

275083



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 2 de Marzo de 1962, con el número 275.083

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WACKER-CHEMIE G.m.b.H., entidad alemana, establecida en Prinzregentenstrasse 22, Munich, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES DE ESTERES DE POLIVINILIO".-

Es sabido que mediante las conducciones de la reacción en la polimerización en emulsión de compuestos no saturados, se puede influir en amplio grado sobre las propiedades de la dispersión del polímero. En la polimerización en emulsión de acetato de vinilo en presencia de coloides protectores es usual, por ejemplo, o bien introducir previamente la solución emulgente y el monómero en el aparato agitador y mantener la reacción en actividad agregando la solución del catalizador, o bien introducir previamente la solución del coloide protector, el cataliza-

5
10

275083



5 dor y únicamente una parte del monómero, por ejemplo 20%
y gobernar la reacción mediante la alimentación continua
del monómero restante, eventualmente, a una temperatura
prefijada. Las dispersiones obtenidas por ambos métodos
10 se diferencian por ejemplo, en el tamaño de partícula y
viscosidad. Asimismo es conocido, que para obtener una ma-
yor viscosidad, hay que realizar la polimerización agre-
gando el monómero en pequeñas porciones, debiendo obser-
varse una proporción determinada entre el coloide protec-
15 tor y el monómero. Igualmente ha sido propuesto, que pa-
ra conseguir dispersiones de acetato de polivinilo resis-
tentes a las heladas, se agregue el monómero en por lo me-
nos 4 fases, no agregándose la porción de monómero siguien-
te, hasta que la anterior ha reaccionado. El examen pos-
20 terior de los dos últimos procedimientos citados, demos-
tró que si bien se había conseguido el efecto deseado, en
cambio se modifica las propiedades de flujo de la disper-
sión de manera indeseable; se obtienen emulsiones más o
menos dilatantes, es decir, que se produce una consolida-
ción del flujo.

Se ha descubierto ahora, ante la natural sorpresa,
que mediante una polimerización de radicales en emulsión
de ésteres vinílicos, eventualmente junto con otros com-
puestos polimerizables de manera mixta, y agregando los
25 monómeros de manera continua o en porciones en presencia
de coloides protectores, se obtienen dispersiones de es-
ter polivinílico con propiedades mejoradas, si se emplea
un procedimiento de polimerización de únicamente dos fa-
ses, en el que se trabaja a temperaturas de reflujo supe-
30 riores a 65° e inferiores al punto de ebullición de la fa-

275083



se acuosa, y enfriando entre las dos fases hasta temperaturas inferiores a 65°, eventualmente de hasta aproximadamente 45° y con preferencia de 60°, temperatura que se mantiene por lo menos durante 30 minutos en esta gama. De este modo se pueden obtener de manera sencilla, emulsiones con un excelente comportamiento de flujo pseudoplástico y además con una mejor estabilidad frente a las heladas. La temperatura de polimerización oscila generalmente en la polimerización del acetato de vinilo entre 65° y 95°, con preferencia entre 65° y 85°. Cuando existe una cantidad suficiente de acetato de vinilo, es la temperatura de polimerización idéntica al punto de ebullición del azeótropo acetato de vinilo-agua ($Kp_{760} = 66°$); mediante adición paulatina del acetato de vinilo durante la polimerización, se puede mantener la temperatura de ésta a temperaturas constantes de entre 66° y 80°. En ambos casos aumenta la temperatura de reflujo, al ir empobreciéndose en monómero al final de la polimerización, hasta 85° - 95°. En otros esteres vinílicos y mezclas de monómeros que lo contengan, existen circunstancias similares, siendo de todos modos las temperaturas de polimerización superiores a 65° inferior al punto de ebullición del agua.

El procedimiento se realiza, por ejemplo, de la manera siguiente:

En un aparato agitador con refrigerador de reflujo se introduce primeramente la solución de coloide protector, y una vez agregado el catalizador y parte del monómero, se caldea a reflujo y se polimeriza también a reflujo, de la manera usual. A este particular se pueden

275083



introducir primeramente 50-80%, con preferencia 60 - 70% del monómero, o bien -especialmente para cargas grandes- bastante menos, por ejemplo únicamente 20%; el resto -de hasta a lo sumo 80%- se agrega en este último caso de manera continua. Esta carga de la primera fase, eventualmente mediante la adición de algo de catalizador, se termina de polimerizar, con lo que la temperatura asciende a 85^o - 95^o. Entonces se enfría la carga de la emulsión hasta alrededor de 60^o. La refrigeración de la carga se puede realizar por medio de una camisa de refrigeración del reactor y/o mediante la adición de agua fría a la emulsión y/o mediante la evaporación de agua de la emulsión en un vacío parcial.

