

207845

P - 10.700

Cas P. 52/I.



207845

20 FEB. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVIC, S.A., entidad belga, establecida en
33 rue Prince Albert, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN EMULSION".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se refiere a un procedimiento para la polimerización y copolimerización, en emulsión acuosa, de compuestos orgánicos monómeros no saturados, insolubles o poco solubles en agua, que contienen el grupo $\text{CH}_2=\text{C}<$. El procedimiento se aplica parti-



cularmente a la polimerización de los compuestos de vinilo y de vinilideno, al acetato de vinilo, a los esteres del ácido acrílico y metacrílico, a los nitrilos acrílicos y metacrílicos, a los compuestos alquílicos, a las mezclas de dos o de varios de estos compuestos en presencia o no de sustancias no polimerizables.

La finalidad principal del invento consiste en crear un procedimiento que permita obtener por polimerización en emulsión, un látex de muy buena estabilidad, al mismo tiempo que solamente se utiliza una cantidad reducida de agente emulsionante.

Es sabido que las reacciones de polimerización, en estado de emulsión, de compuestos de vinilo, de vinilideno o de otras sustancias polimerizables necesitan la incorporación de cantidades determinadas de agente emulsionante. En la práctica, con el objeto de obtener un latex estable, que permita una cómoda recuperación del polímero, se adicionan-antes de la polimerización o en el curso de ella-cantidades de agente emulsionante que exceden las que son rigurosamente necesarias para el mecanismo de la polimerización en emulsión.

Este exceso de agente emulsionante presenta graves inconvenientes. En efecto, algunos de estos compuestos son inhibidores que disminuyen la velocidad de la polimerización. Además, todo exceso de emulsionante exige un consumo suplementario de reactivos químicos para romper la emulsión cuando se recupere el polímero. Por añadidura tanto unos como otros permanecen parcialmente en el producto

207845

20 FEB 1951



acabado, lo que tiende a perjudicar las propiedades de los polímeros obtenidos.

5 El invento tiene por objetivo evitar estos inconvenientes. Permite formar un latex muy estable, por polimerización y/o copolimerización en emulsión de los má-
nómeros que contienen el grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ a pesar de emplear una cantidad reducida de agente emulsionante; se caracte-
riza por el hecho de que se efectúa la polimerización en
10 presencia de un agente emulsionante preparado "in situ" por saponificación de un ácido orgánico, soluble en el monómero y conteniendo por lo menos 10 (preferentemente, 10 a 18) átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada, por medio de una base orgánica o inorgánica soluble en el agua.

15 Entre los numerosos agentes emulsionantes que pueden ser utilizados de acuerdo con el procedimiento de esta invención, se pueden citar más especialmente: las sales de metales, alcalinos, de amonio o de amina de los ácidos lauricos, palmíticos, linoleicos, esteárico, dial-
20 kilosuccínico, alquilnaftaleno sulfónico, laurílico y oleílico sulfúrico, sulfuricooleico, etc.

Los elementos utilizados para la prepara-
ción del agente emulsionante pueden ser adicionados con los elementos constitutivos de la emulsión, disolviendo
25 a estos, por ejemplo: en su fase respectiva, es decir; los ácidos orgánicos en el o los monómeros y la base en

20 FEB.



5 el agua. Este modo de operar presenta la ventaja de poder efectuar la saponificación en la cara neutra de los constituyentes a emulsionar. Resulta de ello un poder emulsionante acrecido del producto de saponificación y un estado de dispersión netamente mejor que cuando se prepara la emulsión con la adición de un agente emulsionante previamente dispuesto.

10 Las materias primas utilizadas para la preparación "in situ" del emulsionante pueden ser adicionadas completamente antes o bien al comienzo de la polimerización; no obstante, cuando la velocidad de la saponificación resulta demasiado rápida en comparación con la velocidad de la polimerización, puede adicionarse progresivamente uno de estos elementos, sea el ácido, sea la base e incluso ambos.

15 Los catalizadores utilizados normalmente para la polimerización en emulsión ordinaria, resultan convenientes para la aplicación del procedimiento que constituye el objeto de la presente invención. Los sistemas catalíticos a base de compuestos peroxidados (Agua oxigenada, persulfatos, perboratos, peróxidos orgánicos) o de compuestos azoicos producen buenos resultados.

20 Según las características del sistema catalítico, la polimerización se efectúa en presencia o en ausencia de oxígeno.

25 Los ejemplos siguientes en los cuales todas las partes se indican en peso, ilustran la práctica del invento y hacen resaltar las ventajas resultantes de la apli-



20 FEB

cación del procedimiento.

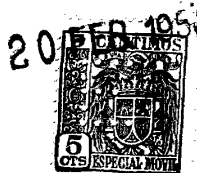
EJEMPLO 1: En un autoclave, provisto de un dispositivo agitador, se introducen 1800 partes de agua, desaireada y llevada a 50°C, 1.2 partes de ácido palmítico en peji-
5 tas, 0,25 partes de persulfato de potasio y partes de distilamina. Después de haber cerrado el autoclave, se desaloja la atmósfera gaseosa mediante una corriente de nitrógeno y se realiza un vacío de por lo menos 710 mm de mercurio. Se introducen entonces, bajo presión, 1000 partes
10 de una mezcla de 900 partes de cloruro de vinilo y de 100 partes de cloruro de vinilideno recientemente rectificadas.

