

479848



12 DEC. 1973

P.- 55.780

Case CPE 3423

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de BP CHEMICALS INTERNATIONAL LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres
EC2Y 9BU, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN
MONOMERO QUE CONTIENE HALOGENURO DE VINILO"

(Clase Internacional 008F)

ANULADO

PROHIBIDA LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES

3-12-73

- 1 -



La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de halogenuros de vinilo.

5 Es conocida la polimerización en emulsión acuosa de monómeros que contienen halogenuro de vinilo usando un iniciador soluble en agua (es decir uno que se distribuye en gran parte en la fase acuosa). En tal polimerización los componentes necesarios se agitan o mezclan de otro modo bajo condiciones de polimerización.
10 Se usan emulgentes para mantener la dispersión del monómero y/o del polímero en la fase acuosa y el tamaño de partícula de la dispersión puede ser regulado controlando la cantidad de emulgente presente. El polímero se produce en forma de un látex del que no puede separarse con
15 facilidad, por ejemplo mediante técnicas convencionales de centrifugación.

El uso en un sistema tal de un iniciador soluble en el monómero da como resultado un aplastamiento de la dispersión y el polímero no se produce en forma de partículas discretas dispersas. Con objeto de fabricar un
20 látex con un iniciador soluble en el monómero, se ha encontrado necesario hasta la fecha formar previamente gotitas de monómero del tamaño deseado con anterioridad a la polimerización, habitualmente mediante agitación vigorosa o más comunmente, mediante homogeneización del mo-
25



número con el agua y el emulgente. Esta técnica tiene características que son diferentes de una polimerización en emulsión convencional y por esta razón se conoce con frecuencia como un procedimiento de "microsuspensión". Las diferencias principales son que sólo pueden usarse ciertos emulgentes para obtener una microsuspensión estable y que el tamaño de partícula depende casi totalmente de las condiciones usadas para fabricar la microsuspensión inicial. Esto quiere decir que el tamaño promedio de partícula es normalmente mayor y no responde a cambios del nivel de emulgente en la forma en que lo hace una polimerización en emulsión convencional. También es general en un procedimiento de microsuspensión usar una agitación muy suave durante la polimerización para evitar el fracaso de la microsuspensión.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización en emulsión mejorado, usando un iniciador oleosoluble.

Por consiguiente la presente invención es un procedimiento para la polimerización de un monómero que contiene halogenuro de vinilo, que comprende polimerizar el monómero en una fase acuosa que contiene un emulgente en presencia de un iniciador azoico de radicales libres, en donde la polimerización se lleva a cabo a la presión de vapor saturado del material monómero o por debajo de



ésta, bajo las condiciones predominantes y en ausencia sustancial de gotitas de monómero durante toda la polimerización.

5 El monómero que contiene halogenuro de vinilo debe contener adecuadamente por lo menos 70% en peso de halogenuro de vinilo. Compuestos monómeros que se sabe copolimerizan con halogenuros de vinilo, pueden constituir hasta 30% en peso del material. Son ejemplos de materiales copolimerizables etileno, propileno, laurato de
10 vinilo, estearato de vinilo, cloruro de vinilideno; y acrilonitrilo. El procedimiento de la presente invención es particularmente aplicable a la homopolimerización de cloruro de vinilo y para su copolimerización con menos de 20% en peso de otros materiales copolimerizables.

15 La fase acuosa y el emulgente se emplean como en las técnicas conocidas de polimerización en emulsión. Estas están descritas, por ejemplo, en el volumen IX de las series de monografías sobre la química, física y tecnología de sustancias polímeras de alto grado de polimerización publicado por Interscience Publishers, Inc. Nueva
20 York. Pueden usarse emulgentes convencionales tales como alcohol- o alcoholaril- sulfatos o sulfonatos de cadena larga, pero se prefieren emulgentes del tipo de jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales
25 de metales alcalinos o de amonio de los ácidos láurico,



esteárico, palmítico o mirístico.

Debe usarse también un iniciador azoico de radicales libres. Son ejemplos de iniciadores azoicos 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(2,4,4-trimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo) ó 1,1-azobis-(ciclooctano-carbonitrilo). El iniciador preferido es azobis(isobutironitrilo).

La ausencia sustancial de gotitas de monómero puede ser asegurada manteniendo la presión en el recipiente de reacción justo en la presión de vapor saturado del material monómero o por debajo de ésta, a la temperatura predominante en el recipiente de reacción. El monómero líquido está en equilibrio con vapor a la presión de vapor saturado, pero puede tolerarse la presencia de una cantidad insignificante de monómero líquido. Este resultado puede ser conseguido en un sistema estacionario que no contiene monómero líquido, alimentando el monómero al recipiente de polimerización a una velocidad no superior a la que el monómero se está polimerizando.

Pueden ser usadas temperaturas y proporciones de fases de polimerización en emulsión de halogenuros de vinilo, convencionales.

El procedimiento de polimerización conforme a la presente invención puede ser llevado a cabo por car-



gas o de modo continuo. El procedimiento se adapta particularmente bien a la operación continua debido a que el método preferido de mantener el sistema de polimerización libre de gotitas de monómero es alimentando continuamente monómero al sistema a una velocidad no superior a la que se consume por polimerización.

El látex producido puede recuperarse mediante cualquiera de los métodos conocidos para recuperar látices de polímeros de halogenuro de vinilo, por ejemplo, secado por pulverización, coagulación o aglomeración parcial seguida de centrifugación.

Pueden estar presentes además agentes de suspensión sin que afecten gravemente a la estabilidad del látex.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

	Cloruro de vinilo	8350 ml
	Agua blanda	7450 ml
20	Azobis(isobutironitrilo) (AZDN)	19,1 g
	Acido láurico (Distec A 103)	152,8 g
	Amoniaco (880)	200 ml.

Se añadieron al reactor 6150 ml de agua que contenía 15,3 g del ácido láurico y 20 ml de amoniaco en

120



solución, y el AZDN. Se purgó el reactor (nitrógeno, man-
cha blanca) y se evacuó dos veces. El contenido se calen-
tó se calentó a 60°C, se agitó a 400 r.p.m. y se bombea-
ron al reactor 835 ml de cloruro de vinilo a una veloci-
5 dad tal que se mantuviera la presión por debajo de 8,75
kgs por centímetro cuadrado. Esto duró una hora. El con-
tenido se mantuvo a 60°C hasta que la presión hubo des-
cendido por debajo de 7 kgs por centímetro cuadrado (50
minutos) y después se enfrió el reactor, se puso a atmós-
10 fera y se separó el producto, un látex de 4,4% de sólidos.

El látex producido se devolvió al reactor lim-
pio como simiente y el contenido se purgó y evacuó. El
reactor se calentó a 60°C, agitando a 400 r.p.m. Los 7515
15 ml restantes de cloruro de vinilo se bombearon a una ve-
locidad tal que se mantuvo la presión por debajo de 8,75
kgs por centímetro cuadrado, bombeándose en proporción
solución de laurato de amonio (137,5 g de ácido láurico,
180 ml de amoniaco), y 1300 ml de agua. El bombeo se com-
20 pletó en 5 horas. El reactor se enfrió y se ventiló, y
se separó el producto.

El producto era un látex con un contenido de
sólidos de 45,3% y un tamaño de partícula de 0,2 μ m aproxi-
madamente.

25



Ejemplo 2

	Cloruro de vinilo	7230 ml
	Agua blanda	5490 ml
	AZDN	19,5 g
	Acido láurico	138 g
5	Amoniaco (0,88)	176 ml
	Látex de PVC como simiente preparado mediante el pro- cedimiento de la presente invención (28,4% de sólidos)	2750 g

10 El látex de PVC, el AZDN y 4350 ml de agua se
añadieron al reactor, que se purgó y evacuó tres veces.

El contenido se calentó a 60°C agitando a 400
r.p.m.

15 El monómero y la solución de jabón (ácido láu-
rico/amoniaco/1140 ml de agua) se bombearon manteniendo
la presión por debajo de la presión de saturación. Las
proporciones fueron:

	Hora	Monómero (ml)	Solución de jabón (ml)
	1	1050	180
20	2	1200	220
	3	1540	260
	4	1640	290
	5	1630	285
	5 - 5 $\frac{1}{3}$	170	90

25 El producto, después de enfriar y poner a



atmósfera, era un látex con un contenido de sólidos de 47,7% que contenía partículas hasta 0,2 μm .

Ejemplo 3

Carga

5	Agua destilada	14.600 g
	2,2'-azobis(2,4-dimetil- valeronitrilo)(Genitron DMVN)	8 g
	Acido láurico (Distec A 103)	43 g
10	Hidróxido potásico	17 g
	Cloruro de vinilo	3.000 g

Procedimiento

El ácido láurico y el hidróxido de potasio se disolvieron en 4:1 de agua destilada. Esta solución de laurato de potasio, junto con el Genitron DMVN y el resto del agua destilada se cargaron a un reactor de acero inoxidable que después se cerró herméticamente, se purgó y se evacuó. La carga se hizo reaccionar a 60°C durante 22 horas.

Durante las primeras 16 horas, se dosificó el cloruro de vinilo al reactor para mantener la presión en 8,4 kg. por centímetro cuadrado. La presión de vapor de saturación de cloruro de vinilo es aproximadamente de 10,15 kg por centímetro cuadrado man. a esa temperatura. El contenido de sólidos final era de 14,8% y el ta-



maño de la partícula de látex de 0,05 - 0,1 μ m. La pared del reactor y el agitador se cubrieron con una película delgada de polímero que pesaba unos 200 g.

Ejemplo 4 - 6

5 Cargas

Agua destilada 14,600 ml
 Genitron AZDN 8 g
 Cloruro de vinilo 3.000 g
 Emulgente y peso - véase tabla

10

Ejemplo	Emulgente	Peso	Contenido de sólidos (%)	Tamaño de partícula (μ m)
4	Empicol LXV [⊗]	61 g	16,6	0,03-0,06
5	Santomerse S ^{⊗⊗}	192 g	9,3	0,05-0,3
6	Manoxol OT ^{⊗⊗⊗}	61 g	14,0	0,02-0,05

15

⊗ Empicol LXV es laurilsulfato sódico
 ⊗⊗ Santomerse S es decilbencenosulfonato sódico
 ⊗⊗⊗ Manoxol OT es dioctilsulfosuccinato sódico

20

Procedimiento

El procedimiento fué semejante al Ejemplo 3 excepto que se usaron diversos emulgentes como se muestra en la tabla anterior. Los tiempos de reacción variaron considerablemente, siendo de 4 1/2 horas, 14 horas

25



y 10 1/2 horas, para 4, 5 y 6 respectivamente.

Ejemplos 7-10

5 Se varían los tamaños de las partículas de látex cambiando el nivel de emulgente según se indica más adelante. Los cambios fueron semejantes a los Ejemplos 4 - 6 para agua destilada, Genitron AZDN y cloruro de vinilo. Los procedimientos eran similares al Ejemplo 3.

10

Ejemplo	Emulgente	Peso (g)	Contenido de sólidos %	\bar{D}_N (μm)
7	Empicol LXV	30,5	15,8	0,044
15 8	Empicol LXV	122	16,9	0,031
9	Laurato potásico	30,5	15,4	0,137
10	Laurato potásico	122	14,5	0,034

20

EJEMPLO 11 - y Ensayos comparativos 1 y 2

La polimerización se llevó a cabo con la receta siguiente:-

25



	Cloruro de vinilo	3.000 g
	Agua destilada	14.600 g
	Distec AlO_3 (Acido láurico)	62 g
	Amoniaco (0,88)	78 g
5	Iniciador	8 g

El método fué el siguiente. Se cargó en un reactor de acero inoxidable de 19 litros una solución del amoniaco y Distec AlO_3 en el agua destilada. Se añadió después el iniciador y se cerró herméticamente el reactor, se purgó y se evacuó. La carga se agitó a 400 r.p.m. y se calentó a $60^{\circ}C$. Se bombeó el cloruro de vinilo al reactor a una velocidad tal que se mantuvieron las condiciones de suministro controlado del monómero con una presión máxima de 9,1 kgs por centímetro cuadrado en el reactor.

Una vez bombeado al reactor la totalidad del monómero, la temperatura se mantuvo en $60^{\circ}C$ hasta que la presión hubo descendido a 4,2 kgs por centímetro cuadrado y la carga se enfrió a temperatura ambiente. El monómero sin convertir se expulsó a la atmósfera y el látex resultante se analizó para determinar su contenido de sólidos.

En la Tabla se muestran los resultados de polymerizaciones comparativas con iniciadores solubles en el monómero, no azoicos. El percarbonato y el peróxido dieron proporciones grandes de resina y no mucho látex.



5
10
15
20

Ejemplo N°	Iniciador	Tiempo de reacción (horas)	Contenido total de sólidos (%) del látex	Estado del reactor
11	Genitron AZDN (Azo-bisisobutironitrilo)	7	16	Limpio
Comparativo 1	Perkadox Y16 (di-t-butilciclohexilperoxidicarbonato)	10	4	Depósito muy denso de resina
Comparativo 2	Peróxido de lauroilo	14	7	Depósito denso de resina

Ensayo comparativo 3

Se llevó a cabo una polimerización con la receta siguiente, usando el método descrito anteriormente en el Ejemplo 11.



Cloruro de vinilo 3.000 g
Agua destilada 14.600 g
Empicol IXV (Laurilsulfato
sódico) 62 g
Peróxido de caprililo 8 g

5 La mayor parte del producto se encontró que estaba en forma de un depósito de resina. El látex presente tenía un contenido total de sólidos de sólo 2%.

Ensayo comparativo 5

10 Se llevó a cabo una polimerización con la receta siguiente:

Cloruro de vinilo 3.000 g
Agua destilada 14.600 g
Empicol IXV 62 g
15 Genitrón AZDN 8 g

El método fué como sigue. Se cargaron a un reactor de acero inoxidable de 18 litros una solución del Empicol IXV en agua destilada y el Genitrón AZDN. El reactor se cerró, se purgó y se evacuó. Se aspiró el
20 cloruro de vinilo para dar una fase de monómero líquido y la carga se agitó a 400 r.p.m. La carga se calentó a 60°C durante 4 horas y después se enfrió a temperatura ambiente antes de descargar a la atmósfera el cloruro de vinilo sin convertir.

25 La mayor parte del producto se encontraba en



5 forma de un depósito de resina. El látex que quedó tenía un contenido de sólidos del 6% solamente. La misma receta con el monómero bombeado bajo condiciones de suministro controlado dió un látex estable y nada de resina.

Ejemplos 12-14

Se llevaron a cabo polimerizaciones con las recetas siguientes:

10	Cloruro de vinilo	3.000 g
	Agua destilada	14.600 g
	Empicol LXV	61 g
	Genitrón AZDN	8 g
	Agente de suspensión	3 g

15 El método fué semejante al del Ejemplo 11. El agente de suspensión se disolvió en la solución de emulgente antes de verter en el reactor.

20 Los agentes de suspensión eran Alcotex 88-10 (poliacetato de vinilo; hidrolizado 88%), Cellosize QP4400L (hidroxietilcelulosa) y Methocel 65 HG50 (hidroxipropilmetilcelulosa). En todos los casos los productos eran látices estables con un contenido de sólidos de 15% aproximadamente. No se produjeron resinas.

25 Los ensayos comparativos muestran que son ne-



5 cesarios un iniciador azoico y condiciones de suministro controlado del monómero para la producción de un látex. Los Ejemplos 12-14 muestran que todavía pueden obtenerse látices cuando se encuentran presentes agentes de suspensión adicionales.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el día 23 de Octubre de 1972, bajo el Nº 48623/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15 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:

20 1ª.- Un procedimiento para la polimerización de un monómero que contiene halogenuro de vinilo, que comprende polimerizar el monómero en una fase acuosa que contiene un emulgente, en presencia de un iniciador azoico de radicales libres, donde la polimerización se lleva a cabo a la presión de vapor saturado del material monómero o por debajo de ella, bajo las condiciones pre-
25 dominantes, y en ausencia sustancial de gotitas de monó-



mero durante toda la polimerización.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el monómero es cloruro de vinilo solo o con menos de 20% en peso de otros materiales copolimerizables.

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el emulgente es un emulgente del tipo de jabón de ácido graso saturado.

10 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el iniciador es azobis(isobutironitrilo).

5ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN MONOMERO QUE CONTIENE HALOGENURO DE VINILO".

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

Madrid,

P.A.

1973
Fert. 11.000.00000
P. A. T. C. 11.000.00000
[Handwritten signature]

20

25