

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 883.454



1230

Procédé de polymérisation en émulsion.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 23 juin 1942, à 13^h 57^m, à Paris.

Délivré le 22 mars 1943. — Publié le 6 juillet 1943.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 12 janvier 1939 et 6 décembre 1941.
— Déclaration du déposant.)

On a trouvé que pour la polymérisation en émulsion aqueuse de composés présentant une ou plusieurs doubles liaisons de carbone on peut avantageusement employer

5 comme émulsifs les produits de saponification des composés contenant du halogène, du soufre et de l'oxygène obtenus en faisant agir de l'anhydride sulfureux et du halogène sur des hydrocarbures aliphatiques et

10 cyclo-aliphatiques. On peut utilement préparer lesdits composés comme il est indiqué aux brevets français n° 842.219 en date du 17 août 1938, n° 842.509 en date du 23 août 1938 et n° 853.686 en date du 1^{er} mai 1939.

15 Ces émulsifs se distinguent par un remarquable pouvoir émulsionnant pour les substances à polymériser, telles que le chlorure de vinyle, les esters vinyliques, les esters acryliques, le styrène et le butadiène, leurs homologues et leurs produits de

20 substitution chlorés. On peut aussi préparer des polymérisats mixtes de ces substances entre elles ou avec d'autres substances non polymérisables par elles-mêmes en émulsion,

25 par exemple les esters maléiques ou fumariques, l'isobutylène ou les éthers vinyliques.

• A cause du bon pouvoir émulsionnant de ces substances il suffit d'en employer des quantités sensiblement moindres que d'autres émulsifs connus. De plus, ils se dissol-

30

vent avec une remarquable facilité dans l'eau, de sorte qu'au contraire des émulsifs connus leur élimination intégrale des polymérisats est très aisément réalisable. Il s'ensuit que les polymérisats obtenus sont

35 remarquablement limpides et transparents.

Il s'est révélé particulièrement avantageux d'employer un émulsif qu'on obtient en soumettant à une sulfo-chloruration incomplète au moyen d'anhydride sulfureux

40 et de chlore un mélange d'hydrocarbures paraffiniques à longue chaîne bouillant dans la zone de température comprise entre 240 et 320° C. susceptible d'être obtenu par

45 exemple lors de la synthèse d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en saponifiant le sulfo-chlorure obtenu, en éliminant aussi complètement que possible le chlorure de sodium formé et en

50 séparant des constituants insaponifiables la solution obtenue du sel sulfonique.

L'emploi de cet émulsif permet d'obtenir des dispersions de polymérisat stables et encore fluides dont la teneur en substance sèche est de beaucoup plus élevée que cela

55 n'était possible jusqu'à ce jour avec les émulsifs employés pour la polymérisation en émulsion tels que des sels d'acides gras, en particulier l'oléate de sodium, des sulfonates alcooliques ou des éthers polyglycoliques

60

Prix du fascicule : 13 francs.

d'alcools gras ou des phénols alcoyl substitués.

Un avantage essentiel des émulsifs suivant l'invention réside aussi en ce qu'ils 5 permettent d'effectuer la polymérisation en émulsion aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin ou même neutre, alors que les émulsifs antérieurement connus ne sont pour la plupart utilisables qu'en milieu soit 10 acide, soit alcalin, soit neutre.

Exemple 1. — Dans un récipient résistant à la pression émulsionner 700 parties en poids de chlorure de vinyle dans 2.000 parties en poids d'une solution aqueuse de 15 4 parties en poids de l'émulsif obtenu suivant l'exemple du brevet n° 853.636 précité et de 5 parties en poids d'eau oxygénée à 30 %. Maintenir l'émulsion obtenue à une température de 40 à 50° C. tout en l'agitant 20 jusqu'à ce que la polymérisation soit terminée. On obtient une fine dispersion de chlorure de polyvinyle que par adjonction d'électrolytes on obtient sous forme finement pulvérisée avec un rendement d'environ 25 92 % du chlorure de vinyle monomère mis en œuvre. Après lavage à l'eau et dessiccation ce polymérisat donne des pellicules ou autres objets façonnés très limpides.

Exemple 2. — Dans un récipient résistant à la pression émulsionner un mélange 30 de 600 parties en poids de chlorure de vinyle et de 100 parties en poids d'acrylate de méthyle dans 2.000 parties en poids d'une solution aqueuse de 3 parties en poids 35 de l'émulsif indiqué à l'exemple 1 et de 5 parties en poids d'eau oxygénée à 30 % et maintenir l'émulsion à une température de 40 à 50° C. jusqu'à ce que la polymérisation soit terminée. On obtient une fine dispersion 40 à partir de laquelle, par adjonction d'électrolytes, on peut précipiter avec un rendement d'environ 95 % le polymérisat mixte formé.

On peut aussi polymériser de la même 45 manière des esters acryliques tout seuls ou en mélange avec d'autres substances polymérisables, par exemple l'acide acrylique, le nitrile acrylique, le styrène, l'acétate de vinyle ou les éthers vinyliques comme par 50 exemple l'éther vinyl-isobutylique, ou plusieurs d'entre eux. La polymérisation se déroule alors d'une façon parfaitement

facile, et l'on obtient des rendements remarquables en polymérisat.

Exemple 3. — A 95,2 litres d'eau ajouter 174 cm³ d'une solution aqueuse à 50 % 55 de soude caustique et 100 cm³ d'acide phosphorique à 88 %, ainsi que 714 cm³ d'eau oxygénée (à 30 %) et 1,5 kg. d'un émulsif préparé par sulfo-chloruration incomplète 60 d'un mélange d'hydrocarbures bouillant aux températures comprises entre 240 et 320° C., obtenu à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, au moyen d'anhydride sulfureux et de chlore, suivie d'une saponification 65 du sulfo-chlorure au moyen d'une solution alcaline. Dans cette solution refouler 100 kg. de chlorure de vinyle. Après que la réaction a démarré maintenir la température de polymérisation à 40° C. Au bout d'environ 70 20 heures pulvériser dans de l'air sec la dispersion de polymérisat obtenue, auquel cas l'eau s'évapore et l'on recueille sous forme d'une poudre blanche légère le polymérisat obtenu dont la valeur de K est de 75 à 80. 75 Dans cet état on peut la transformer en enduits, imprégnations, feuilles et autres produits façonnés.

Si l'on n'emploie dans le dosage ci-dessus que 258 cm³ d'eau oxygénée et si l'on polymérise à une température de 45° C. le chlorure de polyvinyle obtenu a une valeur de K d'environ 75. Si l'on porte la température à 48° C. la valeur de K tombe à 67-70. On a la possibilité, en modifiant la 85 quantité de catalyseur ajoutée, la température de polymérisation et aussi la quantité de l'émulsif mis en œuvre, d'obtenir des valeurs de K comprises entre 60 et 90.

La polymérisation des autres monomères 90 susindiqués peut s'effectuer d'une manière absolument analogue.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour polymériser en émulsion aqueuse des composés présentant une 95 ou plusieurs doubles liaisons de carbone, consistant à employer comme émulsifs les produits de saponification des composés contenant du halogène, du soufre et de l'oxygène obtenus en faisant agir de l'anhydride 100 sulfureux et du halogène sur des hydrocarbures aliphatiques et cyclo-aliphatiques;

2° On emploie un émulsif obtenu en sou-

mettant à une sulfo-chloruration incomplète au moyen d'anhydride sulfureux et de chlore un mélange d'hydrocarbures bouillant dans la zone de températures comprises

entre 240 et 320° C. et tiré de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, puis en saponifiant au moyen d'une solution alcaline le sulfo-chlorure obtenu. 5

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :
BÉRYL.