Habiendo puesto en marcha la agitación, se mantiene la temperatura de 50°C mediante un dispositivo externo que permite calentar o enfriar a voluntad.

15 Durante 9 horas aproximadamente, se mantiene la presión de régimen a 6.5 Kgr. e/cm², que después comienza a descender progresivamente para alcanzar después de marchar durante 12 horas, 3 Kgr. y e/cm². En este momento, se da escape a los monómeros no convertidos -es decir:
20 se dejan escapar los monómeros no convertidos que se hallan presentes en estado de vapor.

El látex obtenido posee un contenido en copolímero de 30% y contiene 93-96% de monómeros convertidos.

25 Este latex se caracteriza por una notable estabilidad; sometido a una violenta agitación solo se coagula después de 15 minutos, mientras que un latex obtenido introduciendo, desde el comienzo, la cantidad corres-



pondiente de la sal de la dietilamina y del ácido palmítico previamente preparado, (o sean: 2 partes) se coagula, bajo el efecto de la misma agitación violenta, después de 5 minutos aproximadamente.

5 Para obtener un latex que posea propiedades de estabilidad comparables a las del producto obtenido conforme el procedimiento del presente invento, hubiera sido necesario adicionar una cantidad doble de la sal de la dietilamina y del ácido palmítico prefabricado.

10 El copolímero preparado conforme el procedimiento del ejemplo, presenta además una estabilidad térmica y fotoquímica, una transparencia de las películas pasadas por la calandria, mejores que las del producto obtenido con el agente emulsionante prefabricado, si las
15 restantes condiciones permanecen idénticas a las del ejemplo.

EJEMPLO 2: En un autoclave, provisto de un dispositivo de agitación, se introducen 1800 partes de agua desaireada y llevada a 55°C, en la que se han disuelto 0.25 partes
20 de persulfato de potasio, y 2.5 partes de sosa cáustica. Después de haber cerrado el autoclave, se desaloja la atmósfera por circulación de una corriente de nitrógeno y se introducen bajo presión, 1000 partes de cloruro de vinilo monómero en el cual han sido disueltas preliminarmente
25 1.5 partes de ácido láurico.

Después de haber mantenido la temperatura interior de autoclave a 55°C, se observa una disminución de la presión interior que se manifiesta hacia la décima

207845

20 FEB.



hora. Después de haber funcionado durante 13 horas, esta presión no alcanza ya más que 4 Kgr.e/cm².

En este momento, se deja que escape el monómero que no ha reaccionado y se separa un latex de polícloruro de vinilo de una concentración de 30%. Este látex contiene 95% del monómero utilizado. Sometido a una agitación idéntica a la del primer ejemplo, no se coagula sino después de 18 minutos, mientras que el latex preparado por polimerización, en presencia de 1.5 partes de laurato sódico, se coagula después de 4 minutos, cuando es sometido a la misma experiencia de agitación.

EJEMPLO 3: En el mismo autoclave utilizado para los ejemplos precedentes, se introducen 1800 partes de agua, calentada a 45°C, 1.2 partes de aceite de ricino sulfonado no neutralizado, 0.2 partes de persulfato de amoníaco, 0.002 partes de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 15 partes de una solución acuosa de sosa cáustica al 10%, resultando, sin embargo, esta adición insuficiente para neutralizar todo el aceite de ricino sulfonado. Después de haber hecho un barrido con un gas inerte, se introducen 1000 partes de cloruro de vinilo y se regula la temperatura del autoclave a 45°C.

Después de 10 horas de funcionamiento, se introducen, bajo presión, 10 partes de sosa cáustica a 10%. Después de 14 horas, la presión interior comienza a descender y la reacción se detiene después de 17 horas, cuando el 95% del monómero ha reaccionado.

207845

20



El latex de 30% de policloruro de vinilo así obtenido se caracteriza por una estabilidad correspondiente a 12 minutos de una agitación idéntica a la de los ejemplos precedentes.

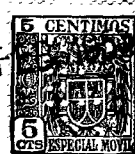
5 La estabilidad del latex, obtenido agitando, en dos veces, la misma cantidad de aceite de ricino sulfonado, previamente neutralizado por NaOH, se caracterizaría por una ruptura del latex después de 5 minutos de agitación.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica el 11 de Marzo de 1952, bajo el número 398.465, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Procedimiento para la polimerización y la copolimerización, en emulsión acuosa, de monómeros que contengan el grupo $\text{CH}_2=\text{C}<$, caracterizado porque se
20 opera en presencia de un agente emulsionante, preparado



5 "in situ" por saponificación de un ácido orgánico, soluble en el monómero y conteniendo por lo menos 10 (preferiblemente, 10 a 18) átomos de carbono en la cadena hidrocarburada, mediante una base orgánica o inorgánica, soluble en el agua.

10 2º. - Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido orgánico utilizado para la preparación del emulsionante es introducido en solución en el monómero, mientras que la base se introduce en estado disuelto en la fase acuosa.

15 3º. - Procedimiento conforme las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que una fracción de las materias primas utilizadas para la preparación "in situ" del emulsionante es introducida en el curso de la polimerización.

4º. - Un procedimiento de polimerización en emulsión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

20 FEB. 1953

Alberto de Elzaburu
Por Poder