

347479

P - 36.401

IX/Pat. Abt. hp 9188

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en 22, Prinzregentenstr, 22, Munich, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZA-
CION DE COMPUESTOS ORGANICOS OLEFINICABLES INSATURADOS
EN DISPERSION ACUOSA" (Clase Internacional 008f)



Es conocido polimerizar compuestos orgánicos insaturados en dispersión acuosa con ayuda de sistemas redox. De esta manera, se obtienen polímeros con propiedades satisfactorias, en tiempos de reacción relativamente cortos y a bajas temperaturas.

5

Hasta ahora se han hecho conocer diversos sistemas Redox. Estos están constituidos por compuestos que actúan como oxidantes tales como percompuestos inorgánicos u orgánicos, y compuestos que actúan como reductores, tales como formaldehído-sulfoxilato de sodio, tiosulfatos, ditionitos, bisulfitos, aminas, ácidos sulfínicos o compuestos oxicarboxílicos. En muchísimos casos es necesaria, para la activación de estos sistemas, la utilización conjunta de sales de metal pesado, por ejemplo de sales de hierro, cromo, manganeso, níquel o cobalto. Sin embargo, la utilización de dichas sales metálicas, que en la transformación sólo con dificultad pueden ser eliminadas completamente de los polímeros, conduce frecuentemente a fenómenos desagradables. Así, por ejemplo, ya con un pequeño contenido de sales de hierro, cromo, manganeso, níquel o cobalto aparecen fuertes coloraciones en muchos polímeros.

10

15

20

Se ha encontrado ahora, que en la polimerización o copolimerización de compuestos orgánicos olefínicamente insaturados en dispersión acuosa, utilizando sistemas redox que contienen percompuestos orgánicos o inorgánicos, se pueden evitar las desventajas indicadas cuando se utiliza en calidad de agente de reducción, hidrógeno o compuestos que desprenden hidrógeno, y se trabaja en presencia de metales nobles del grupo VIII del sistema

25

30



periódico, dispersados coloidalmente.

Según el procedimiento de acuerdo con el invento, se pueden polimerizar, solos o en mezcla, todos los compuestos olefinicamente insaturados, de los que se conoce que son capaces de polimerizarse con ayuda de formadores de radicales libres. Como ejemplos de dichos monómeros se citarán: olefinas, tales como etileno, propileno y butileno; halogenuros de vinilo, tales como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; esterés de vinilo, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo o laurato de vinilo; cianuro de vinilideno; compuestos acrílicos, tales como acrilonitrilo y amida del ácido acrílico; ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, tales como ácido acrílico y metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico, anhídrido del ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, o ácido tetrahidroftálico; monoesteres y di-esteres de estos ácidos, tales como los esterés metílico, etílico y butílico del ácido acrílico y del ácido metacrílico; éster 2-etilhexílico, éster de glicidilo y éster de dialcoholminoetilo del ácido acrílico y del ácido metacrílico; éster etílico del ácido crotonico; éster dimetílico, éster dietílico y éster di-n-butílico del ácido maléico, éster mono-(2-etilhexílico) del ácido maléico, éster dimetílico, éster dietílico, éster di-n-butílico, éster di-(2-etilhexílico) y éster di-laurílico del ácido fumárico; aldehidos insaturados, tales como acroleína; esterés alílicos, tales como cloruro de alilo, acetato de alilo, ftalato de dialilo y cianurato de trialilo; compuestos β -vinílicos,



tales como vinilpirrolidona; ácido vinilsulfónico y sus sales; compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno y alfa-metilestireno; dienos, tales como butadieno, isopreno y cloropreno.

5 En calidad de percompuestos, se pueden utilizar todos los percompuestos inorgánicos utilizados usualmente en sistemas redox, tales como peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, potasio y amonio, perboratos de metales alcalinos, perfosfatos de metales alcalinos, percarbonatos de metales alcalinos, y además percompuestos orgánicos, tales como hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de di-ter-butilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoylo, peróxido de lauroilo y peróxido de 2,4-diclorobenzoylo, así como percarbonatos de
10 dialcoholo simétricos y asimétricos, así como peróxido de acetilciclohexanosulfonilo. Se utiliza preferiblemente de 0,001 a 2, especialmente 0,001 a 0,5% en peso, referido al monómero o a los monómeros de percompuesto.
15

20 En calidad de agentes de reducción, se pueden utilizar, además de hidrógeno, los compuestos que bajo las condiciones de polimerización dadas desprenden hidrógeno, por ejemplo hidruros de los metales alcalinos, tales como hidruro de sodio e hidruro de litio, hidruros de los metales alcalino-térreos, tales como hidruro de calcio, hidruros de los metales del grupo principal III del sistema periódico, tales como hidruros de boro y aluminio, hidruros complejos, borohidruros de sodio, borohidruro de litio e hidruro de litio y aluminio.
25

30 La presión parcial del hidrógeno utilizado en calidad de agente de reducción de acuerdo con el invento en

15 NOV



un sistema redox para acelerar la polimerización, se encuentra preferiblemente entre 0,01 y 100, especialmente entre 0,1 y 10 atmósferas (absolutas).

5 En el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden utilizar todos los metales nobles del grupo VIII del sistema periódico, es decir platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio, siempre en forma coloidal. Estos se utilizan preferiblemente en forma de soles acuosos, cuya preparación es bien conocida. Es conveniente estabilizar los soles contra la coagulación, de manera conocida, por adición de coloides protectores, tales como gelatina, 10 goma arábiga, polialcohol vinílico, albuminato de sodio, o alginato de sodio. Por razones económicas, y a causa de sus propiedades catalíticas especialmente buenas, se ha de preferir el sol de paladio. Del metal noble se utilizan preferiblemente 0,000001 a 0,1 % en peso, especialmente 0,00001 a 0,001% en peso, referido al monómero o a los monómeros.

20 La proporción en peso de agua a monómeros, tal como es usual en la polimerización de compuestos orgánicos insaturados en dispersión acuosa, se encuentra entre 1:2 y 10:1, preferiblemente 2:3 y 4:1.

25 En calidad de agente dispersante, se pueden utilizar solos o en mezcla todos los agentes emulsionantes y coloides protectores, utilizados usualmente en la polimerización de compuestos orgánicos insaturados en dispersión acuosa. Se prefieren los agentes emulsionantes aniónicamente activos. En calidad de ejemplos de estos se han de indicar: sales alcalinas, especialmente las sales de 30 sodio y potasio, así como de amonio, de ácidos grasos de



5 cadena larga, tales como ácido láurico y ácido esteárico, de ácidos monocarboxílicos insaturados de cadena larga, tales como ácido oléico, de ácidos resínicos, tales como ácido abiético, de esterés alcohólicos de ácido fosfórico, tales como dietilhexilfosfato de sodio, de esterés ácidos de ácido sulfúrico y, alcoholes grasos de ácidos parafinosulfónicos, que se encuentran por ejemplo en el comercio bajo la designación "Mersolate", de ácidos alcohilnaftalenosulfónicos, y esterés dialcohólicos del
10 ácido sulfosuccínico.

También se pueden utilizar agentes emulsionantes catiónicos, tales como bromuro de dodeciltrimetilamonio y agentes emulsionantes anfóteros, tales como dodecilbetaína.

15 En calidad de agentes emulsionantes no generadores de iones se indicarán: esterés parciales de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, tales como monoestearato de glicerina, monolaurato y monopalmitado de sorbitol, éteres parciales de monoalcoholes de cadena larga y de alcoholes polivalentes, polioxietilén-éteres de alcoholes grasos o hidroxicompuestos aromáticos, polioxietilén esterés de ácidos grasos, así como los productos de condensación de polióxido de propileno y polióxido de etileno conocidos bajo el nombre comercial de "Pluronic".

20 Como ejemplos de coloides protectores se indicarán: polialcohol vinílico, el cual contiene eventualmente hasta 40% en moles de grupos acetilo, gelatina, goma arábiga, derivados celulósicos, tales como metilcelulosa soluble en agua, carboximetil-celulosa, hidroxietil-celulosa, hidroximetil-celulosa, así como almidón, polivinilpirroli
30

15 NOV.



dona, sales de los ácidos poliacrílicos y del ácido algi-
nico, poliacrilamidas solubles en agua, así como copolí-
meros del ácido maléico o sus semiesteres con compuestos
vinílicos.

5 La cantidad de los agentes emulsionantes generado-
res de iones y no generadores de iones, tal como es usual
generalmente en la polimerización en dispersión acuosa,
se encuentra entre 0,1 y 2% en peso, y la de los coloides
protectores se encuentra entre 0,1 y 5% en peso, prefe-
10 riblemente entre 0,3 y 2% en peso.

Se pueden utilizar conjuntamente todas las sustan-
cias tampones utilizadas usualmente en polimerizaciones
en dispersión acuosa, tales como carbonato de sodio, am-
oniaco, acetato de sodio y fosfato trisódico.

15 Se ha mostrado, que los sistemas redox de acuerdo
con el invento son extraordinariamente resistentes contra
envenenamientos. Por lo tanto, no es necesario utilizar
los materiales necesarios como carga para la polimeriza-
ción con un grado de pureza mayor que el usual técnicamen-
20 te.

La polimerización se realiza entre -100 y +100°C,
y preferiblemente entre -30 y +50°C. Es una ventaja del
procedimiento de acuerdo con el invento el hecho de que
también a temperaturas por debajo de 20°C, se pueden rea-
25 lizar polimerizaciones en tiempo extraordinariamente cor-
to. Así, por ejemplo, se pueden obtener copolímeros de
etileno, propileno y sus homólogos con esteres de vinilo
y/o otros compuestos oelfínicamente insaturados, con ex-
celente rendimiento, a temperaturas por debajo de +20°C.

30 En el caso de polimerizaciones que se realizan por

5 NOV.



debujo de 0°C, se añaden al agua agentes anticongelantes, tales como metanol, glicerina, glicol y monoetil éter de glicol y sal común.

5 La polimerización de acuerdo con el procedimiento del invento puede realizarse de forma continua o discontinua.

10 Las dispersiones de polímeros obtenidas pueden ser transformadas o tratadas según los métodos conocidos, tales como por ejemplo filtración, coagulación, secado en toberas de pulverización, o secado en rodillos. Los metales de platino que permanecen posiblemente en el polímero, no perturban de ninguna manera, por causa de su inercia de reacción y de las concentraciones extraordinariamente bajas, a las propiedades de los productos obtenidos.

15 Las partes indicadas en los ejemplos son siempre partes en peso.

EJEMPLO 1

20 En un autoclave con agitación, se mezclaron 150 partes de agua, 1 parte de sal de sodio de ácidos parafinossulfónicos con 12 a 20 átomos de carbono ("Mersolat"), 0,05 partes de fosfato trisódico, 0,01 partes de persulfato de potasio y 0,00015 partes de paladio en solución acuosa coloidal. El recipiente fue puesto en vacío para
25 eliminar el oxígeno del aire, y subsiguientemente fue llenado con hidrógeno hasta una presión de 2 atmósferas. Entonces se introdujeron por bombeo, de una sola vez, 100 partes de cloruro de vinilo, y se polimerizó a 40°C bajo agitación. Después de 15 horas, se interrumpió la polimerización con un grado de transformación de 94%, y la dis-
30



persión estable de policloruro de vinilo obtenida fue se-
cada por pulverización.

EJEMPLO 2

5 100 partes de cloruro de vinilo fueron polimeriza-
das a 0°C de acuerdo con el modo de trabajo descrito en
el Ejemplo 1, pero con 0,2 partes de persulfato de pota-
sio y 0,0002 partes de paladio coloidal, en lugar de las
cantidades allí indicadas para el persulfato de potasio
10 y el paladio. Después de 12 horas, se interrumpió la po-
limerización con un grado de transformación de 95%. Des-
pués de secar por pulverización la dispersión, se obtuvo
un polvo de policloruro de vinilo con sobresaliente esta-
bilidad térmica y un índice K (según Fikentscher) de
15 108.

EJEMPLO 3

De la misma manera, se polimerizaron, a 30°C, 100
partes de cloruro de vinilo con 0,00016 partes de paladio
coloidal y 0,02 partes de hidróperóxido de ter-butilo.
20 Después de 12 horas, se alcanzó un grado de transforma-
ción de 92%.

EJEMPLO 4

De la misma manera, se polimerizó cloruro de vinilo
25 con 0,005 partes de ácido peracético y 0,00015 de paladio
disuelto coloidalmente. A una temperatura de 20°C se ob-
tuvo, después de 18 horas, un grado de transformación
de 95%.

EJEMPLO 5

30 En un recipiente con agitación se mezclaron 200 par



tes de agua, 140 partes de acetato de vinilo, 1,2 partes de "Mersolat", 0,01 partes de persulfato de potasio y 0,000 15 partes de paladio coloidal. Después de poner bajo vacío el autoclave, se introdujo a presión hidrógeno hasta llegar a una presión de 2 atmósferas, y se agitó la mezcla durante 14 horas a 0°C. Se obtuvo una dispersión estable y blanca de poliacetato de vinilo con un contenido de cuerpos sólidos de 38,7%, correspondiente a un grado de transformación de 94%.

10

EJEMPLO 6

140 partes de agua, 60 partes de metanol, 140 partes de acetato de vinilo, 1,2 partes de "Mersolat" y 0,1 partes de una solución al 10% de peróxido de hidrógeno, fueron mezcladas en un recipiente con agitación y enfriadas hasta -20°C. Después de eliminar el oxígeno del aire, se añadió un sol de paladio con 0,00016 partes de paladio, y subsiguientemente se introdujo a presión hidrógeno hasta llegar a una presión de 3 atmósferas. Después de agitar durante 24 horas, se obtuvo una dispersión estable y blanca de poliacetato de vinilo con un contenido de sólidos de 37,9%, correspondiente a un grado de transformación de 92%. Por saponificación alcalina de la resina, se obtuvo un polialcohol vinílico, que mostró en solución acuosa al 4% una viscosidad de 7000 centipoises. La reacetilación del polialcohol vinílico dio de nuevo un poliacetato de vinilo, que tenía el mismo grado de polimerización que la resina de partida. De esta manera, se puede obtener, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, un poliacetato de vinilo, que posee



una estructura no ramificada.

EJEMPLO 7

5 En un autoclave con agitación se mezclaron 1000 partes de agua, 150 partes de metanol, 8 partes de laurilsulfato de sodio, 0,8 partes de persulfato de potasio, 0,5 partes de acetato de sodio, 0,001 partes de paladio coloidal y 350 partes de acetato de vinilo, y se enfrió hasta 0°C. Después de poner bajo vacío el autoclave, se
10 añadieron 250 partes de etileno líquido, estableciéndose una presión de 13 atmósferas a 0°C. Subsiguientemente se introdujo a presión hidrógeno hasta 5 atmósferas, y la mezcla fue agitada durante 24 horas a 0°C. Se obtuvo una dispersión de copolímero con un contenido de sólidos de
15 30,1%, correspondiente a un rendimiento o grado de transformación de 87%. La emulsión fue coagulada por adición de una solución de cloruro de calcio, el producto fue lavado con agua, y fue secado a 80°C. El copolímero poseía un índice K de 125. Por moldeo por compresión a
20 150°C se obtuvo una lámina, que poseía un alargamiento de 750% y una resistencia a la rotura o desgarramiento de 165 kg/cm².

EJEMPLO 8.

25 Una carga igual que en el Ejemplo 7, pero con 550 partes de acetato de vinilo y 250 partes de etileno, fué polimerizada a 0°C bajo agitación. Después de 24 horas, se alcanzó un grado de transformación de 82%. En el análisis del copolímero se encontró un contenido de oxígeno
30 de 31,6%, correspondiente a un contenido de etileno de



15,9% en peso. El índice K del producto era de 126. Una lámina prensada preparada a partir del mismo mostró un alargamiento de 550% y una resistencia a la rotura o desgarramiento de 196 Kg/cm².

5

EJEMPLO 9

En un autoclave con agitación se mezclaron 115 partes de agua, 35 partes de metanol 1 parte de alcohol sulfonato de sodio, 0,1 partes de persulfato de potasio, 0,15 partes de fosfato trisódico y 0,00017 partes de paladio en solución acuosa coloidal, y se enfrió hasta -12°C. Después de poner bajo vacío el autoclave, se añadieron 90 partes de cloruro de vinilo y 10 partes de propileno y se introdujo a presión hidrógeno hasta llegar a 5 atmósferas. Después de agitar durante 28 horas a -12°C se interrumpió la polimerización con un grado de transformación de 75%. En el análisis del copolímero se encontró una cantidad de cloro de 52,3%, correspondiente a un contenido de 7,9% en peso de propileno. El índice K del producto era de 72.

20

El índice K indicado en los anteriores ejemplos constituye la medida del grado de polimerización. Más particularidades sobre esto se encuentran en "Kolloid-Zeitschrift", Volumen 49, pag. 135 (1929) y en "Cellulosechemie", volumen 13, página 58 (1932).

25



N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5
10
1. - Procedimiento para la polimerización o copolimerización de compuestos orgánicos olefínicamente insaturados en dispersión acuosa, utilizando sistemas redox que contienen percompuestos orgánicos o inorgánicos, caracterizado porque en calidad de agente de reducción se utiliza hidrógeno, y se trabaja en presencia de metales nobles del grupo VIII del sistema periódico dispersados coloidalmente.

15
2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque se polimeriza en presencia de sol de pa ladio.

20
3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la presión parcial del hidrógeno es de 0,01 a 100 atmósferas (absolutas).

4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja en presencia de 0,00001 a 0,1% en peso, referido al monómero o a los monómeros, de metal noble.

25
5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza conjuntamente agentes

15 NOV.



emulsionantes y/o coloides protectores.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utilizan conjuntamente sustancias también.

5

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización se realiza a temperaturas entre -80 y $+50^{\circ}\text{C}$.

8.- Procedimiento para la polimerización o copolimerización de compuestos orgánicos olefinicamente insaturados en dispersión acuosa.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

15 NOV. 1967

P. A.

Albo 