Es necesario que el lapso de tiempo entre el final de la primera fase de polimerización y el comienzo de la segunda fase, no sea inferior a media hora y con preferencia de una a dos horas. Unicamente adoptando estas dos medidas -refrigeración hasta por debajo de 65^o y enfriamiento durante por lo menos 30 minutos a esta temperatura- resulta posible, de manera inesperada, obtener en un procedimiento de dos fases, una emulsión con buenas propiedades de fluidez que, incluso después de agregar agentes plastificantes y/o agentes modificantes, posee una excelente estabilidad frente a heladas.

La segunda fase de la polimerización se realiza seguidamente con el monómero restante y de la manera descrita. Con preferencia se agrega el monómero restante en una sola vez o de manera continua en el transcurso de aproximadamente 1/2 - 4 horas, acelerándose la polimerización mediante una nueva adición de catalizador.

275 083



Se puede polimerizar a presión normal o también bajo presión aumentada. El procedimiento se puede realizar también de manera continua en aparatos agitadores conectados en serie, realizándose, por ejemplo, la primera fase de la polimerización en el reactor primero, después de
5 homogeneizado el monómero en la solución de coloide protector, y la segunda fase -después de intercalarse una zona de enfriamiento- en un segundo reactor.

Como coloides protectores, en una cantidad de 0,5 -
10 5% de la carga total son apropiados los alcoholes polivinílicos, así como los derivados hidrosolubles de alcohol polivinílico y celulosa, tal como éter celulósico, especialmente hidroxietil celulosa y mezclas de tales coloides protectores. Pueden estar también presentes emulgentes
15 aniónicos, así como no ionógenos, y agentes humectantes, por ejemplo, éter poliglicólico alcoholarílico, en las cantidades usuales.

Como catalizadores se emplean peróxidos hidrosolubles, tales como el peróxido de hidrógeno, persulfatos, t-butilhidroperóxido, eventualmente en sistemas Redox junto
20 con sustancias reductoras, tales como bisulfitos, ditionita sodio hidroxilmetanosulfínico, ácido fórmico, ácido tartárico o ácido ascórbico, con o sin sales de los metales de transición.

Como monómeros son apropiados los ésteres vinílicos, preferentemente el acetato vinílico, el propionato vinílico, el butirato vinílico, eventualmente junto con
25 otros compuestos no saturados polimerizables, tales como ésteres vinílicos elevados, ésteres del ácido acrílico, diésteres del ácido maléico, por ejemplo, dibutil o
30

275003



di(etilexil) - maleato. Los emulgentes que pueden ser in-
corporados a la polimerización, tales como el ácido vinil-
sulfónico, el ácido acrílico y el ácido crotónico, así co-
mo el ácido maléico y sus semiésteres, por ejemplo, de
5 alcoholes alifáticos tales como el butanol o de poliglicoo-
les alcohólicos o alcohilarílicos, pueden ser utilizados
a la vez en cantidades de hasta aproximadamente 2% (con
relación al monómero). En lugar de los ácidos libres se
emplean ventajosamente también sus sales, por ejemplo, las
10 sales amónicas y alcalinas, o las sales amónicas órgenos-
sustituídas.

Agentes ablandadores y otros agentes modificantes
pueden ser agregados antes, durante o después de la poli-
merización.

15 Mediante la adición de 0,001 - 1%, con preferencia
0,002 - 0,05% de monómeros polifuncionales, tales como adi-
pato divinílico, acrilato vinílico, crotonato vinílico,
acrilato alílico, ftalato dialílico, maleato dialílico,
dimetil acrilato etilen-glicólico, cianurato trialílico y
20 similares, antes o durante la polimerización, se puede
conseguir al mismo tiempo una pequeña reticulación del po-
límero. Mediante esta reticulación, en combinación con la
polimerización de dos fases, se puede conseguir frecuen-
temente y de manera sencilla, una mejora mayor de la es-
25 tabilidad frente a las heladas y, lo que resulta sorpren-
dente, también de la fuerza de aglutinación.

Las emulsiones obtenidas de acuerdo con el invento
tienen, tal como ya se ha mencionado, un comportamiento
de flujo excelente; según el sistema de emulgente y/o de
30 catalizador, son débil hasta fuertemente pseudoplásticas,

275 083



no espesándose incluso cuando son agitadas lenta o rápidamente, lo que resulta de gran importancia especialmente al ser utilizadas en máquinas rápidas de la técnica de los aglutinantes. Tal como ya hemos mencionado, poseen
5 una excelente estabilidad frente a las heladas, estabilidad que conservan también después de agregárseles agentes modificadores, tales como ablandadores o disolventes. La estabilidad a las heladas se ensaya dejando que la emulsión se congele repetidamente a -12° y vuelva a descongelarse.
10 Las emulsiones fabricadas de acuerdo con el invento, y eventualmente, modificadas de la manera conocida, tienen además la ventaja de que para el encolado de maderas, alcanzan muy rápidamente gran resistencia mecánica, por lo que resultan especialmente apropiadas para la fabricación de colas de madera de endurecimiento rápido.
15

En los ejemplos siguientes deben entenderse bajo "partes", partes en peso:

Ejemplo 1^o:

6.000 partes de una solución al 10% de alcohol polivinílico, 6 partes de parafinsulfonato sódico y 2,4 partes de $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se introducen, junto con 4.000 partes de acetato vinílico, en un aparato agitador para polimerizaciones y, después de agregar dos partes de peróxido de hidrógeno al 20%, se calientan. La polimerización se
25 realiza de la manera usual, derivando el calor de la reacción mediante destilación. La temperatura en el aparato agitador, que al principio es de 64° , asciende hacia el final a 90° , cesando el reflujo. Cuando la temperatura comienza a descender, se enfría a 65° mediante destilación
30 en vacío, y se mantiene a esta temperatura durante 1 ho-

275083



ra. Después de agregar 800 partes de acetato vinílico, descende la temperatura a 60^o, volviendo después a subir poco a poco, eventualmente después de agregarse una parte de peróxido de hidrógeno diluido. Una vez que ha
5 vuelto a iniciarse el reflujo -aproximadamente dos horas después de comenzada la refrigeración- se hacen entrar 1000 partes de acetato vinílico en el transcurso de una hora y se termina de polimerizar y se enfría de la manera usual.

10 La dispersión al 50% obtenida después de diluir con agua, tiene una viscosidad de 40.000 cP. Si esta emulsión se agita durante un día a temperatura ambiente, descende algo la viscosidad. La emulsión es asimismo totalmente estable frente a heladas, incluso después de la adición de disolventes, ebullidores elevados o agentes ablandadores. Si la misma carga es tratada sin adoptar las medidas de acuerdo con el invento, se obtiene una dispersión de la misma viscosidad; la viscosidad, no obstante, aumenta al ser agitada, y la estabilidad frente a las heladas de la emulsión ablandada, es insuficiente. Si se
15 lleva a cabo la reacción indicada en el ejemplo, pero sin enfriar después de la primera fase de polimerización, se obtiene también una dispersión sensible a las heladas. Si en la polimerización se agrega el monómero en tres o más
20 porciones, terminándose de polimerizar a la vez, pero sin enfriar, entonces se obtiene una dispersión dilatante, que se espesa fuertemente al ser agitada con rapidez y que posee una estabilidad insuficiente frente a las heladas.

Ejemplo 2^a:

30 6.000 partes de una solución al 7% de alcohol poli-

275083-5



- vinílico, 6 partes de parafinsulfonato sódico y 2,4 partes de $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se introducen en un aparato agitador para polimerizaciones y, después de agregar 8 partes de ácido tartárico, 0,08 partes de acetato cobáltico y 3 partes de peróxido de hidrógeno al 20%, se calienta. Una vez alcanzada una temperatura de 60 $^{\circ}$, se hacen entrar, de manera continua y en el transcurso de 6 horas, 3.000 partes de acetato vinílico. La temperatura asciende paulatinamente desde 64 $^{\circ}$ a aproximadamente 85 $^{\circ}$, cesando el reflujo.
- 5
- 10 Cuando la temperatura comienza a descender, se enfría a 65 $^{\circ}$ y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Después de agregar tres partes de peróxido de hidrógeno, se adicionan 500 partes de acetato vinílico, con lo que la temperatura desciende todavía en un principio hasta 62 $^{\circ}$,
- 15 volviendo a subir al iniciarse nuevamente la polimerización. En el transcurso de 2 horas se agregan otras 2.500 partes de monómero y después se termina de polimerizar de la manera usual, mediante la adición de cuatro partes de peróxido de hidrógeno. La temperatura final asciende a 89 $^{\circ}$.
- 20 Después de enfriar y de diluir, se obtiene una dispersión al 50%, muy viscosa y pseudoplástica. La emulsión es insensible frente a cizallamiento y estable frente a las heladas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 12 de Abril de 1961, bajo el número W 29.799 IVb/39c (WV102), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

NOTA

275083



5 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 siguientes:

10 12.- Un procedimiento para la fabricación de dispersiones de ésteres polivinílicos mediante la polimerización en emulsión por radicales de ésteres vinílicos, eventualmente junto con otros compuestos polimerizables de manera mixta, agregando paulatinamente el monómero en presencia de coloides protectores, caracterizado porque la polimerización se realiza en dos fases a temperaturas de reflujo superiores a 65° inferiores al punto de ebullición de la fase acuosa, enfriándose entre las dos fases de polimerización hasta por lo menos 65°, eventualmente hasta 15 alrededor de 45° y con preferencia hasta 60°, después de lo cual se mantiene la temperatura en esta gama por lo menos durante 30 minutos.

20 22.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la primera fase de la polimerización se realiza con 50 - 80%, preferentemente 60 - 70% de los monómeros.

25 32.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la polimerización del acetato vinílico se realiza entre 65° y 95°, con preferencia entre 65° y 85°.

42.- Procedimiento para la preparación de dispersiones de ésteres de polivinilo.

275083

5 AB



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 5 ABR 1962
P.A.