



1974

423608

PATENTE DE INVENCION

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana) por: "PROCE-
DIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO DE PAR-
TICULA FINA Y SINTERIZABLES, A BASE DE POLICLORURO DE VI-
NILO".

Memoria descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento para la
obtención de compuestos de moldeo a base de policloruro de
vinilo sinterizable en suspensión, y a su utilización para
la fabricación de placas de separación para acumuladores.

5

Es conocido, el emplear policloruro de vinilo para



la fabricación de placas de separación para baterías. Por lo pronto se ha intentado ya utilizar para este fin productos obtenidos por los procedimientos usuales de la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo. Estos polimerizados en suspensión de cloruro de vinilo poseen no obstante por lo general un tamaño medio de partícula demasiado grande, lo que proporciona placas sinterizadas de poros demasiado bastos. Pero incluso un material de suspensión de partícula fina adolece todavía del inconveniente de una humectabilidad muy difícil, con lo que se dificulta el paso del electrolito.

En la solicitud de patente alemana publicada sin examen previo nº 2.127.654 se propone por lo tanto producir un polimerizado de suspensión en presencia de estabilizadores conocidos de la suspensión, tales como alcohol e hidroxialcoholcelulosa, así como en presencia de sales emulgentes conocidas, tales como las sales alcalinas de alcoholisulfatos, alcoholbencenosulfonatos o ésteres del ácido dialcoholisulfosuccínico, y agregar adicionalmente medios no iónicos, tales como, por ejemplo, determinados copolimerizados por bloques o productos de la condensación de óxidos de alcoholeno. Si bien con ello se puede mejorar la humectabilidad, el polimerizado por suspensión de cloruro de vinilo así obtenido sigue siendo por sí solo poco apropiado como material de separación, puesto que posee propiedades malas de elaboración (al ser aplicado mediante cuchilla dosificadora o al ser laminado) también



son bastante insatisfactorias las propiedades mecánicas (en especial el alargamiento de rotura y la resistencia a la rotura). Por ello se propone en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.127.654, sin examen previo, que un polimerizado por suspensión obtenido de este modo se mezcle con 5 a 50% en peso de un policloruro de vinilo en emulsión usual, con objeto de obtener compuestos de moldeo mejor sinterizables. Con ello se mejoran entonces en realidad las propiedades de elaboración y también las propiedades de humectabilidad, pero en cambio hay que conformarse con que se empeoren todavía más las propiedades mecánicas de las placas sinterizadas obtenidas. Debido al alto contenido de emulgente, tienden además las placas de separación así obtenidas a echar espuma en el acumulador.

45 Todos estos inconvenientes pueden ser suprimidos, si se emplea un polimerizado de cloruro de vinilo en suspensión, en cuya obtención se empleen, además de los estabilizadores usuales de la suspensión y de los humectantes no ionógenos, los ácidos emulgentes libres, en lugar de las sales emulgentes.

50 El objeto del invento es por consiguiente un compuesto de moldeo de partícula fina y sinterizable, a base de policloruro de vinilo en suspensión, con valor K de 60 a 75, un peso aparente de 350 a 500 g/l, un poder de absorción de 55 plastificantes de 12 a 25% en peso, un tamaño medio de grano



de 15 a 35 μm y una composición granulométrica de
60 a 98 % en peso inferior a 33 μm ,
2 a 35 % en peso de 33 a 63 μm ,
0 a 4,5 % en peso de 63 a 125 μm , y
0 a 0,5 % en peso superior a 125 μm ,

60

obtenido mediante polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en fase acuosa por medio de un activador liposoluble en presencia de un estabilizador de la suspensión de un humectante no ionógeno y de un emulgente, y separando y secando el polimerizado, estando caracterizado por el hecho de que en la polimerización se emplea, como emulgente, un ácido alcohil arilsulfónico con 3 a 16 átomos de carbono en la cadena de alcohol, o bien un ácido alcohilsulfónico con 8 a 16 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos sulfónicos, en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero.

65

70

Objeto del invento es asimismo un procedimiento para la obtención de un compuesto de moldeo de partícula fina y sinterizable, a base de policloruro de vinilo, por medio de polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en fase acuosa mediante un activador liposoluble en presencia de un estabilizador de la suspensión de un humectante no ionógeno y de un emulgente, y separando y secando el polimerizado, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que, como emulgente, se emplea un ácido alcohilarilsulfónico con 3 a 16

75

80



átomos de carbono en la cadena de alcohol, o bien un ácido alcohilsulfónico con 8 a 16 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos sulfónicos, en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero.

85 Además es también objeto del invento la utilización del compuesto de moldeo de partícula fina y sinterizable, a base de policloruro de vinilo en suspensión, para la fabricación de piezas de separación para acumuladores.

90 Finalmente es objeto del invento también una placa de separación para acumuladores con una resistencia a la rotura de 80 a 150 kg/cm², un alargamiento de rotura de 6 a 11%, una absorción de agua de 40 a 100%, y una altura de ascensión capilar de 120 a 180 mm. con relación a una placa con un espesor de hoja de 0,5 mm. fabricada a base del compuesto de
95 moldeo de acuerdo con el invento.

