

3/0841

Gd 1472



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-08 <u>A-61</u>
SUBCLASE F <u>H</u>

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lu
cius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en -
Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CLORURO DE POLIVINILO EN
EMULSION DE MAYOR TRANSPARENCIA".

Memoria descriptiva

Para la fabricación de cuerpos moldeados de clo
ruro de polivinilo transparentes como el vidrio, son par
ticularmente adecuados el cloruro de polivinilo en suspen
sión y respectivamente en masa. Los cuerpos moldeados ob
tenidos partiendo de cloruro de polivinilo en emulsión, -

5

BAD ORIGINAL



por ejemplo las placas o láminas, son, por el contrario, más o menos turbios porque, en los procedimientos de secado corrientes para el cloruro de polivinilo en emulsión, por ejemplo en el secado por pulverización o con rodillos, -
10 quedan en el producto las materias auxiliares, por ejemplo los emulgentes, necesarias para la polimerización. A estos inconvenientes, sin embargo, se contraponen valiosas ventajas del cloruro de polivinilo en emulsión. Así, como es sabido, el cloruro de polivinilo en emulsión puede ser ca
15 landrado a bajas temperaturas; como entonces resulta menos solicitado térmicamente, basta añadir cantidades inferiores de estabilizador, lo cual es necesario especialmente en el caso de recetas fisiológicamente inofensivas. Además, para el conocido tratamiento térmico ulterior, por ejemplo por
20 el procedimiento LUVITHERM [®], son adecuadas sólo láminas de cloruro de polivinilo en emulsión. No en último lugar, los cuerpos moldeados de cloruro de polivinilo en emulsión revelan propiedades antiestáticas superiores a las propiedades de los de cloruro de polivinilo en suspensión y res-
25 pectivamente en masa.

Por consiguiente, se ha tratado ya de mejorar la transparencia de los cuerpos y láminas moldeados de cloruro de polivinilo en emulsión separando los emulgentes del po
límero de emulsión mediante precipitación y lavado del mis
30 mo. Aun cuando, de este modo, se obtienen productos trans



parentes, sin embargo este procedimiento, técnicamente muy complicado y antieconómico, conduce a una reducción del valor de las propiedades ventajosas que se han descrito del cloruro de polivinilo en emulsión.

35 Ahora bien, se ha comprobado que se obtiene un cloruro de polivinilo en emulsión de mayor transparencia, sin tener que volver a eliminar del producto el emulgente, si en la polimerización o copolimerización de cloruro de vinilo en solución acuosa se emplean como emulgentes las sales de litio, de potasio, de amonio o de cinc de ácidos alquil sulfónicos con 8 a 20 átomos de C, o de ácidos alquilaril sulfónicos con 8 a 18 átomos de C en el resto de alquilo - de cadena recta o ramificada. Son, por ejemplo, adecuados ácidos alquilsulfónicos los ácidos parafinsulfónicos corrien
40 tes del comercio o las mezclas de los mismos. El resto de arilo de los alquilarilsulfonatos empleados según la invención puede, por ejemplo, ser un resto de benceno, de difenilo, de éter difenílico o de naftalina. Los ácidos alquilarilsulfónicos, además del resto de alquilo, que según la -
45 invención tiene que estar constituido por cuando menos 8 - átomos de C, pueden también contener otro o varios restos de alquilo de mas bajo peso molecular, de cadena recta o ramificada.

50 Preferiblemente, se emplean ácidos parafinsulfónicos de cadena recta o ramificada con 12 a 16 átomos de C
55



o ácidos alquilbenzenosulfónicos con restos de alquilo de cadena recta o ramificada, con 10 a 14 átomos de C.

De los sulfonatos empleados según la invención, el sulfonato de potasio es el que produce el mayor aumento de transparencia. La cantidad de emulgente necesaria es mínima en todos los sulfonatos según la invención siendo en general de 0,5 - 5 g, y preferiblemente de 1 - 3 g cada 100 g de monómero para polimerizar. La polimerización puede verificarse por procedimientos en sí conocidos, por cargas o de manera continua. Las temperaturas de polimerización se encuentran en el campo conocido y son, convenientemente, de 10 - 90° C., y preferiblemente de 40 - 70° C. Como catalizadores, se emplean especialmente los conocidos formadores de radicales, como, por ejemplo, el persulfato potásico, el peróxido de hidrógeno o los sistemas redox como el de persulfato potásico sulfito sódico. En todo caso, se obtienen productos de mayor transparencia.

Aun cuando es conocido el procedimiento de emplear como ventajosos emulgentes sales de alquilo o arilsulfonatos (H. Kainer, "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate", 1965, página 36), sin embargo, como resulta por ejemplo de las Patentes alemanas 842.119 y 854.577, se emplean en general las sales sódicas más fácilmente accesibles y más baratas, que son excelentes emulgentes, pero con las cuales - como indican las Tablas de los Ejemplos - no



85 pueden alcanzarse las bajas cifras de turbidez que son posibles, de manera sorprendente, con los emulgentes empleados según la invención. La eficacia del emulgente es exactamente tan elevada como la que se consigue con sales sódicas.

90 Los polímeros de emulsión o copolímeros del cloruro de vinilo obtenidos por el procedimiento de la invención permiten producir cuerpos moldeados transparentes, como - por ejemplo placas o láminas, adecuados para aplicaciones para las cuales, por lo demás, era de considerar sólo el - cloruro de polivinilo en suspensión y respectivamente en masa, por lo cual había que renunciar a las ventajas del - cloruro de polivinilo en emulsión mencionadas inicialmente.

95 Para la copolimerización puede añadirse hasta un 20% en peso - referido a la mezcla total de otros compuestos etilénicos sin saturar, siempre que sean copolimerizables con cloruro de vinilo, como por ejemplo hidrocarburos sin saturar, halogenuros de vinilideno, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico, de ácido meta
100 crílico, de ácido maleico o de ácido fumárico.

Menciónense a título de ejemplo : etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, éster vinílico - del ácido i-pelargónico, éter vinílico con preferiblemente
105 12 - 18 átomos de C en el componente alcohólico, como éter



110 éster vinil-cetílico, ésteres de ácido acrílico con preferi-
blemente 2 - 10 átomos de C en el componente alcohólico, -
como por ejemplo éster etílico de ácido acrílico, éster bu-
tílico de ácido acrílico, éster 2-etil-hexílico de ácido -
acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, éster etíli-
co de ácido metacrílico, éster butílico de ácido metacríli-
co, éster dietílico de ácido maleico, éster dibutílico de
ácido maleico, éster dietílico de ácido fumárico, éster di-
butílico de ácido fumárico.

115 Los ejemplos siguientes, a los cuales sin embargo
no se limita la innovación de la invención, indican ante to-
do en las Tablas el aumento de la transparencia, determina-
da por las cifras de turbidez (proporción en %^o, de luz -
dispersa, medida con la bola de Ulbricht), debido a los -
120 emulgentes según la invención, en comparación con el empleo
hasta aquí prevalentemente corriente, de las sales sódicas
de los ácidos alquil- o alquilarilsulfónico.

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

125 En un recipiente de presión provisto de agitador,
se cargan 150 partes en peso de agua desalada en la que -
están disueltas 1,4 partes de la sal sódica de una mezcla
de ácidos parafinsulfónicos con 14-16 átomos de C, 0,05 par-
tes de fosfato sódico secundario y 0,2 partes de persulfato
130 potásico. Se regula con amoníaco el líquido sobre un pH de



135 9,5. Después de eliminar el aire con nitrógeno, se emulsio-
nan 100 partes en peso de cloruro de vinilo en el líquido
y se polimerizan a una temperatura de 60° C. hasta una trans-
formación del 90%. El látex de polímero obtenido es trata-
do por los procedimientos corrientes para el cloruro de po-
livinilo en emulsión, por ejemplo mediante secado por pulve-
rización.

Ejemplo 2 - 5

140 Se polimeriza cloruro de vinilo de la manera indi-
cada en el Ejemplo 1. Sin embargo, se emplean cada vez como
emulgentes 1,4 partes en peso de la sal de litio, de pota-
sio, de amonio y respectivamente de cinc de una mezcla de -
ácidos parafinsulfónicos con 14 a 16 átomos de carbono cada
100 partes en peso de cloruro de vinilo. Los polvos de poli-
145 mero obtenidos según los ejemplos 1 a 5 son prensados en -
placas de 1 mm de espesor, cuyas cifras de turbidez están -
indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1

150

Ejemplo	Emulgente		Índice de turbidez ⁺⁺⁾
	Anión	Catión	
1 ^{+))}	Sulfonato de para- fina C ₁₄ -C ₁₆	Na	300
2	"	Li	220
3	"	K	180
155 4	"	NH ₄	240
5	"	Zn	240



Ejemplos 6 - 9

160 Como se indica en el Ejemplo 1, se polimeriza cloruro de vinilo en emulsión acuosa cada vez con 1,4 partes en peso de los emulgentes indicados en la Tabla 2, y luego se trata.

