

4 1 3 7 2 5



P.- 53.880

413725

DCR-B-PKT/AMD  
S.72/16

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.c 18-4-75

Int. Cl.²: _____	COSF // HOIM
------------------	--------------

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años  
a nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas,  
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION O DE COPOLIMERIZACION  
DE CLORURO DE VINILO EN EMULSION ACUOSA"  
(Clase Internacional COSf)

413725



La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa.

5 La técnica de polimerización en emulsión acuosa es de uso corriente para la preparación de polímeros de cloruro de vinilo. Según esta técnica, se polimeriza el o los monómeros en medio acuoso en presencia de emulsionantes y con la ayuda de catalizadores hidrosolubles.

10 Se han utilizado ya numerosos compuestos a título de emulsionantes.

Entre estos compuestos, los alcohilsulfonatos y los alcohilarilsulfonatos alcalinos de cadena de alcoholo larga por una parte y las sales de amonio de ácido graso de cadena larga por otra parte son ampliamente empleados en la industria.

15 Según la naturaleza del agente emulsionante utilizado, los látex de polímero y el polímero mismo poseerán propiedades diferentes.

20 Así, el empleo de alcohilsulfonatos o de alcohilarilsulfonatos alcalinos conduce a la obtención de polímeros que en el estado sólido, se presentan en forma de un polvo de buena capacidad para mojarse (humectabilidad) y antiestático. Estas propiedades son ventajosas para ciertas aplicaciones, especialmente para la fabricación de separadores de baterías y de productos acabados que tengan buenas características an

413725



tiestáticas.

Por el contrario, el polímero se presenta en el seno del látex en forma de partículas elementales muy pequeñas, de dimensiones muy inferiores a 0,03 micras. Esto tiene por  
5 inconveniente que se formen fácilmente aglomerados en el seno del látex. Estos aglomerados deben ser separados del polímero y constituyen entonces una pérdida de rendimiento de la polimerización. Además, ocurre que, mientras más pequeñas  
10 son las partículas de polímero, más difícil es la separación de estas partículas del medio acuoso por las técnicas corrientes tales como el secado por atomización. Estos emulsionantes que quedan presentes en el polímero sólido, confieren a éste último una estabilidad térmica deficiente.

Por otra parte, el empleo de sales de amonio de ácidos  
15 grasos como emulsionantes hace que los látex de un polímero se presenten en el estado de partículas elementales de dimensiones más grandes, generalmente superiores a 0,05 micras. Como resultado los látex son mecánicamente estables.

El polímero puede consecuentemente ser fácilmente  
20 separado de la fase acuosa por atomización.

Por último, las sales de amonio de ácidos grasos tienen una ventaja adicional no despreciable. En efecto, antes de la separación del polímero de la fase acuosa, se puede, por neutralización, transformarlos en jabones metálicos,  
25 con preferencia alcalinos, que son excelentes estabilizantes

413725



térmicos del polímero.

Sin embargo, los polímeros preparados con la ayuda de sales de amonio de ácidos grasos como emulsionantes presentan también inconvenientes para ciertas aplicaciones. En particular, el polímero no presenta una buena humectabilidad y no es suficientemente antiestático.

La solicitante ha puesto a punto un procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa haciendo uso a la vez de las sales de amonio de ácidos grasos y los alcohilsulfonatos y los alcohilarilsulfonatos alcalinos como emulsionantes. La utilización en ciertas condiciones de estos dos tipos de compuestos permite combinar todas las ventajas evitando sus inconvenientes.

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización o de copolimerización en emulsión acuosa de cloruro de vinilo caracterizado porque se comienza la polimerización en presencia de 0,1 a 1,5 % en peso con relación a la carga de monómeros, de un emulsionante escogido en el grupo consistente en las sales de amonio de ácidos grasos de cadena larga y en sus mezclas, porque en el curso de la polimerización, se introduce progresivamente 0,3 a 2 % en peso con relación a la carga de monómeros, de un emulsionante escogido en el grupo consistente en los alcohilsulfonatos alcalinos, los alcohilarilsulfonatos alcalinos y sus mezclas y porque se transforman al final de la polimerización las sales de amonio

12.5.73

413725



en sales metálicas.

Las sales de amonio utilizadas como emulsionantes desde el comienzo de la polimerización se derivan con preferencia de ácidos grasos saturados cuya cadena contiene de 10 a 18 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden especialmente citar las sales de los ácidos láurico, mirístico, palmítico y esteárico.

