

254664



254664

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 Lucius
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M)
- Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS QUE CONTIENEN
GRUPOS CARBOXILICOS"

- - - - -

Memoria descriptiva

Hace mucho tiempo que se conoce la producción de copolíme-
ros que contienen grupos carboxílicos. Los polimerizados que
contienen pequeñas cantidades de grupos COOH-(ácido no satura-
do al 0,1-4%), descritos por ejemplo en la Patente USA 2 329
5 456, son adecuados para barnices y revestimientos provistos de
una buena adherencia así como para adhesivos. Tales polimeriza-
dos de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácidos carboxíli-
cos alfa-beta sin saturar son producidos, según el procedimiento
descrito en la Patente francesa 885.251, mediante polimeriza-
ción en solución. Para una buena adherencia y para el efecto

5

10

- 2 -
- 2.
254664



adhesivo es esencial la pureza de los polimerizados, para que pueda surtir efecto el pequeño contenido de los grupos COOH-. Para la producción de polimerizados sólidos en forma purísima, el método de polimerización en bloque es generalmente el más indicado. Los copolímeros ricos en cloruro de vinilo son, sin embargo, difíciles de producir por este método porque es difícil la eliminación del calor debido a la elevada viscosidad de los polimerizados. Por el contrario, la producción de polimerizados sólidos mediante la polimerización en solución no es, ni mucho menos, económica, porque hay que tratar grandes cantidades de disolventes, para lo cual se requieren instalaciones especiales, y porque se produce siempre cierta pérdida de disolventes.

El procedimiento más empleado industrialmente para la producción de sustancias sólidas polímeras es la polimerización en emulsión o suspensión acuosa con tratamiento sucesivo y final para obtener la sustancia sólida. Sin embargo, se ha hecho la sorprendente comprobación de que no es posible producir copolímeros que contengan pequeñas cantidades de grupos carboxílicos, y en particular los copolímeros anteriormente mencionados de tres componentes, por los procedimientos corrientes de polimerización en fase acuosa y tratamiento sucesivo final, de modo que posean las mismas propiedades adhesivas que los polimerizados obtenidos por polimerización en solución.

Se ha comprobado además que, mediante distintas medidas y modificaciones introducidas en los procedimientos corrientes, se consigue producir los mencionados polimerizados de excelentes propiedades adhesivas incluso por el método de polimerización en fase acuosa.

254664



40 Estas medidas, para emplear individualmente o en combina
ción, son las siguientes:

1) Se polimerizan los monómeros a un valor pH que corres
ponda aproximadamente al valor pH del ácido monómero sin satu
rar, o bien a un valor pH más bajo. Como agentes emulsionantes
se emplean por tanto sustancias ampliamente neutras, como por
45 ejemplo los productos de reacción de alcoholes grasos con óxi
do de etileno o monoésteres de ácidos grasos con trietanolamina,
o bien emulsionantes ionógenos, que constituyen la sal de un
ácido fuerte, por ejemplo las sales de sodio de ácidos sulfóni
cos o de ésteres sulfúricos, o bien cloruros de compuestos cua
50 ternarios de amonio de cadena larga.

2) La polimerización y el tratamiento sucesivo final son
efectuados de modo que los emulsionantes empleados son elimina
dos en gran medida del polimerizado acabado. Para ello, se dis
pone de varias posibilidades:

55 a) Se efectúa la precipitación de las emulsiones en gran
dilución, por ejemplo de modo que la concentración del polime
rizado sea inferior al 20%.

b) Se emplean agentes de precipitación que no disminuyan
la solubilidad del agente emulsionante, como por ejemplo agentes
60 que no formen sales difícilmente solubles con el emulsionante.

c) Se efectúa la precipitación de modo que se formen unas
partículas bien filtrables y lavables. Ello se consigue, por
ejemplo, por el hecho de que el producto precipitado es transi
toriamente calentado en la suspensión acuosa, por ejemplo, más
65 alla de los 70º C, enfriándose y filtrándose luego a una tem
peratura más baja, por ejemplo inferior a los 50º C.

-4- 254664



d) Se lava el emulsionante todavía unido al polimerizado con una cantidad suficiente de líquido de lavado, corrientemente agua y eventualmente metanol o etanol.

70 3) Una manera particularmente ventajosa de obtener el polimerizado libre, en gran medida, de emulsionante, consiste en realizar desde un principio la polimerización en presencia de la cantidad mínima posible de emulsionante. Se ha hecho la sorprendente comprobación de que puede efectuarse la copolimerización con pequeñas cantidades de ácidos sin saturar en presencia
75 de pequeñísimas cantidades de emulsionante, por ejemplo inferiores al 0,2% referido al monómero.

Corrientemente, para la polimerización en emulsión se requieren porcentajes de varias unidades porcentuales de emulsio
80 nante, referido al monómero introducido, para obtener una emulsión apenas suficientemente duradera y para impedir depósitos demasiado gruesos sobre las paredes de los recipientes de reacción.

