual, acelerando la reacción, aumenta todavía más el calor

55.

desprendido y provoca un embalamiento de la reacción, tanto más perjudicial a las cualidades técnicas de los polímeros obtenidos, cuanto más elevada es la temperatura que se alcanza durante la polimerización. Esta influencia desfa-

60.

vorable que la naturaleza espumosa del emulgador ejerce sobre el control térmico de la reacción se manifiesta especialmente también por el papel desempeñado por la velocidad de agitación del medio de reacción. Se ha comprobado, en efecto, que cuanto más espumoso es el emulgador

65.

empleado, más difícil se hace, con agitación rápida, regular la temperatura a un grado determinado y constante, del principio al final de la operación.

70.

Ensayos comparativos de polimerización, con emulgadores variados, han demostrado que entre los productos experimentados, el sulfato oleocetílico, además de propieda-

192706



des emulgadoras excelentes, presente una inercia especial para formar masas espumosas, propiedad insospechada y sorprendente para un producto de la serie de sulfatos de alcoholes superiores.

75. Este producto que se prepara, por ejemplo, por sulfatación por medio de ácido sulfúrico concentrado o de ácido clorosulfónico de la fracción $C_{16} - C_{18}$ de los alcoholes grasos, obtenidos por hidrogenación del aceite de coco a alta presión y neutralización por sosa, contendrá de preferencia, un 20%

80. de alcoholes (oléico y cetílico) combinados, menos de 5% de alcoholes libres y todo lo más un 4% de sulfato de sosa (procedente de la neutralización). A las buenas propiedades emulgadoras de los sulfatos de alcoholes superiores, en general, el sulfato oleo-cetílico une una inercia notable a

85. la formación de masas espumosas, lo cual permite suprimir o atenuar en gran medida, los inconvenientes resultantes, en general, del empleo de emulgadores en la polimerización.

Este débil poder espumoso del sulfato oleocetílico se considera especialmente útil en la prosecución de las operaciones de polimerización en autoclaves provistos de refrigerantes de reflujo. Debido a la ^{resultante}desgasificación continua de la evaporación que constantemente se repite del monómero

90. que refluye continuamente al baño de reacción, la tendencia, muy molesta, a la formación de masas espumosas en estos aparatos es excesivamente pronunciada. Por eso, la presencia de un

95. emulgador poco espumoso, como el sulfato oleocetílico, constituye en sí una ventaja de las más apreciables para la marcha y la regulación de estas operaciones.

Además, este emulgador especial, objeto de la presente invención, está dotado de una estabilidad química y térmica

100.



muy elevada, lo cual presenta otras ventajas suplementarias apreciables.

La estabilidad química, en relación, por ejemplo, con la hidrólisis, preservando al emulgador de todo deterioro en las condiciones y en el medio de polimerización, le permite ejercer plenamente su actividad durante toda la duración de la operación.

105.

Por otra parte, debido a la estabilidad térmica del emulgador, preservándolo de la descomposición durante la elaboración y al permanecer dicho emulgador eventualmente incorporado a la resina, se consigue fabricar objetos exentos de un matiz indeseable y cuyas cualidades mecánicas no se alteran debido a la presencia de productos de descomposición.

110.

Además, el sulfato oleocetílico presenta también la gran ventaja, de conservar su actividad emulgadora en límites de valor pH muy extensos, y especialmente en los límites en que evolucionan normalmente las reacciones de polimerización. Esta propiedad, muy valiosa desde el punto de vista técnico, es más bien excepcional por lo que afecta a los emulgadores, los cuales, por lo general, no actúan como tales más que en una zona de pH óptimo, bastante estrecha.

115.

120.

Ahora bien, se sabe que en el curso de una operación de polimerización, el pH de la emulsión varía espontáneamente, ya sea por hidrólisis parcial del monómero, como en el caso del cloruro o del acetato vínicico, o ya sea también por unión lateral de las moléculas (en lugar de polimerización en cadena) con liberación de ácido. Los medios habitualmente empleados con otros emulgadores más sensibles a las variaciones

125.

130.



del valor pH, consisten, ya sea en enromar el medio de reacción, o ya sea en emplear un emulgador que, actuando con su eficacia óptima solamente entre límites bastante estrechos del pH, mantiene, por el contrario, este pH en un medio cualquiera por efecto de enromado.

135.

Estas dos disposiciones presentan, sin embargo, inconvenientes, debido a que los electrolitos introducidos como enromadores en el primer caso, afectan desfavorablemente la estabilidad del latex, y en el segundo caso porque el empleo de emulgadores-enromadores, exige fuertes concentraciones de estos emulgadores, por lo general jabones, particularmente potásicos, cuya presencia arrastra la formación de ácidos grasos libres, que perjudican a las cualidades de las emulsiones y de los productos acabados.

140.

Con el sulfato oleocetílico cuya acción emulgadora se mantiene prácticamente intacta a valores de pH entre 2 y 7, no se presentan estos inconvenientes. Los ejemplos que siguen y que se aplican más especialmente a la polimerización del acetato y del cloruro vinílico ilustran el procedimiento según la invención, sin limitarlo, sin embargo, ni a los modos operatorios especialmente descritos, ni a los productos - materias polimerizables y coadyuvantes - que se mencionan expresamente. Así, pues, ha de hacerse notar especialmente que la invención se aplica a la preparación de otros

145.

150.

polímeros vinílicos tales como los copolímeros de cloruro y acetato vinílico, así como a polímeros estirénicos, olefínicos, diolefínicos, etc. y a sus copolímeros entre sí o con los polímeros vinílicos.