La cantidad de sales de amonio a utilizar importa poco desde el punto de vista de la dimensión de las partículas del polímero. Desde este punto de vista, puede ser sin peligro superior a la concentración micelar crítica.

No obstante, esta cantidad es función de la estabilidad térmica que se desea conferir al polímero por transformación de la sal de amonio en sal metálica con preferencia en jabón de sodio después de la polimerización y antes de la separación de la fase acuosa. Una cantidad de 0,1 % en peso con relación a los monómeros es ya suficiente para que comience a manifestarse una estabilización del polímero. Más allá del 1,5 % en peso, el aumento en estabilidad térmica se hace despreciable y el polímero presenta entonces el inconveniente de volverse insuficientemente puro. Generalmente, se prefiere utilizar 0,3 a 1 % en peso de sales de amonio de ácidos grasos.

Los alcohilsulfonatos o los alcohilarilsulfonatos alcalinos utilizados en diferido son con preferencia de cadena

413725



1378

de alcohol largo conteniendo de 10 a 18 átomos de carbono y con preferencia de 12 a 16 átomos de carbono.

La cantidad de estos compuestos a utilizar es función de las propiedades antiestáticas que debe poseer el polímero. Se ha observado que hace falta por lo menos 0,3 % en peso con respecto a los monómeros para que comience a manifestarse un efecto antiestático. Más allá del 2 % en peso, el aumento marginal en antiestaticidad se vuelve despreciable y no compensa la pérdida creciente de la resina en estabilidad térmica. Los mejores resultados son obtenidos utilizando 0,5 a 1,5 % en peso de alcohol sulfonato o de alcohol arilsulfonato alcalino, con preferencia sódico.

La introducción de los alcohol sulfonatos o de los alcohol arilsulfonatos alcalinos en el medio reaccionante comienza cuando el tamaño de las partículas de polímero es determinado, o dicho de otra manera, con preferencia después que el grado de conversión del monómero en polímero alcanza de 5 a 25 % y con preferencia alrededor del 10 %. La introducción puede ser proseguida hasta el fin de la polimerización o hasta un grado de conversión que alcance al menos el 50 % y con preferencia menos del 80 %. La velocidad de introducción no es crítica y es generalmente constante.

A fin de evitar una inestabilidad del medio reaccionante debido a una protección insuficiente de las partículas, se arregla con preferencia para que todo el alcohol-

413725



sulfonato o alcohilarilsulfonato alcalino a utilizar sea introducido antes que el grado de conversión del monómero en polímero alcance alrededor del 80 %.

5 Después de terminada la polimerización, pero antes de la separación del polímero del medio acuoso, se transforma la sal de amonio de ácido graso en sal alcalina. Esta transformación, que se efectúa con preferencia inmediatamente después de separar el gas cloruro de vinilo no convertido, y, por ejemplo, después del enfriamiento del látex a la temperatura ambiente, es realizada por adición de un compuesto básico de 10 un metal alcalino en solución acuosa, con preferencia un hidróxido y en particular el hidróxido de sodio. La cantidad de compuesto básico utilizado depende de la cantidad de sal de amonio presente; está con preferencia comprendida entre 15 0,01 y 0,3 % en peso con respecto a los monómeros.

Las condiciones particulares que caracterizan el procedimiento de polimerización que es el objeto de la presente invención han sido descritas, conviene señalar que las 20 otras condiciones de la polimerización son las condiciones clásicas de polimerización del cloruro de vinilo en emulsión acuosa bien conocida del técnico. Es así que la temperatura operatoria será generalmente escogida entre 40 y 70°C y que el catalizador será escogido entre los catalizadores hidrosolubles que operan por mecanismo de radicales. A título de 25 ejemplo, se puede especialmente citar el agua oxigenada, los

413725



persulfatos alcalinos y de amonio, los sistemas Redox, etc.

El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención se aplica a la homopolimerización del cloro de vinilo y a su copolimerización con hasta el 20 % en peso de un comonomero etilénicamente insaturado copolimerizable, tal como el acetato de vinilo, el propileno, el etileno, el isobuteno, etc. Este procedimiento ofrece un conjunto de ventajas particularmente importantes. En efecto, permite la obtención de látices mecánicamente estables que se prestan fácilmente a las operaciones de separación por atomización. Permite evitar en el curso de la polimerización, la formación de aglomerados perjudiciales al rendimiento de la operación. Los polímeros sólidos después de la separación de la fase acuosa poseen una estabilidad térmica elevada y por este hecho pueden ser conformados en condiciones muy rígidas dando productos acabados poco coloreados. Además, los productos acabados tienen buenas características antiestáticas. Los polímeros obtenidos permiten especialmente la fabricación, por ejemplo por fritado del polvo, de separadores para baterías poco coloreadas que se mojan fácilmente en los baños electrolíticos y por este hecho, presentan una débil resistencia al paso de la corriente lo que constituye una propiedad importante para este tipo de aplicación.

A fin de ilustrar las ventajas del procedimiento que es el objeto de la presente invención, se han preparado

413725

18



diversos poli(cloruros de vinilo) que se han sometido a diferentes pruebas a fin de verificar las propiedades.

Los ejemplos 1 a 3 se dan a título comparativo.

Los polímeros se han preparado en las condiciones  
5 descritas a continuación:

En un autoclave de 4 l de capacidad equipado con un agitador y una envoltura termostatzada, se introducen a temperatura ambiente 1500 g de agua destilada, 0,5 g de persulfato de amonio y una sal de amonio de ácido graso en cantidad variable según los ejemplos (salvo en el ejemplo 3 don  
10 de el agente emulsionante es el alcoholilsulfonato de sodio). Se barre el recipiente con nitrógeno para eliminar el oxígeno. Se introduce a continuación 1 g de amoníaco en forma de solución acuosa.

15 Se cierra el autoclave y se introducen 1000 g de cloruro de vinilo. Se calienta el medio a 50°C. Este instante en que comienza la polimerización es considerado como el tiempo  $t_0$  de la reacción.

20 De  $t_0 + 30$  min a  $t_0 + 3$  h 30 min (salvo en los ejemplos 1 a 3), se introduce en continuo y a velocidad constante alcoholilsulfonato de sodio o alcoholilarilsulfonato de sodio en forma de solución acuosa concentrada, en cantidad variable según los ejemplos.

25 Cuando la presión en el autoclave ha disminuído a 5 kg/cm<sup>2</sup>, se separa el cloruro de vinilo residual y se enfría

413725



el látex. Se adiciona por fin la sosa cáustica en forma de solución diluída en cantidad variable según la cantidad de sal de amonio de ácido graso utilizada.

5 En cada uno de los ejemplos, el grado de conversión en polímero es alrededor del 95 %.

Se procede a continuación a las diferentes pruebas de evaluación.

10 Se determina la cantidad de grumos o de aglomerados formados en el curso de la polimerización por filtración sobre un tamiz de 250 micras. La cantidad de polímero retenida en el tamiz da una idea de la pérdida de rendimiento que resulta.

El diámetro de las partículas elementales de polímero en el látex se evalúa por microscopía electrónica.

15 A fin de determinar la estabilidad mecánica del látex se sitúa este último en una cuba cilíndrica donde se agita con la ayuda de un disco dentado que gira a gran velocidad. Se mide el tiempo en segundos necesarios para que el látex coagule.

20 Para que el látex pueda ser sometido sin peligro al tratamiento de separación por atomización, es preciso que este tiempo sea superior a alrededor de 90 seg.

25 La estabilidad térmica del polímero es medida de la manera siguiente: el polvo de poli(cloruro de vinilo) se coloca en un porta-muestras sumergido en un baño de aceite a

413725



180°C. El tiempo necesario para que el cloruro de hidrógeno comience a desprenderse como gas da una medida de la estabilidad térmica de la resina. Este tiempo se mide arrastrando el cloruro de hidrógeno por el nitrógeno y absorbiéndolo en agua cuya conductividad aumenta en el momento de la aparición del cloruro de hidrógeno. La estabilidad del polímero está caracterizada por el tiempo necesario para que se produzca este aumento de conductividad.

Para que la estabilidad de la resina sea satisfactoria, es preciso que el tiempo medido sea superior a alrededor de 4 min, con preferencia alrededor de 8 min.

Finalmente, para evaluar la antiestaticidad de la resina, se prensa el polímero en forma de placa que se coloca en un campo eléctrico de 8 Kilovoltios. Se miden los tiempos necesarios para cargar y descargar la muestra. La antiestaticidad del polímero es ventajosa si estos tiempos son inferiores a alrededor de 3 min.

Las condiciones específicas a cada uno de los ejemplos así como los resultados de las pruebas de evaluación están reunidos en la tabla siguiente.

25

12.5.73

T a b l a

Ejemplos	Naturaleza y dosis de emulsionante introducido al comienzo de la polimerización g/kg de monómero	Naturaleza y dosis de emulsionante introducido en diferido g/kg de monómero	Cantidades de los aditivos en g/kg de monómero	Duración de la polimerización h, min	Aglomerados en el curso de la polimerización g/kg de monómero	Partículas elementales micras	Estabilidad mecánica del látex seg	Estabilidad térmica del polímero min	Antiestatizada	
									tiempo de carga min	tiempo de descarga min
1	miristato de amonio 9	-	-	5.00	30	0,05 - 0,15	20	3	>120	>120
2	miristato de amonio 11	-	1,5	5.00	30	0,05 - 0,15	120	>30	>120	>120
3	alcohilsulfonato de sodio 11	-	-	3.00	30	<0,03	5	3	0,5	0,5
4	miristato de amonio 6	alcohilsulfonato de sodio 3	1	4.45	20	0,05 a 0,18	200	20	3	3
5	miristato de amonio 3	alcohilsulfonato de sodio 6	0,5	4.30	15	0,05 a 0,2	500	7	2	3
6	miristato de amonio 3	alcohilsulfonato de sodio 10	0,5	4.15	13	0,05 a 0,2	>600	5	0,5	0,5
7	estearato de amonio 3	alcohilsulfonato de sodio 10	0,4	4.45	13	0,05 a 0,22	>600	4	0,5	0,5
8	estearato de amonio 3	alcohilarilsulfonato de sodio 10	0,4	5.15	12	0,06 a 0,23	>600	4	1	0,6
9	estearato de amonio 10	alcohilsulfonato de sodio 10	1,35	4.30	10	0,05 a 0,15	>600	11	0,5	0,5
10	estearato de amonio 15	alcohilsulfonato de sodio 10	2	4.15	10	0,05 a 0,12	>600	12	0,6	1
11	estearato de amonio 10	alcohilsulfonato de sodio 15	1,35	4.15	8	0,05 a 0,15	>600	10	0	0
12	estearato de amonio 10	alcohilsulfonato de sodio 20	1,35	4.15	8	0,05 a 0,15	>600	6	0	0

413725



413725



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 25 de Mayo de 1972, bajo el Nº 7218808, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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

15 1ª.- Un procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa caracterizado porque se comienza la polimerización en presencia de 0,1 a 1,5 % en peso con respecto a la carga de monómero, de un emulsionante escogido en el grupo que consiste en las sales de amonio de ácidos grasos de cadena larga y  
20 sus mezclas, porque en el curso de la polimerización, se introduce progresivamente 0,3 a 2 % en peso con respecto a la carga de monómeros, de un emulsionante escogido en el grupo que consiste en los alcohilsulfonatos alcalinos, los alcohilarilsulfonatos alcalinos y sus mezclas y porque se  
25 transforman al final de la polimerización, las sales de

*ME*  
12.5.73

413725



amonio en sales metálicas.

2a.- Un procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa conforme a la reivindicación 1ª caracterizado porque la sal de amonio de ácido graso se utiliza a razón de 0,3 a 1 % en peso con respecto a la carga de monómeros.

3a.- Un procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa conforme a la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal de amonio se deriva de ácidos grasos saturados cuya cadena contiene de 10 a 18 átomos de carbono.

4a.- Un procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa conforme a la reivindicación 1ª, caracterizado porque el emulsionante introducido en el curso de la polimerización es utilizado a razón de 0,5 a 1,5 % en peso con respecto a la carga de monómeros.

5a.- Procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa conforme a la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cadena alcohólica de los alcohol sulfonatos alcalinos y de los alcohol aril sulfonatos alcalinos contiene de 10 a 18 átomos de carbono.

6a.- Procedimiento de polimerización o de copolimerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa conforme a la reivindicación 1ª caracterizado porque el sulfonato alca-

*ME*  
12.5.73

413725

18 MAY 1973



lino es introducido de modo continuo en el medio de polimeri-  
zación cuando el grado de conversión del monómero en políme-  
ro ha alcanzado un valor superior de alrededor del 10 % y  
hasta que se alcance un valor superior de alrededor del 50 %.

5           7a.- Un procedimiento de polimerización o de copo-  
limerización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa confor-  
me a la reivindicación la caracterizado porque la sal de amo-  
nio es transformada en sal alcalina al final de la polimeri-  
zación por adición de un compuesto básico de un metal alcali-  
10 no a razón de 0,01 a 0,3 % en peso con respecto a la mezcla  
de monómeros.

8a.- Procedimiento de polimerización o de copolime-  
rización de cloruro de vinilo en emulsión acuosa.

15           Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.


Madrid,

18 MAYO 1973

P.A.

20

Alberto de Elzaburu  
Per Fecit



25 m/e

12.5.73  
MJJ