La sorprendente comprobación de que - en la producción de
85 polimerizados solubles en agua que contienen pequeñas cantidades de grupos hidrófilos - se requieren tan sólo pequeñísimas cantidades de emulsionante para obtener dispersiones estables reviste una particular importancia industrial en los casos en los que hay que hacer economía de emulsionante, o bien cuando
90 la presencia de emulsionante en el polimerizado surta efectos no deseados en ciertas propiedades del polimerizado.

Ha resultado particularmente favorable el siguiente procedimiento, que requiere además una cantidad particularmente reducida de emulsionante:

254664



95 Se introduce en el recipiente de polimerización el líquido
acuoso que contiene una parte del emulsionante y el activador
(en el caso del empleo de un sistema redox, es decir de reduc
ción-oxidación, convenientemente un componente del activador).
Luego se introduce en el recipiente de polimerización el monómero
100 aproximadamente en la medida como se polimeriza y la otra parte
del emulsionante es introducida durante la polimerización (en
el caso de la polimerización por sistema redox, esta parte del
emulsionante es introducida juntamente con el segundo componen
te del activador). Se trabaja convenientemente con concentracio
105 nes del monómero que no son muy superiores a la concentración
de saturación, o bien que se encuentran en la concentración
de saturación o incluso por debajo de ella. Este procedimiento
ofrece la ventaja de que se obtienen unos polimerizados relati
vamente uniformes.

110 Las propiedades adhesivas de los polímeros pueden ser mejo
radas ulteriormente mediante lavado de los productos precipita
dos con un disolvente de las partículas de bajo peso molecular,
por ejemplo con metanol.

115 El procedimiento según la invención reviste una particular
importancia en la producción de polimerizados obtenidos preva
lentemente de cloruro de vinilo, por ejemplo de mezclas de clo
ruro de vinilo con cantidades adecuadas de acetato de vinilo
(como las mezclas con un 75 - 90% de cloruro de vinilo) y con
aproximadamente un 0,1 - 5 % del ácido alfa-beta sin saturar.

120 Como ácidos sin saturar se emplean, por ejemplo: ácido ma
léico (o su anhídrido), ácido fumárico, ácido acrílico, ácido
metacrílico, ácido crotónico, ácido citracónico, o mezclas de
dichos ácidos.



-6- 254664

Ejemplo 1

125 a) En un autoclave con agitador se introducen bajo nitrógeno:

15 000 partes en peso de agua destilada

50 " " " de alquilsulfonato de sodio

(alquilo C₁₀-C₁₈)

10 partes en peso de H₂O₂ al 35%

130 Se introducen en una tolva para el monómero:

8 500 partes en peso de cloruro de vinilo

1 400 " " " de acetato de vinilo

100 " " " de anhídrido maléico

Se introducen en una tolva para el activador:

135 100 partes en peso de alquilsulfonato de sodio

(alquilo C₁₀-C₁₈)

10 partes en peso de sulfoxilato sódico de formaldehído

900 partes en peso de agua destilada

140 Se procede a la polimerización de la siguiente manera: por las tolvas para el monómero y para el activador se introducen en el recipiente de polimerización el monómero y el activador en medida tal que se cree aproximadamente la concentración de saturación, que puede conocerse por la presión. Mediante enfriamiento de la camisa, se mantiene la temperatura de reacción sobre los 45 ± 1° C. La duración de la elaboración de las cantidades mencionadas, incluida la polimerización completa, es de 4 horas.

145 La cantidad del emulsionante empleado, referido al monómero, es del 1,5%. Se obtiene una emulsión muy flúida. El recipiente no revela depósito alguno.

150 b) Se trabaja como se indica en 1 a). Sin embargo, se introducen 15 partes en peso del emulsionante en el recipiente previamente



254664

155 te a 30 partes en peso del emulsionante, que se añaden sucesi-
vamente a través de la tolva. La cantidad total del emulsionan-
te empleado, referido al monómero, es del 0,45%. Se obtiene
una emulsión muy flúida. El recipiente no revela depósito al-
guno.

160 c) Se trabaja como se indica en l a). Sin embargo, se introdu-
cen 5 partes en peso del emulsionante en el recipiente, previa-
mente a 10 partes en peso del emulsionante que se añaden suce-
sivamente a través de la tolva. La cantidad total del emulsio-
nante empleado, referido al monómero, es del 0,15%. Se obtiene
una emulsión muy flúida. El recipiente no revela depósito algu-
no.

165 Precipitación de las emulsiones l a), b), c):

Se mezclan 10 000 partes de la emulsión con 20 000 partes
de agua de fuente y 120 partes en peso de solución de CaCl_2 al
40%. Se calienta la mezcla mediante introducción de vapor a
80º C, con lo cual se produce la precipitación, luego se enfría
170 a 50º C mediante adición de agua fría y luego se filtra por
aspiración. Se subdivide el producto en varias partes que se
lavan con un total de 100 000 partes en peso de agua de fuente.
Se secan los distintos productos por métodos conocidos y con
cada producto se prepara una solución al 10% en toluol-acetona
175 (1:1).