 Como ácidos alcohilarilsulfónicos deben ser considerados los ácidos dialcohilarilsulfónicos de naftalina o del benceno, si bien con preferencia los ácidos monoalcohilarilsulfónicos, y en especial los ácidos monoalcohilbencenosulfónicos. Los grupos alcoholes contienen 3 a 16, con preferencia
100 8 a 14, y en especial 10 a 12 átomos de carbono. Pueden ser ramificados o de cadena recta, preferentemente de cadena recta. Entre estos ácidos sulfónicos, por ejemplo, los ácidos dodecil y nonilbencenosulfónicos, así como también los ácidos
105 diisobutil, diisopropil y di-terc.-butilnaftalinsulfónicos.



Asimismo se pueden considerar los ácidos alcohilsulfónicos con 8 a 16, preferentemente con 12 a 14 átomos de carbono.

Los ácidos sulfónicos a emplear conforme al invento, pueden ser utilizados en forma pura, o también como mezclas. Los ácidos alcohilarilsulfónicos se producen en especial mediante sulfonación directa de los correspondientes alcohilbencenos o de las mezclas de tales alcohilbencenos con SO_3 u óleum. Los ácidos alcohilsulfónicos se obtienen, por ejemplo, por el procedimiento de la sulfoxidación con SO/O_2 , a partir de las correspondientes fracciones de aceites brutos o respectivamente parafinas. La cantidad a emplear conforme al invento de dichos ácidos sulfónicos, asciende a 0,01 hasta 0,5 % en peso, con preferencia a 0,08 hasta 0,3 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero.

Como iniciadores de la polimerización se agregan iniciadores liposolubles usuales, tales como, por ejemplo, peróxido lauroílico, peroxidicarbonato diisopropílico o peróxido ciclohexilsulfonilacetílico.

La polimerización tiene lugar en presencia de estabilizadores de la suspensión apropiados, en sí conocidos, tales como alcohol o hidroxialcoholcelulosas; a manera de ejemplo pueden citarse la metil o etilcelulosa, así como la hidroxietil o hidroxipropilcelulosa, y también sus éteres mixtos, tal como la hidroxipropil-metilcelulosa. Ahora bien, son apropiados asimismo otros estabilizadores de la suspensión.



135 conocidos, tales como el alcohol polivinílico o ésteres polivinílicos parcialmente saponificados. Estos estabilizadores de la suspensión se agregan a la receta de la polimerización en cantidades de 0,05 a 0,8% en peso con preferencia de 0,1 a 0,5% en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero. Las viscosidades de los estabilizadores de la suspensión empleados deben ascender desde 200 a 700 cP, con preferencia desde 300 hasta 500 cP calculadas a base de una solución al 2 % en peso y 200 C.

140 Asimismo se debe llevar a cabo la polimerización en presencia de un humectante usual, no-ionógeno. Este se agrega en cantidades de 0,01 a 0,1 % en peso, con preferencia de 0,01 a 0,05 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero. Apropriados son especialmente ésteres del ácido graso sorbitánico, ésteres del ácido graso polioxi-etilensorbitánico, pero también los polimerizados y copolimerizados de 145 óxidos de alcoholeno, tales como óxido de etileno o de propileno, así como sus ésteres alcohólicos y arílicos y ésteres alcohólicos y arílicos.

150 Los estabilizadores de la suspensión, ácidos emulgentes y humectantes no ionógenos, se agregan al baño de polimerización antes de dar comienzo la polimerización. Ahora bien, es posible también incorporar cantidades parciales de estos materiales auxiliares (de uno o varios), de a lo sumo 50 %, a partir del comienzo de la polimerización continua, de manera continuada o en porciones.

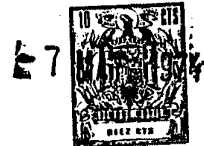


En otro perfeccionamiento del invento se pueden agregar, antes y eventualmente también durante la polimerización, tan solo 30 a 80 % de la cantidad total empleada de ácido emulgente, así como eventualmente también de la cantidad total empleada de estabilizador de la suspensión y/o del humectante no ionógeno, y los restantes 70 a 20 % de la cantidad total del ácido emulgente, y eventualmente también del estabilizador de la suspensión y/o del humectante no ionógeno, aplicarse sobre el polimerizado formado, después de la separación.

En esta forma de realización se agregan preferentemente 40 a 60 % de la cantidad total en peso de ácido emulgente, eventualmente también del estabilizador de la suspensión y/o del humectante no ionógeno, antes o durante la polimerización mientras que los restantes 60 a 40 % se aplican sobre el polimerizado después de la separación.

La separación del polimerizado formado y el baño acuoso, se lleva a cabo por métodos conocidos, por ejemplo, mediante centrifugación.