Tabla 2

Ejemplo	Emulgente		Indice de turbidez ⁺⁺)
	Anión	Catión	
165 6 ⁺)	Tetrapropil en bencen sulfonato	Na	280
7	"	K	140
170 8 +)	Dodécilbencensulfonato	Na	250
9	"	K	190

+) = Ejemplos comparativos

++) = Proporción de luz dispersa en %, medida con la bola de Ulbricht.

175 Ejemplo 10

180 En un recipiente con agitador, provisto con entrada y salida para una polimerización continua, se alimentan cada hora 100 partes en peso de cloruro de vinilo, 120 partes en peso de agua desalada, 1,9 partes en peso de la sal potásica del ácido tetrapropil**en**bencensulfónico, 0,1 partes en peso de persulfato potásico y 0,05 partes en peso de



fosfato sódico secundario, y se polimeriza a 57° C. hasta una transformación del 95%. Se calandra en láminas duras - de un espesor de 0,2 mm el polvo de cloruro de polivinilo
185 obtenido por secado mediante pulverización del látex de po-
límero. Se prensaron las láminas en placas de 1 mm de espe-
sor, cuya proporción de luz dispersa era del 220 %.

Si se repite este ensayo con empleo de la sal só-
dica del ácido tetrapropilbencensulfónico, se obtienen
190 placas de 1 mm de espesor, cuya proporción de luz dispersa
es del 310 %.

Ejemplo 11

Como en los Ejemplos 2 a 5, se emulsionan en 150
partes en peso de agua, donde están disueltas 1,4 partes -
195 en peso de dodecibencensulfonato potásico, 90 partes en
peso de cloruro de vinilo y 10 partes en peso de éster bu-
tílico de ácido acrílico y se polimerizan a 60° C. hasta
una transformación del 90%. Se prensa en placas de 1 mm de
espesor el polvo de polímero secado, cuya proporción de -
200 luz dispersa es del 180 %.

Sin embargo, si, en lugar de la sal potásica del
ácido dodecibencensulfónico, se emplea la sal sódicas, las
placas prensadas de 1 mm de espesor, obtenidas del políme-
ro en polvo secado, tienen una proporción de luz dispersa
205 del 260 %.

Esta solicitud que corresponde a la depositada en



Alemania el día 27 de Agosto de 1968, con el número P 17
94 023.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo
210 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S
= = = = =

1). Procedimiento para la obtención de homopolímeros o co-
polímeros de cloruro de polivinilo de mayor transparencia
por polimerización de cloruro de vinilo solo o con hasta -
215 un 20% en peso, referido a la mezcla total, de compuestos
copolimerizables con cloruro de vinilo y etilénicamente sin
saturar, de manera en sí conocida y en emulsión acuosa, -
caracterizado por emplearse como emulgentes las sales de -
litio, de potasio, de amonio o de cinc de ácidos alquilsul-
220 fónicos con 8 a 20 átomos de C o de ácidos alquilarilsulfó-
nicos con 8 a 18 átomos de C en el resto de alquilo, que -
quedan en el polímero.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado
por emplearse, cada 100 g de cloruro de vinilo, de 0,5 a -
225 5 g de emulgente.

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado
por emplearse como emulgentes las sales de litio, de pota-
sio, de amonio o de cinc de ácido parafinsulfónicos de ca-
dena recta o ramificada con 12 a 16 átomos de carbono en la
230 molécula, o de ácidos alquilbencensulfónicos con restos de



alquilo, de cadena recta o ramificada, con 10 a 14 átomos de C.

235

4). Cuerpos moldeados de cloruro de polivinilo en emulsión, caracterizados porque contienen sales de litio, de potasio, de amonio o de cinc de ácidos alquil- y respectivamente al quilarilsulfónicos.

5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el empleo de los polímeros en emulsión para la obtención de cuerpos moldeados transparentes.

240

6). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CLORURO DE POLIVINILO EN EMULSION DE MAYOR TRANSPARENCIA".

Esta Memoria consta de 11 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 25 de Agosto de 1969

bo