Examen de la propiedad adhesiva:

180 Sobre hojas de aluminio se producen delgadas películas
mediante rociado de las soluciones de barniz y secado de las
mismas. Se encolan las hojas dos a dos mediante planchado a
120º C y, después del enfriamiento, se separan mediante el apa-
rato para pruebas de tracción. La fuerza necesaria para producir

-8- 254664



185 una determinada superficie de separación entre las hojas encoladas (a velocidad de tracción constante) es indicada como resistencia a la separación. Los valores indicados en el Cuadro siguiente son va
lores medios obtenidos de 10 ensayos de separación. Las oscilaciones entre los valores de los distintos ensayos se elevan a $\pm 0,2$.

190	Producto	Resistencia media a la separación	Resistencia a la separación después de lavado con metanol
	Cloruro de vinilo/acetato de vinilo 85/15 (polimerizado en solución)	< 0,2	< 0,2
	Cloruro de vinilo/acetato de vinilo/anhídrido maléico 85/14/1	1,6	1,7
195	(Polimerizado en solución, precipitado con metanol)		
	Polimerizado en emulsión la) con 1,5% emuls.	0,3	1,9
	" " " lb) " 0,45% "	1,2	2,0
	" " " lc) " 0,15% "	1,9	2,1

200 El Cuadro anterior muestra que la resistencia a la separación (= propiedad adhesiva) de los productos es tanto mayor cuanto menor es la cantidad de emulsionante empleado. El producto lc) es muy indicado para el empleo práctico como materia adhesiva. Mediante lavado con metanol se eliminan pequeñas cantidades de partículas de bajo
205 peso molecular tanto de los productos polimerizados en solución como de los polimerizados en emulsión, mejorando así ulteriormente la resistencia a la separación.

Ejemplo 2

210 Se trabaja como se describe en lc), pero con la siguiente mezcla de monómeros:

- 8,6 kg de cloruro de vinilo
- 1,3 kg de acetato de vinilo
- 0,1 kg de ácido crotonico

254664



0,05 kg de anhídrido maléico.

215 Se ejecuta la polimerización como se describe en 1), pero se subdivide el polimerizado y se precipitan las distintas muestras con distintas sales de precipitación.

<u>Muestra</u>	<u>Sal de precipitación</u>	<u>Líquidos de lavado</u>	<u>Resistencia media a la separación</u>
220 2a	NaCl	agua de fuente	1,6
2b	KCl	" " "	1,8
2c	CaCl ₂	" " "	1,6
2d	MgCl ₂	" " "	1,7
2e	MgSO ₄	" " "	1,5
225 2f	Al ₂ (SO ₄) ₃	" " "	0,7
2g	CaCl ₂	agua destilada	1,8
2h	CaCl ₂	metanol	2,1

230 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 4 de Mayo de 1951, bajo el número F 6175 IVc/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión. Igualmente esta Patente de Invención se acoge a los beneficios del Convenio para la rehabilitación de derechos de Propiedad Industrial entre España y la República Federal de Alemania, de acuerdo con la parte I del mismo, artículos 1º y 2º (Boletín Oficial del Estado 26 de Junio de 1959).

REIVINDICACIONES

240 1). Procedimiento para la producción de copolímeros, partiendo de mezclas de monómeros, los copolímeros conteniendo un 0,1 - 5% aproximadamente de ácidos alfa-beta sin saturar,, caracterizado por el hecho de que se realiza la polimerización en fase acuosa con un valor pH que corresponde aproximadamente al valor pH del ácido sin saturar, o es inferior al mismo, en presencia de un emulsionante



- 10 - 254664

- no ionógeno o de un emulsionante ionógeno cuyo componente ácido
245 presenta cuando menos la misma acidez que el líquido de reacción.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por
el hecho de que la polimerización y el tratamiento final son eje
cutados de modo que los emulsionantes empleados son eliminados
en amplia medida del producto polímero final.
- 250 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por
el hecho de que se emplean pequeñas cantidades de emulsionante,
en particular menos del 0,5% aproximadamente, referido al peso de
los monómeros.
- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado
255 do por el hecho de emplearse cloruro de vinilo como componente
principal de la mezcla para polimerizar.
- 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado
do por el hecho de emplearse una mezcla de cloruro de vinilo y
acetato de vinilo.
- 260 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado
do por el hecho de introducirse previamente una parte del emulsio
nante en el recipiente de polimerización y añadirse durante la po
limerización misma la parte restante del emulsionante.
- 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado
265 do por el hecho de que se realiza la precipitación de la emulsión
de modo que la concentración del polimerizado es inferior al 20%.
- 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado
do por el hecho de emplearse como activador un sistema redox, un
componente del cual es introducido previamente en el recipiente
270 de polimerización, mientras que el otro componente del mismo es
añadido durante la polimerización a medida que ésta avanza.
- 9). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado
do por el hecho de que el polimerizado es tratado con un disolvendo

254664



te de las partículas de bajo peso molecular.

275 10). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de efectuarse la precipitación con sales de una naturaleza tal que, en la concentración empleada, no forman sales difícilmente solubles con el emulsionante.

280 11). PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS CARBOXILICOS.

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

Madrid, a 31 de Diciembre de 1959

Bauer