La aplicación del ácido emulgente, así como eventualmente del estabilizador de la suspensión y/o del humectante no ionógeno, debe realizarse de tal modo que se consiga un entremezclado lo más uniforme posible, y, con ello, un envolvimiento lo más completo posible de las partículas del polimerizado con la fase que contiene el ácido emulgente, por ejemplo, mediante pulverización. Los medios auxiliares citados anterior-



185 mente caso de ser sólidos, se disuelven o dispersan en agua o en disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes inferiores, hidrocarburos inferiores o acetona. Si son líquidos pueden ser empleados como tales, o bien después de diluidos en agua o los citados disolventes orgánicos. Son apropiadas soluciones o respectivamente dispersiones en concentraciones de 1 a 40 % en peso, con preferencia de 5 a 20 % en peso.

190 El riego del polimerizado separado del baño acuoso se efectúa por los métodos usuales de pulverización para soluciones o respectivamente dispersiones. Preferentemente se riega el producto separado por centrifugación en la salida de la centrífuga. El riego puede tener lugar también durante el transporte a través de una extrusionadora de husillo, o con un dispositivo de transporte que trabaje con aire u otro gas inerte. A continuación se seca de la manera usual.

195 Con la forma especial de realización del procedimiento conforme al invento, descrita anteriormente, se elimina una cierta dificultad que se presenta en la elaboración del polimerizado en el caso de que la cantidad total de materiales auxiliares (tales como emulgentes, etc.) sea agregada antes o durante la polimerización. En la centrifugación del producto obtenido por este método del procedimiento, en centrifugas decantadoras de trabajo continuo, tal como se emplean usualmente en la elaboración de policloruro de vinilo en suspensión, se establece una humedad residual del polimerizado

200

205



centrifugado de 40 a 50 % en peso, que tampoco puede rebajar
se reduciendo la cantidad de paso. Debido a la consistencia
pegajosa del producto motivada por la alta humedad residual,
se pueden producir perturbaciones en el transporte en la de-
cantadora en sí, en el camino hasta el secado, y en el seca-
dor en sí. Finalmente se precisa en especial un gasto de ener-
210 gía considerablemente alto para la eliminación de una humedad
residual tan elevada en el secador. Por el contrario se consi-
gue en los polimerizados obtenidos por la mencionada variante
especial del procedimiento, al ser centrifugados continuamen-
215 te, una humedad residual de 30 % en peso o menos, tal como se
obtiene también en el policloruro de vinilo en suspensión co-
rriente. Gracias a la humedad residual del polimerizado, redu-
cida de tal modo, se puede en el secado siguiente ahorrar una
220 cantidad considerable de energía por unidad de peso de produc-
to seco, resultando por consiguiente el procedimiento conside-
rablemente más económico. A igual gasto de energía, se puede
producir más de la doble cantidad de producto seco.

Es asimismo ventajoso a este particular el que el
225 polimerizado centrifugado hasta la humedad residual citada an-
teriormente tiene una consistencia esponjosa y desmigajada,
con lo que puede ser transportado sin problemas. Otra ventaja
de esta variante del procedimiento estriba en que de una car-
ga mayor de polimerización obtenida con determinadas cantida-
230 des de los medios auxiliares citados comprendidas dentro de



los límites mencionados más arriba, se pueden ajustar cantidades parciales de esta carga de la manera deseada en cuanto a sus propiedades variando para ello las cantidades de tales medios auxiliares aplicadas ulteriormente.

235 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se lleva a cabo dentro de la gama usual de temperatura comprendida entre 50 y 70° C, y conforme a la técnica usual de cargas,

240 Los polimerizados de suspensión obtenidos deben tener valores K de entre 60 y 75, con preferencia de 65 a 70. Se elaboran de la manera usual, mediante centrifugación y se cado por aire caliente.

245 El procedimiento conforme al invento proporciona productos con un diámetro medio de grano óptimo para la sinterización de 15 a 35 μm con preferencia de 15 a 25 μm (determinado conforme al análisis de sedimentación). La distribución de granos (mediante tamizado al chorro de aire), presenta por término medio los valores siguientes:

250 60 a 98 % , inferior a 33 μm
2 a 35 % de 33 a 63 μm
0 a 4,5 % de 63 a 125 μm
0 a 0,5 % superior a 125 μm

255 El peso aparente asciende a 350 hasta 500 g/l, con preferencia a 400 hasta 450 g/l. La admisibilidad de plastificante es de 12 a 25 % con preferencia de 15 a 20 %.



La mejorada aptitud de sinterización de los compuestos de moldeos conforme al invento se aprecia de la manera siguiente.