155.

Por otra parte, es evidente, que la invención no se limita al empleo de sulfato oleocetílico procedente de la

160.



fracción C₁₆ a C₁₈ del aceite de coco, pero que abarca también cualesquiera otras mezclas o combinaciones de los sulfatos de alcohol oléico y de alcohol cetílico, tales como pueden obtenerse, por ejemplo, partiendo del aceite de espermaceti

165. hidrogenado o por mezcla apropiada de los sulfatos individuales o de productos que los contengan.

Primer ejemplo:

- Se pone en ebullición a reflujo durante 6 horas, a la temperatura de ebullición de 66° C. del azeotropo agua/acetato vinílico, una mezcla de reacción que contenga, en emulsión en el agua, acetato vinílico monómero, un agente estabilizador de la emulsión (por ejemplo, la metilcelulosa), un agente regulador del peso molecular (por ejemplo, el acetaldehído), un catalizador de polimerización, (por ejemplo, persulfato potásico) y sulfato oleocetílico como emulgador.
170. Con este objeto, se introduce primero en el recipiente de reacción, 2.200 kgs. de acetato vinílico que contiene 1% de acetaldehído y se añaden después 2.500 kg. de agua purificada que contenga 2,5% de metilcelulosa así como 100 kgs. de agua purificada, que contenga 2,2% de sulfato oleocetílico y 5 kg. de una solución acuosa a 50% de persulfato potásico.
175. 180.

- Gracias a la exotermicidad de la reacción la temperatura de ebullición de 66° C. del azeotropo agua/acetato vinílico se mantiene sin necesidad de calentamiento alguno, y transcurridas unas 6 horas, el monómero está polimerizado en la proporción de un 92%. Entonces se recupera el monómero no transformado por destilación y el latex de polímero por filtración sobre tamiz. Colado directamente, por ejemplo, en barriles, este latex puede ser enviado en forma no plastificada, pero puede también acondicionarse por medio de plastificantes tales
185. 190.

19270626



como el fosfato tricresílico, los ftalatos dibutílico o dioctílico, etc.

Evidentemente pueden tambien emplearse otros cuadyuantes equivalentes y especialmente:

195.

- como reguladores del peso molecular: otros aldehidos en lugar de acetaldehido.

200.

- como estabilizadores de la emulsión (coloide protector): etilocelulosa, alcohol polivinílico, ésteres polivinílicos parcialmente hidrolizados, etc... en lugar de metilocelulosa.

- como catalizadores de polimerización: percompuestos en general, tales como el agua oxigenada, el persulfato amónico, perboratos, percarbonatos, etc., peróxidos orgánicos tales como el peróxido de benzoilo, en lugar de persulfato potásico.

205.

Gracias a la presencia del sulfato oleocetílico, como emulgador, según el invento, la polimerización en todos estos casos, evoluciona de modo muy regular, sin formación de espuma, y sin recalentamiento de la emulsión y da productos polímeros de peso molecular netamente determinado y por

210.

consiguiente propiedades químicas, físicas y mecánicas bien definidas y reproducibles.

Segundo ejemplo:

215.

Se introducen en un autoclave 500 kgs. de cloruro vinílico y se añaden después 1260 litros de agua purificada, 0,8 kg de persulfato potásico o amónico como catalizador de polimerización así como unos 2 kgs. de sulfato oleocetílico.

220.

Se calienta la mezcla a la temperatura de 40° C. por ejemplo, durante 10 a 12 horas. De este modo se obtiene un producto polimerizado de peso molecular de unos 35.000.

192706

- 9 -

26 ABR.



Al final de la polimerización se obtiene un latex de cloruro polivinílico que se separa por floculación y filtración según los procedimientos clásicos conocidos.

N O T A

225. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren el principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de
230. Introducción por 10 años en España: PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSION DE ÉSTERES VINÍLICOS Y DE OTROS COMPUESTOS ORGANICOS NO SATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.º = Procedimiento de polimerización en emulsión
235. de ésteres vinílicos y de otros compuestos orgánicos no saturados, polimerizables en general, y más especialmente de ésteres vinílicos, tales como el acetato y el cloruro vinílico, produciendo dicho procedimiento perfeccionado como resultados técnicos, durante la polimerización, la supresión o la atenuación de la formación molesta de masas espumosas
240. así como la posibilidad de efectuar la polimerización entre límites muy extensos del valor pH, el mantenimiento del estado de emulgación en condiciones operatorias muy variadas y la obtención de productos polimerizados exentos de matices
245. indeseables debido a una descomposición térmica del emulgador que permanece incorporado a los productos polimerizados, caracterizándose dicho procedimiento porque se utilizan como producto emulgador sulfatos sódicos denominados oleocetíficos, es decir, combinaciones o mezclas apropiadas de sulfatos
250. dobles de los alcoholes oléico y cetífico.

192706² 6 ABR



22. = Procedimiento de polimerización en emulsión de ésteres vinílicos y de otros compuestos orgánicos no saturados, caracterizado porque la polimerización en emulsión acuosa se ejecuta por medio de dichos sulfatos denominados oleocetíficos que se emplean como emulgadores.

255.

32. = Procedimiento de polimerización en emulsión de ésteres vinílicos y de otros compuestos orgánicos no saturados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

260.

Madrid, 26 ABR. 1950

SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE ET DES
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY.

Per Poder de J. GOMEZ ACERO

REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL