

357343

PATENTE DE INVENCION

=====  
Your File No. 38916/PH-70.  
=====

*Memoria Descriptiva*

3100



*sobre:*

" Procedimiento de polimerización en emulsión  
de cloruro de vinilo".

..=..=..=..=.

*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente  
en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Mi-  
ssouri , EE.UU. de A. .

..=..=..=..=.

- Extracto de la descripción -

Se describe aquí un método de polimeriza-  
ción de monómeros de cloruro de vinilo, que es alta-  
mente reproducible entre una y otra operación y que  
5. proporciona unas partículas polímeras relativamente



31 OCT. 1969

- pequeñas de una distribución de tamaños relativamente predeterminada. En el método, se prepara primeramente un medio de polimerización mezclando en agua un agente emulsionador y componentes que proporcionan un sistema catalizador de reducción-oxidación, que comprende radicales sulfatos y sulfitos y un ión metálico activador. Después de permitir la interacción de los componentes reactivos del medio de polimerización durante un período de tiempo, se introduce y dispersa el monómero de cloruro de vinilo. Luego se somete la resultante dispersión a condiciones de polimerización durante un período de tiempo suficiente para polimerizar por lo menos una porción principal del monómero de cloruro de vinilo presente, después de lo cual se recupera polímero de cloruro de vinilo del medio de polimerización.

- Fundamento de la invención -

- Para muchos fines, es altamente deseable producir pequeñas partículas de polímero de cloruro de vinilo de una distribución de tamaños estrecha y relativamente predeterminada, habiéndose conseguido tales partículas por técnicas de polimerización del arte anterior, aunque sin un alto grado de reproductibilidad. Sin embargo, es evidente que si una técnica ha de proporcionar un máximo beneficio para fines en los que el tamaño es importante, sus resultados deberán ser reproducibles entre una y otra operación.

- En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización en emulsión acuosa mediante el cual pueden pro



ducirse polímeros de cloruro de vinilo de un tamaño de partícula relativamente pequeño y de una distribución de tamaños estrecha y predeterminada, cuyo procedimiento es altamente reproducible entre una y otra operación.

5.

Otro objeto es el de conseguir tal reproducibilidad en un procedimiento de polimerización en emulsión acuosa mediante una sencilla y conveniente técnica que permite el uso de un equipo convencional.

10.

- Resumen de la invención -

Se ha descubierto ahora que los citados objetos y otros relacionados pueden conseguirse fácilmente en un procedimiento de polimerización en el que se prepara primeramente un medio de polimerización mezclando agua, un agente emulsionador y componentes que proporcionen un sistema catalizador de reducción-oxidación que comprende radicales sulfatos y sulfitos y un ión activador. Los materiales reactivos del medio de polimerización se dejan interaccionar luego durante un período de inducción que varía entre 10 minutos y 3 horas, después de lo cual se introduce formulación monómera de cloruro de vinilo y se dispersa en dicho medio. La resultante dispersión se somete a condiciones de polimerización durante un período de tiempo suficiente para polimerizar por lo menos una porción principal de la formulación monómera de cloruro de vinilo y subsiguientemente se recupera polímero de cloruro de vinilo del medio de polimerización.

15.

20.

25.

30.



31 OCT. 1969

- Aunque la teoría de la presente invención no se comprende plenamente, se supone que la eficacia de la técnica deriva del control de un jabón oligómero que se forma durante las etapas iniciales de la polimerización. En la polimerización de cloruro de vinilo y monómeros similares en un sistema de reducción-oxidación, se supone que se forman cadenas oligómeras de cloruro de vinilo que reaccionan con radicales sulfitos y/o sulfatos para formar un jabón. Como este jabón puede funcionar como agente emulsionador, puede influir profundamente en el tamaño de partícula que finalmente se obtiene del procedimiento de polimerización. Por consiguiente, como la cantidad de jabón oligómero que se forma in situ no es conocida ni predecible bajo las condiciones convencionalmente utilizadas, en las que se añaden monómero y sistema catalizador al medio en emulsión aproximadamente al mismo tiempo, la cantidad de jabón puede variar entre una y otra operación, con el resultado de una carencia de reproductibilidad de los tamaños medios de partículas y de una estrecha distribución de tamaños.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se supone que el período de interacción que se establece antes de la introducción de cualquier monómero tiene por resultado, por una u otra razón, un nivel consistente de reactividad del sistema catalizador. En el presente procedimiento, algunos de los iones metálicos pueden reaccionar con el agente emulsionador o con el catalizador durante el período de inducción para proporcionar un nivel estable de componentes catalizadores. Cualquiera que sea el modo de operación, el período
- 25.
- 30.



do de inducción establecido en la presente invención tiene por resultado el control de la cantidad de jabón oligómero que se forma, haciendo así reproducible al procedimiento mediante control del período de inducción.

5.

El medio de polimerización en que se dispersa la formulación monómera comprende agua, emulsificador y los compuestos que constituyen el sistema catalizador de reducción-oxidación. Normalmente, se incluye también un agente amortiguador o tampón en el medio de polimerización a fin de estabilizar el pH del sistema. La cantidad de agua que se utiliza puede variar gran-

10.

damente, siempre que haya una cantidad suficiente para constituir una fase acuosa para la reacción de polimerización. Generalmente, se utilizarán de 60 a 200 partes aproximadamente de agua por cada 100 partes de monómero polimerizable (una relación de 0,6-2,0: 1,0 aproximadamente) y preferiblemente 130 y 170 partes aproximadamente por 100 de monómero (una relación de 1,3-1,7:1,0

15.

20.

Puede incorporarse inicialmente en el medio de polimerización cualquiera de los agentes emulsionadores comúnmente usados para este tipo de reacción de polimerización en emulsión. Los sulfatos metálicos alcalinos y amónicos de compuestos alifáticos saturados de cadena larga que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, han sido particularmente ventajosos en el procedimiento, tales como sales amónicas, sódicas y potásicas de sulfatos de decilo, laurilo, palmitilo, estearilo, dodecanoílo, etc.

25.

30.



La cantidad total de agente emulsionador que se utiliza depende, naturalmente, de la cantidad total de monómero que ha de emulsionarse, así como del deseado tamaño de partícula. Generalmente, la cantidad total de emulsionador empleada sera del 0,15 al 0,50%, aproximadamente y preferiblemente del 0,20 al 0,25%, basado en el peso de formulación monómera. En la carga inicial para el medio de polimerización, sólo se usa generalmente una fracción de la cantidad total de agente emulsionador. La cantidad de este agente mezclada inicialmente con el agua es generalmente del 0,001 al 0,025% aproximadamente y preferiblemente del 0,003 al 0,015%, basado en el peso del monómero a introducir, añadiéndose el restante agente emulsionador con la formulación monómera de cloruro de vinilo.

En la reacción de polimerización, el pH de la emulsión deberá controlarse normalmente dentro del orden de 4,0 a 8,0 aproximadamente, mediante la incorporación de un agente tampón, puesto que se observa que los mejores ritmos de reacción se obtienen ordinariamente cuando el valor del pH se mantiene dentro de dichos niveles. Aunque puede usarse cualquier agente tampón adecuado, el bicarbonato sódico ha resultado ser altamente beneficioso, por lo menos en parte, porque sus productos de descomposición son inocuos para el resultante polímero. Sin embargo, pueden usarse también otros tampones que sean relativamente inertes respecto al polímero de cloruro de vinilo, tales como carbonato sódico, hidróxido amónico, etc. El tampón se incorpora en el medio de



polimerización en el momento en que se prepara.

En la formación del sistema catalizador de reducción-oxidación, pueden usarse cualesquiera compuestos que proporcionen los necesarios radicales y tales compuestos son bien conocidos de los expertos en el arte. Fuentes ejemplificativas de los radicales sulfatos y sulfitos son mezclas de persulfato-bisulfito y bisulfito-peróxido. Se comprenderá que cada radical puede proporcionarse separadamente mediante adecuados compuestos sulfatos o sulfitos solubles en agua o bien, como variante, puede formarse un radical in situ a partir de un compuesto sulfurado, tal como cuando se usan mezclas de bisulfito-peróxido.

Pueden usarse cualesquiera de los peróxidos y persales solubles en agua para proporcionar el radical sulfato, siendo particularmente preferidos los persulfatos amónicos, sódicos y potásicos. El radical sulfito puede proporcionarse mediante bisulfito sódico, sulfoxilato-formaldehído sódico, dióxido de azufre, tiosulfito sódico o un compuesto sulfoxilo oxidable orgánico, tal como sulfito dietílico, etc. Estos compuestos deberán usarse en cantidades que proporcionan los deseados radicales en las cantidades requeridas. La cantidad de radical sulfato que se incluye en el sistema de polimerización deberá ser del 0,003 al 0,4% aproximadamente, basado en el peso de monómero polimerizable, y preferiblemente del 0,007 al 0,02% aproximadamente. La cantidad de componente que contiene radical sulfito deberá seleccionarse de manera que proporcione un porcentaje de radical sulfito del



- 0,007 al 0,8% aproximadamente y preferiblemente del 0,05 al 0,2%, sobre la misma base. Así, cuando el componente que proporciona al sulfato es persulfato potásico, la cantidad usada será preferiblemente del 0,01 al 0,03% y cuando el bisulfito sódico proporciona al radical sulfito, se usará preferiblemente en una proporción del 0,07 al 0,25% aproximadamente. La relación entre radicales sulfitos y sulfatos deberá ser de 1,0-15,0:1,0 aproximadamente, y preferiblemente de 3,0 y 10,0:1,0.
- 5.
- 10.

- Para que el sistema catalizador de reducción-oxidación funcione adecuadamente, es también necesaria la presencia de una cantidad pequeñísima de iones metálicos activadores. Este metal puede ser cualquiera bien conocido en el arte, tal como hierro, cobre, cromo, etc. Con frecuencia, no es necesario añadir el ión metálico como componente separado, puesto que ordinariamente se encuentran presentes cantidades suficientes como impurezas ínfimas en el agua que pueda usarse para el medio de polimerización; naturalmente, si por alguna razón es deseable usar agua desionizada o altamente purificada, puede resultar necesario introducir el ión metálico activador separadamente.
- 15.
- 20.
- Después de haberse mezclado todos los citados ingredientes y de haberse introducido otros materiales que sean deseables, se calienta el resultante medio con agitación, ordinariamente bajo vacío, a una temperatura del orden de 40 a 60°C y más deseablemente de 50 a 58°C. El período de interacción puede variar dentro de una amplia gama, pero ha de ser por lo me-
- 25.
- 30.



31 OCT. 1969

5. nos de unos 10 minutos. Un período de 3 horas representa un límite superior práctico. Normalmente, un período de inducción inferior a 1 hora será suficiente y el período preferido es el de 15 a 45 minutos. Es de destacar que el criterio sobre el que se base la inducción o reacción es solamente el de que proporcione un sistema catalizador que tenga una reactividad tan estabilizada que pueda reproducirse entre operación y operación, proporcionando un período de inducción análogo.

10. Al completarse el período de inducción, la formulación monómera polimerizable se introduce en el medio y se dispersa. La carga monómera puede añadirse de una vez o, como variante, puede introducirse el monómero incrementada o continuamente. En el método preferido, se añade inicialmente una carga bastante grande y el restante monómero se agrega incrementadamente después. Las condiciones en el recipiente de reacción se ajustan, si es necesario, para proporcionar un ambiente adecuado para que se produzca la polimerización del monómero. Se mantiene una temperatura de 30 a 65°C aproximadamente y presiones autogenas. En consecuencia, la presión en el interior del recipiente de reacción será de 3,52 a 10,55 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. El preferido nivel de temperaturas de polimerización es el de 50 a 60°C aproximadamente.

20. La reacción se continua hasta que se ha convertido aproximadamente del 60,0 al 98,0% de la formulación monómera presente en polímero y preferiblemente hasta una conversión del 88,0 al 94,0 %. Esto re-

30.



querirá un período de polimerización de unas 12 a 14 horas y preferiblemente de 3 a 10 horas. Después de haberse conseguido el deseado grado de conversión, se separan las partículas de polímero del medio de reacción mediante técnicas convencionales, se lavan y se secan.

Utilizando el citado procedimiento, se observa la obtención de polímeros de cloruro de vinilo que tienen una distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha, siendo el diámetro medio de las mismas generalmente de 0,2 a 0,6 micras aproximadamente y, bajo las condiciones preferidas, de 0,35 a 0,45 micras aproximadamente. La desviación standard entre operación y operación, obtenible con este método, será generalmente del orden de 0,01 micras o menos. Esto es indicativo del alto orden de reproductibilidad del tamaño de partículas del polímero, que es obtenible con la utilización de la técnica de la invención.

Aunque a lo largo de la descripción se ha expuesto la invención en términos de cloruro de vinilo, también es aplicable a copolímeros del mismo en los que el cloruro de vinilo constituya por lo menos un 50,0% en peso del copolímero y preferiblemente un 80,0% por lo menos. Entre los materiales que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilo en el procedimiento de esta invención, figuran ésteres vinilos tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo; ésteres acrílicos y acrílicos alfa-sustituídos, nitrilos y amidas, tales como acrilatos metílico, metacrilato etílico, fenacrilato butílico,



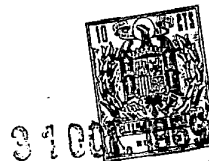
- acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamida, etc.; ésteres de ácidos bicarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, tales como los ésteres dialquílicos de ácidos maleíco, fumárico, citracónico, itacónico, etc. incluyendo al maleato dietílico, fumarato dietílico, itaconato dibutilico, etc.; haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilideno, vinilideno, etc.

- Descripción de las versiones preferidas -

10. Ilustrativos de la eficacia de la presente invención, son los siguientes ejemplos específicos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo Uno

15. Durante un período de unos 20 minutos, se mezclan en un recipiente de reacción, bajo agitación 150 partes en peso de agua a una temperatura de 54°C 0,2 partes de persulfato potásico, 0,125 partes de bisulfito sódico, 0,005 partes de emulsionador de lauril-sulfato sódico y 0,08 partes de bicarbonato sódico. Una vez completada esta adición, se establece un vacío en el recipiente y se dejan interaccionar los materiales del medio de polimerización durante un período de unos 50 minutos.
25. Se introducen 100 partes de monómero de cloruro de vinilo y una cantidad adicional de lauril-sulfato sódico suficiente para poner la cantidad total de emulsionador en 0,23 partes y se deja avanzar la reacción a unos 50°C y a presión autógena, durante 5 horas aproximadamente. Al completarse el período de reac-
- 30.



ción, se recupera el polímero de cloruro de vinilo, se lava y se seca, Los tamaños medios de partícula en cargas de polímero preparados con el uso de la anterior técnica, son respectivamente de 0,447, 0,454, 0,459 y 0,437 micras de diámetro, representando una desviación standard de 0,010 micras.

Ejemplo Dos

Se repiten un procedimiento similar al utilizado en el Ejemplo Uno, con la excepción de que no se introduce inicialmente el bisulfito sódico, sino sólo después de establecerse el vacío, ni se conoce ningún período de inducción antes de la adición del monómero de cloruro de vinilo. Se preparan siete cargas diferentes de esta manera y el tamaño medio de las partículas resulta ser respectivamente de 0,403, 0,380, 0,470, 0,450, 0,441, 0,472 y 0,442 micras de diámetros. Esto representa una desviación standard de 0,034 micras que es un nivel relativamente pobre de reproductibilidad, no aceptable para muchos fines en los que se requieren un tamaño de partículas controlado y una estrechas distribuciones predeterminadas de tales tamaños.

Ejemplo Tres

Se repite sustancialmente el procedimiento del Ejemplo Uno, con la única modificación de que en lugar del monómero de cloruro de vinilo usado en el mismo, se utiliza una mezcla del 75,0 % de monómero de cloruro de vinilo y el 25,0% de monómero de acetato de vinilo. En una serie de operaciones, se observa que la reproductibilidad de los tamaños medios de partícula de los productos es excelente y que las partículas son pequeñas y



están confinadas en una gama relativamente estrecha de distribución.

5. Así, puede verse que la presente invención proporciona un método de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo, que es altamente reproducible entre una y otra operación y produce pequeñas partículas de polímero que tienen una distribución de tamaños predeterminable y relativamente estrecha. El procedimiento se realiza simple y fácilmente y puede utilizar los reactores

están confinadas en una gama relativamente estrecha de distribución.

5. Así, puede verse que la presente invención proporciona un método de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo, que es altamente reproducible entre una y otra operación y produce pequeñas partículas de polímero que tienen una distribución de tamaños predeterminable y relativamente estrecha. El procedimiento se realiza simple y fácilmente y puede utilizar los reactores
10. existentes que en la actualidad se emplean para preparar polímeros de cloruro de vinilo en emulsión acuosa.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica,



- porque se forma un medio de polimerización mediante mezcla de agua, un agente emulsionador y compuestos que proporcionan un sistema catalítico redox y que comprenden radicales de sulfatos y sulfitos y un ión metálico activador; se someten a interacción los materiales en el medio de polimerización durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 3 horas; se introduce y se dispersa la formulación monómera de cloruro de vinilo en dicho medio; se somete la dispersión resultante a condiciones de polimerización durante un período de tiempo suficiente para polimerizar por lo menos una porción mayor de dicha formulación monómera de cloruro de vinilo y se recupera el polímero de cloruro de vinilo del citado medio.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado agua se utiliza en una cantidad suficiente para dar una relación entre agua y monómero polimerizable de 0,6-2,0:1,0 aproximadamente; dicho agente emulsionador se mezcla en el citado medio de polimerización en una proporción del 0,001 al 0,025%, basado en el peso del referido monómero, y los citados compuestos que proporcionan el sistema catalítico redox se mezclan en cantidades suficientes para proporcionar aproximadamente del 0,003 al 0,35% de radical sulfato y aproximadamente del 0,007 al 0,8% de radical sulfito, ambos basados en el peso de dicho monómero.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada interacción tiene lugar bajo vacío y a una temperatura de unos 40 a 60°C.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
- 20.
- 25.
- 30.

31 OCT.



5. racterizado porque dicho radical sulfato se proporciona por una sal seleccionada del grupo consistente en persulfatos metálicos alcalinos y amónicos y el referido radical sulfito se proporciona por un bisulfito metálico alcalino, proporcionándose dicho ión metálico como impureza en pequeñísimas proporciones en el citado agua.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla en el referido medio de polimerización del 0,03 al 1,0% aproximadamente de un bicarbonato metálico alcalino, basado en el peso de dicho monómero.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del citado agente emulsificador añadida antes de la terminación de la polimerización es del 0,15 y 0,50% aproximadamente, basado en el peso de la referida formulación monómera.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la porción mayor de dicho agente emulsificador se introduce con la referida formulación monómera.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada formulación monómera incluye por lo menos un material copolimerizable con el referido monómero de cloruro de vinilo en una proporción inferior al 50% en peso de dicha formulación monómera.

30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas condiciones de polimerización comprenden presión autógena y temperaturas comprendidas entre 30 y 65°C aproximadamente y la mencionada reacción de polimerización se continúa durante un período de tiem-



po suficiente para polimerizar del 60 al 98% aproximadamente de dicha formulación monómera de cloruro de vi  
nilo.

- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se forma un medio de polimerización mediante mezcla de 130 a 170 partes aproximadamente de agua, de 0,003 a 0,015 partes aproximadamente de un agente emulsionador seleccionado del grupo consistente en sales metálicas alcalinas y amónicas de compuestos orgánicos que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, de 0,01 a 0,03 partes aproximadamente de una sal seleccionada del grupo consistente en persulfatos metálicos alcalinos y amónicos, de 0,07 a 0,25 partes aproximadamente de un bisulfito metálico alcalino y de 0,05 a 0,10 partes aproximadamente de un bicarbonato me  
tálico alcalino; se someten a interacción los materiales en el medio de polimerización durante un período de tiem  
po de unos 10 minutos a 3 horas; se introduce y se dis  
persa de 50 a 150 partes de formulación monómera de cloru  
ro de vinilo con preferencia monómero de cloruro de vi  
nilo en dicho medio; se somete la dispersión resultante a condiciones de polimerización durante un período de tiempo suficiente para polimerizar por lo menos una por  
ción mayor de dicha formulación monómera de cloruro de vinilo y se recupera el polímero de cloruro de vinilo del citado medio.

11.- Procedimiento de polimerización en emulsión de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

31



Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 de Julio de 1959

MONSANTO COMPANY.

GÓMEZ ACEBO Y MODEY

S. B. Firmado: F. Hernández Ruiz