En la soldadura que tiene lugar en el proceso de sinterización, se producen partículas fundidas de manera homogénea, tal como se puede apreciar en la fig. 1 (ácido n-dodecibencenosulfónico como emulgente). Por el contrario, los polimerizados de suspensión obtenidos mediante la utilización de emulgentes a base de sales alcalinas, presentan siempre una marcada línea de costura en el lugar de la soldadura (fig. 2; 2-Na-n-dodecibencenosulfonato como emulgente). Las placas de separación fabricadas a base de tales compuestos sinterizables de moldeos por el procedimiento usual de sinterización sobre cinta, poseen superficie lisa, son de poros finos y sin embargo poseen una porosidad suficiente para el paso del electrólito (determinada por la medición de la aceptabilidad de agua según la norma DIN 51.056). Ahora bien, en especial están mejoradas de manera decisiva las propiedades mecánicas, sobre todo el alargamiento de rotura y la resistencia a la rotura. A pesar de todo, estos compuestos de moldeos no adolecen de ningún inconveniente de elaboración pudiendo aplicarse fácilmente sobre la cinta, y no tendiendo a formar recubrimientos sobre el cilindro. Las placas de separación fabricadas a base de los compuestos de moldeos poseen finalmente una buena humectabilidad, y no forman espuma al



cargarse la batería.

Las placas sinterizadas fabricadas con los compuestos de moldeo conforme al invento tienen las propiedades siguientes, medidas en una placa de 0,5 mm de grueso:

- 285 Resistencia a la rotura: 80 a 150 kg/cm², con preferencia
90 a 130 kg/cm²;
- Alargamiento de rotura: 6 a 11%, con preferencia 6,5 a 9%;
- Acceptabilidad de agua: 40 a 100% en peso, con preferencia
50 a 80% en peso;
- 290 Altura de ascensión capilar: 120 a 180 mm. con preferencia
140 a 160 mm.

- Los compuestos de moldeo sinterizables y de partícula fina conforme al invento, a base de policloruro de vinilo en suspensión, son excelentemente apropiados como compuestos de moldeo sinterizables, no necesitando para este fin de aplicación ser mezclados con otros componentes, tales como, por ejemplo, polimerizados de emulsión. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y de sinterización citadas, son empleados con preferencia para la fabricación de material de separación para celdas eléctricas, en especial acumuladores. Ahora bien, son apropiados asimismo para otros fines de aplicación en los que se prefiere un material sintético poroso y sinterizable, tal como, por ejemplo, para la producción de cuerpos de relleno para torres de refrigeración y de contacto, de filtros, de material aislante, o también como compuestos
- 295
- 300
- 305



de moldeo porosos para intercambiadores de iones, evaporadores de agua en radiadores, para tiestos, etc.

310 La caracterización de los descritos compuestos de moldeo sinterizables y de partícula fina, a base de policloruro de vinilo de suspensión, ha sido hecha a base de los siguientes métodos de medición:

El peso aparente se determina conforme a la norma DIN 53.468.

315 La absorción del plastificante: Sobre el fondo interior perforado de un suplemento de vaso de centrifugación (centrifuga de laboratorio conforme a la norma DIN 58.970 E) se aplica apretadamente un papel filtrante impregnado con di-2-etilhexilftalato (dioctilftalato = DOP), y el suplemento se pesa con el papel filtrante (peso m_1). Después se pesan
320 en este suplemento 10,0 g de muestra de polimerizado (peso m_2), y seguidamente se agregan 20 g de DOP, dejándose reposar durante unos 5 minutos. A continuación se centrifuga a una aceleración de centrifugado en el fondo del suplemento perforado de 25.000 a 26.000 m/seg^2 , durante 60 minutos. El suplemento
325 se limpia exteriormente frotándolo con papel filtrante, y se pesa junto con el contenido (peso m_3). La absorción de plastificante que, entre otras cosas, es una medida para la porosidad del grano de polimerizado, se calcula (en % en peso) según

330
$$\frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \cdot 100.$$



Los valores indicados son valores medios de 10 mediciones individuales.

Determinación del diámetro medio de grano del polimerizado por el análisis de sedimentación:

335 1,82 g de policloruro de vinilo se dispersan en 600 ml de una solución de pirofosfato de sodio al 0,09 %, que ha sido bien desgasificada, y con una balanza de sedimentación Satorius tipo 4.600 se mide la tendencia a la sedimentación a una velocidad de avance del papel registrador de 120 mm/hora.

340 El cálculo se efectúa por la conocida fórmula de Stokes, proporcionando el radio de partícula.

La determinación de la distribución de granos por el análisis de tamizado al chorro de aire, se efectúa conforme al concepto de la norma DIN nº 53.734.

345 Fabricación de las placas sinterizadas:

La fabricación de las placas sinterizadas se efectúa en una instalación de sinterización de cinta continua. Para ello se esparce sobre una cinta de acero sin fin polvo de policloruro de vinilo en un determinado grueso de capa haciéndose pasar por un horno para la sinterización, cuya calefacción eléctrica está ajustada a 350º C. Variando la velocidad de la cinta, se puede regular el tiempo de permanencia en la zona de sinterización y, con ello, la fuerza de sinterización del polvo de policloruro de vinilo. La velocidad de la cinta se

350

355 ajusta a valores de entre 2,0 y 2,3 preferiblemente 2,2 m/minu



to, de modo que para la placa de separación terminada resulta una resistencia eléctrica de $1,6 \text{ m}\Omega/\text{dm}^2$. Las placas de separación se fabrican con un grueso de hoja de 0,50 mm y un grueso de nervios de 1,1 mm.

360 Medición del alargamiento de rotura y de la resistencia a la rotura:

Apoyándose en la prescripción DIN 53.455 -ensayo de tracción de materiales sintéticos- se determinan el alargamiento de rotura (alargamiento a fuerza de rotura) y la resistencia a la rotura. Como no se dispone de probetas normalizadas, se cortan de las placas sinterizadas piezas a ensayar del tamaño 60 x 140 mm. El ensayo se efectúa en una máquina para ensayos de tracción de acuerdo con las condiciones generales para máquinas para ensayos de tracción (DIN 51.220, clase 1, así como DIN 51.221) al cabo de 16 horas de almacenaje en clima normalizado (DIN 50014/4) a $23 \pm 2^\circ \text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa del aire. La velocidad de ensayo (velocidad a la que se alejan entre sí las dos mordazas de sujeción) asciende a 50mm/minuto $\pm 10\%$. La gama dinamométrica es de 100 kp. El registro de fuerza y alargamiento tiene lugar sobre un rollo de papel diagrama, a través de un mecanismo registrador. El avance proporcional al alargamiento (papel diagrama: travesa) se ajusta ampliado a 5 : 1. El alargamiento se refiere a un largo, libre de sujeción de 100 mm.

380 Medición de la resistencia eléctrica:



La determinación de la resistencia eléctrica de
separadores se efectúa a través de la medición de la llama-
da resistencia interior de celdas que se mide en una dispo-
sición de ensayo creada expresamente para ello (elemento de
385 batería). La diferencia de la resistencia del elemento con y
sin separador proporciona la resistencia negativa del cuerpo
separador.

El elemento de ensayo en sí consiste en una placa
positiva y una negativa (PbO_2 y Pb), dispuestas paralelas en-
390 tre sí a una separación recíproca de 7 mm. Como electrodos se
toman placas del tamaño y tipo de construcción que se emplean
en el acumulador de plomo. Exactamente entre los electrodos,
en una escotadura de forma de ventanilla de un tamaño de 100
x 100 mm, se encuentra el separador. El elemento de ensayo
395 está lleno de ácido sulfúrico de una densidad de 1,28 y carga
da completamente. La medición de resistencias interiores tan
bajas se lleva a cabo con un micro-ohmetro de lectura directa
(tipo EMT 326 de la casa Elektromesstechnik W, Franz KG, Lahr),
que está conectado a los dos electrodos. Se realiza con corrien-
400 te alterna de la red.

Medición de la absorción de agua:

Como medida para la porosidad de las placas separa-
doras sirve la absorción de agua conforme a DIN 51.056. A este
particular se determina al cabo de 24 horas de almacenamiento
405 en agua a 40° C la absorción de agua de la placa, medida en peso.



Medición de la altura de ascensión capilar:

Como medida de la humectabilidad de las placas separadoras y para la caracterización de la porosidad, sirve la determinación de la altura de ascensión capilar. A este particular se coloca una tira del separador de 1 cm de ancho en un tubo de ensayo lleno de agua hasta una altura de 1,5 cm. Como altura de ascensión capilar se indica la altura de la humectabilidad en mm al cabo de un tiempo de inmersión de 10 minutos.

El presente invento será explicado a base de los ejemplos siguientes, habiéndose recopilado en las tablas 1 y 2 los valores obtenidos para los productos de cada caso y de las placas separadoras fabricadas con ellos.

Ejemplos 1.

Una mezcla consistente en:

420	440	partes en peso de cloruro de vinilo
	870	" " " " agua desalinizada
	2,2	" " " " metilcelulosa (viscosidad: 400 cP, solución al 2% en peso a 20° C)
	1,1	" " " " ácido n-dodecibencenosulfónico
425	0,22	" " " " polioxietilen-sorbitan-monolaurato
	0,088	" " " " diisopropilperoxidicarbonato

se polimeriza en una caldera de 1500 l (acero VA., agitador de rodete) durante 7 horas a 59° C y 150 r.p.m. El lodo de polimerizado de grano fino obtenido se centrifuga en una decantadora, y el producto húmedo se seca en un secadero neumático con aire caliente (entrada: 150° C, salida: 85° C).



Ejemplo 2.

Una mezcla consistente en

	440	partes en peso de cloruro de vinilo
435	870	" " " " agua desalinizada
	1,32	" " " " metilcelulosa (viscosidad: 400 cP; solución al 2% en peso, 20° C)
	0,66	" " " " ácido n-dodecilsulfónico
	0,13	" " " " polioxietilen-sorbitan-monolaurato
440	0,088	" " " " diisopropilperoxidicarbonato

se polimeriza en las condiciones del ejemplo 1 y se seca.

Ejemplo 3.

Una mezcla consistente en:

	440	partes en peso de cloruro de vinilo
445	870	" " " " agua desalinizada
	2,2	" " " " metilcelulosa (viscosidad: 400 cP; solución al 2% en peso, 20° C)
	1,1	" " " " ácido n-alcanosulfónico, sección de cadena C ₁₂ a C ₁₆ con contenido preponderante de C ₁₄
450	0,22	" " " " polioxietilen-sorbitan-monolaurato
	0,088	" " " " diisopropilperoxidicarbonato

se polimeriza en las condiciones del ejemplo 1 y se seca.

Ejemplo de comparación

455 Una mezcla consistente en:

	440	partes en peso de cloruro de vinilo
	870	" " " " agua desalinizada
	2,2	" " " " metilcelulosa (viscosidad: 400 cP; solución al 2% en peso, 20° C)



- 460 1,1 partes en peso de sal sódica del ácido n-dodecil
benconosulfónico
0,22 " " " " polioxietilen-sorbitan-monolaurato
0,088 " " " " diisopropilperoxidicarbonato

se polimeriza en las condiciones del ejemplo 1 y se seca.

465

Tabla 1

Características de los polymerizados en suspensión de cloruro de vinilo obtenidos:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo de comparación
470 Valor-K	68,0	66,3	64,9	68,8
Peso aparente (g/l.)	420	480	470	400
475 Absorción de plastificante dioctilftalato (% en peso)	15	14	15	18
Diámetro medio de grane (μ)	21	25	23	21
480 <u>Análisis granulométrico %</u>				
$\times 33/\mu$	95,0	73,9	87,5	96,0
$> 33/\mu < 63/\mu$	4,0	24,1	12,0	3,0
$> 63/\mu < 125/\mu$	0,8	1,6	0,4	0,8
$\times 125/\mu$	0,2	0,4	0,1	0,2





485

Tabla 2

Características de las placas separadoras fabricadas a base de las formulas de más arriba

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo de comparación
490				
Alargamiento de rotura (%) (Medios de 4 valores)	9	6,5	7,2	2,6
495				
Resistencia a la rotura kg/cm ² (Medio de 4 valores)	130	130	105	65
Absorción de agua (% en peso)	58	55	60	55
500				
Altura de ascensión capilar (mm)	150	145	160	140
505				
Resistencia eléctrica (en un grupo de placas de 0,5 mm; m.Ω/dm ²)	1,6	1,6	1,6	1,6

Ejemplo 4

Una mezcla consistente en:

	440	partes en peso de cloruro de vinilo
	870	" " " " agua desalinizada
510	2,2	" " " " metilcelulosa (viscosidad: 440 cP; solución al 2% en peso, a 20° C)
	0,66	" " " " ácido n-dodecilbencenosulfónico
	0,22	" " " " polioxietilen-sorbitan-monolaurato
	0,088	" " " " diisopropilperoxidicarbonato
515		se polimerizó en una caldera de 1500 l (acero VA, agitador de



rodete) durante 7 horas a 59° C y 150 r.p.m. El lodo de poli-
 merizado de grano fino se centrifugó en una decantadora. El
 producto centrifugado contenía aproximadamente 30 % de agua.
 Sobre el material obtenido de la decantadora se aplicaron en
 520 tonces, antes de su penetración en el secadero neumático,
 0,44 partes en peso de ácido n-dodecilsulfónico. La
 aplicación del ácido sulfónico se realizó en forma de una so-
 lución acuosa al 10 %, a saber, a través de una tobera y con
 ayuda de una bomba. El polimerizado tratado se secó a conti-
 525 nuación en un secadero neumático con aire caliente (entrada:
 150° C, salida: 85° C). Las propiedades del policloruro de
 vinilo seco y de las placas separadoras fabricadas a partir
 del mismo, han sido recopiladas en la tabla 3.

Si la polimerización se llevó a cabo empleando la
 530 cantidad total de emulgente y de la manera descrita en el ejem-
 plo 1, entonces resultó después del mismo modo de separación,
 un polimerizado con aproximadamente 50 % de agua. (En un poli-
 merizado con 25 a 30 % de agua, la carga de elaboración en
 condiciones iguales es de aproximadamente 1800 a aproximada-
 535 mente 1400 kg/hora, mientras que con un contenido de agua de
 unos 50 % es de tan solo aproximadamente 600 kg/hora).

Ejemplo 5.

Una mezcla consistente en
 440 partes en peso de cloruro de vinilo
 540 870 " " " " agua desalinizada



- 2,2 partes en peso de metilcelulosa (viscosidad: 400 cP; solución al 2% en peso, a 20°C)
- 0,46 " " " " ácido n-dodecibencenosulfónico
- 0,05 " " " " polioxietilen-sorbitan-monolaurato
- 0,088 " " " " diisopropilperoxidicarbonato

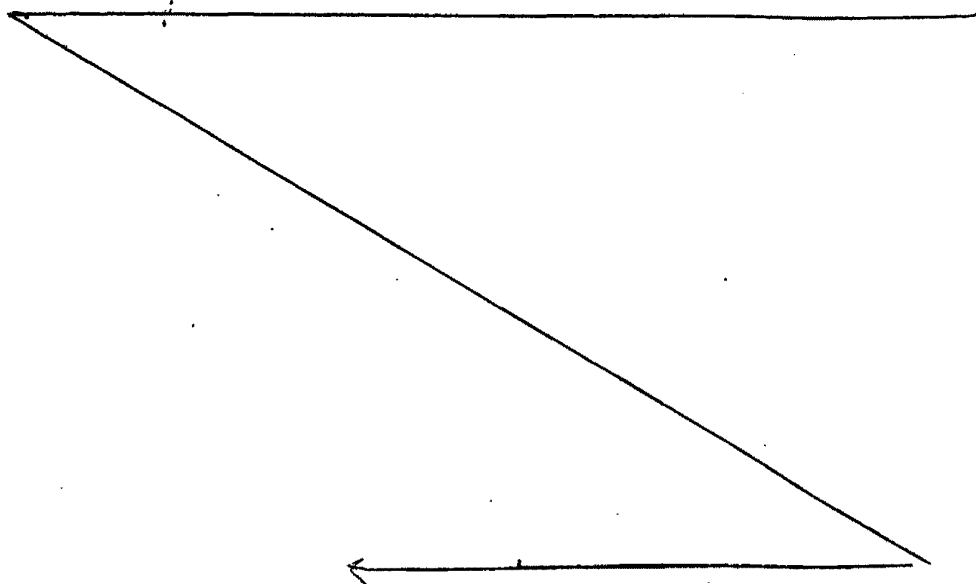
545

Se polimerizó de manera análoga al ejemplo 4. El lodo de polimerizado de grano fino obtenido contenía aproximadamente 25 % de agua. Fue rociado, de manera análoga al ejemplo 4, con 0,44 partes en peso de ácido n-dodecibencenosulfónico y 0,05 partes en peso de polioxietilen-sorbitan-monolaurato, empleándose una mezcla de las dos soluciones, cada una de ellas al 10 %.

550

El polimerizado tratado fue secado a continuación en un secadero neumático, de manera análoga al ejemplo 4. Las propiedades del policloruro de vinilo seco y de las placas separadoras fabricadas a base del mismo, han sido recopiladas en la tabla 3.

555





T a b l a 3

Características de los polimerizados en suspensión de cloruro de vinilo obtenidos

	Ejemplo 4	Ejemplo 5
560		
Valor-K	65,3	66,0
Peso aparente (g/l)	460,0	470,0
Absorción de plastificante dioctilftalato (% en peso)	15,0	14,0
Diámetro medio de grano μ	22,0	25,0
565		
Análisis granulométrico (%)		
< 33 μ	89,0	75,0
> 33 μ < 63 μ	10,0	23,0
> 63 μ < 125 μ	1,0	2,0
> 125 μ	0	0
570		
Alargamiento de rotura (%)	9,0	10,0
Resistencia a la rotura (kp/cm ²)	110,0	145,0
Absorción de agua (% en peso)	58,0	40,0
Altura de ascensión capilar (mm)	150,0	125,0
575		
Resistencia eléctrica (en un grueso de placas de 0,5 mm; m Ω /dm ²)	1,2	1,7

Esta Patente de invención se corresponde a las depósitos en Alemania (República Federal Alemana) con los números P 23 10 431.6 y P 24 02 314.1 y tiene prioridad de fechas 2 de



marzo de 1973 y 18 de enero de 1974 respectivamente, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

585

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo de partícula fina sinterizables, a base de policloruro de vinilo en suspensión, con valor K de 60 a 75, un peso aparente de 350 a 500 g/l, una absorción de plastificante de 12 a 25% en peso, un tamaño de grano de 15 a 35 μ m, y una distribución de grano de

60 a 98 % en peso, inferior a 33 μ m

2 a 35 % en peso, de 33 a 63 μ m

0 a 4,5 % en peso, de 63 a 125 μ m y

0 a 0,5 % en peso, superior a 125 μ m

595

obtenido mediante polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en fase acuosa con ayuda de un activador liposoluble en presencia de un estabilizador de la suspensión, de un humectante no ionógeno y de un emulgente, y separando y secando el polimerizado, caracterizado porque en la polimerización se emplea, como emulgente, un ácido alcohilarilsulfónico con 3 a 16 átomos de carbono en la cadena de alcohol, o bien un ácido alcohilsulfónico con 8 a 16 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos sulfónicos, en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero.

600

605

2). Procedimiento para la obtención de un compuesto de moldeo



sinterizable y de partícula fina, a base de policloruro de vinilo, mediante polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en fase acuosa por medio de un activador liposoluble en presencia de un estabilizador de la suspensión, de un humectante no ionógeno y de un emulgente, y separando y secando el polimerizado, caracterizado porque, como emulgente, se emplea un ácido alcohilarilsulfónico con 3 a 16 átomos de carbono en la cadena de alcohol, o bien un ácido alcohilsulfónico con 8 a 16 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos sulfónicos, en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero.

610

615

620

625

630

3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque la cantidad de emulgente asciende a 0,08 hasta 0,3 % en peso, con relación al cloruro de vinilo monómero.

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque, como emulgente, se emplea un ácido monoalcohilbencenosulfónico, cuyo grupo alcohol presenta 8 a 14 átomos de carbono.

5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque como emulgente, se emplea un ácido n-alcohilsulfónico con 8 a 16 átomos de carbono.

6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque antes y eventualmente también durante la polimerización, se agregan tan solo 30 a 80 % de la cantidad total empleada de ácido emulgente, eventualmente también de la canti



dad total empleada de estabilizador de la suspensión y/o de humectante no ionógeno, mientras que los restantes 70 a 20% de la cantidad total de ácido emulgente, eventualmente también de estabilizador de la suspensión y/o de humectante no ionógeno, se aplican sobre el polimerizado después de la separación.

635 7). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque 40 a 60% de la cantidad total empleada de ácido emulgente, eventualmente también de la cantidad total empleada de estabilizador de la suspensión y/o de humectante no ionógeno, se agregan antes y eventualmente durante la polimerización, mientras que los restantes 70 a 20% se aplican sobre el polimerizado formado, después de separado.

640 8). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO DE PARTICULA FINA Y SINTERIZABLES, A BASE DE POLICLORURO DE VINILO".

Esta Memoria consta de veintisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de Febrero de 1974.

FARBWERKE HOECHST AB. vormalis Meister Lucius & Brüning - Hoja única

Fig.1

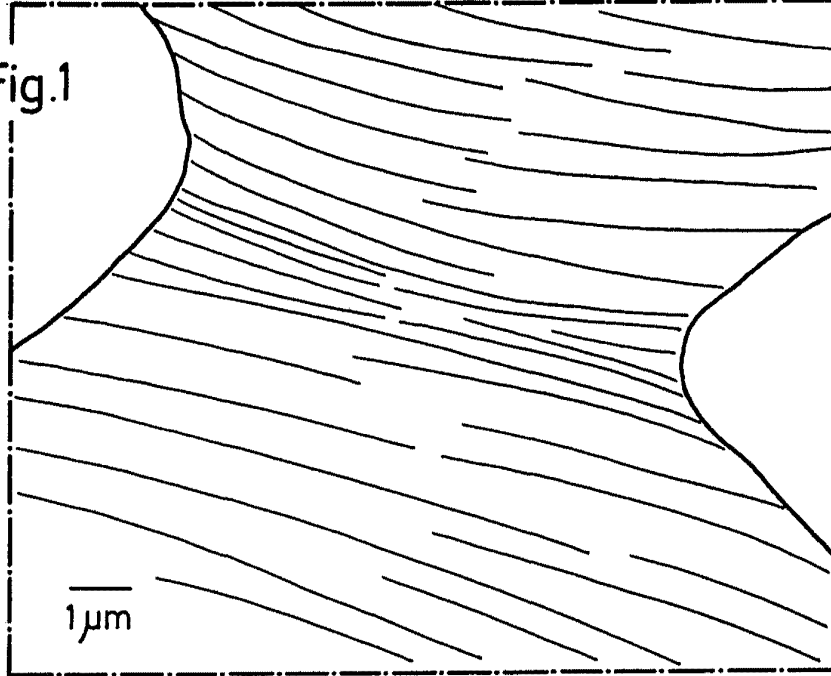
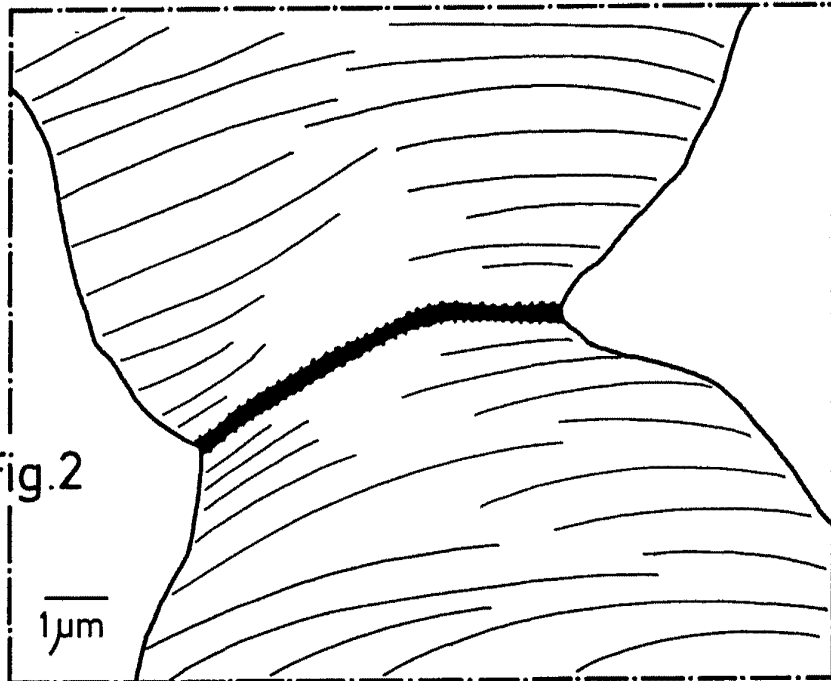


Fig.2



Escala variable
Madrid, 25 Febrero 1974

