

342410

28 JUN 1951



PATENTE DE INVENCIÓN

SC. 2945.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACIÓN DE ESTERES VINÍLICOS  
CON  $\alpha$  OLEFINAS".

*Solicitante:* RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa,  
residente en : 22, Avenue Montaigne,  
PARIS-8e, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la copolimerización de ésteres vinílicos con  $\alpha$ olefinas cuyo estado propio en condiciones de temperatura y de presión semejantes a las escogidas para la copolimerización es el estado gaseoso. Se refiere

5.

3424<sup>2</sup>18



28 JUN 1967

más particularmente a la preparación de dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres vinílicos y de etileno.

- La preparación de copolímeros de acetato de vinilo y de etileno es conocida desde hace largo tiempo y se han puesto en práctica diversos procedimientos cada uno de los cuales responde a necesidades particulares. Por ejemplo, según el procedimiento de la patente inglesa nº 582.093, para obtener copolímeros de acetato de vinilo y de etileno dotados de una buena solubilidad en los disolventes hidroxilados, se efectúa la copolimerización en una carga de acetato de vinilo y de etileno a una presión media recargando el etileno para mantener la presión deseada. Tal procedimiento se limita prácticamente a la preparación de copolímero de escasa proporción de etileno.
5. de vinilo y de etileno es conocida desde hace largo tiempo y se han puesto en práctica diversos procedimientos cada uno de los cuales responde a necesidades particulares. Por ejemplo, según el procedimiento de la patente inglesa nº 582.093, para obtener copolímeros de acetato de vinilo y de etileno dotados de una buena solubilidad en los disolventes hidroxilados, se efectúa la copolimerización en una carga de acetato de vinilo y de etileno a una presión media recargando el etileno para mantener la presión deseada. Tal procedimiento se limita prácticamente a la preparación de copolímero de escasa proporción de etileno.
10. de vinilo y de etileno a una presión media recargando el etileno para mantener la presión deseada. Tal procedimiento se limita prácticamente a la preparación de copolímero de escasa proporción de etileno.
15. de copolímero de escasa proporción de etileno.

- Con la utilización de presiones de etileno elevadas, 1.000 atmósferas e incluso más, como en la patente americana nº 2.703.794, se han preparado en cambio copolímeros más ricos en fragmentos procedentes del etileno. Tal procedimiento, sin embargo, presenta los inconvenientes inherentes al empleo de altas presiones.
20. Con la utilización de presiones de etileno elevadas, 1.000 atmósferas e incluso más, como en la patente americana nº 2.703.794, se han preparado en cambio copolímeros más ricos en fragmentos procedentes del etileno. Tal procedimiento, sin embargo, presenta los inconvenientes inherentes al empleo de altas presiones.

- En la patente francesa nº 1.301.103, se describe un procedimiento de obtención de dispersiones acuosas estables de copolímeros de ésteres vinílicos y de etileno, que consiste en introducir en continuo por una parte un éster vinílico y por otra parte etileno a una presión constante comprendida entre 10 y 100 bares relativos, en un autoclave que contiene el
25. En la patente francesa nº 1.301.103, se describe un procedimiento de obtención de dispersiones acuosas estables de copolímeros de ésteres vinílicos y de etileno, que consiste en introducir en continuo por una parte un éster vinílico y por otra parte etileno a una presión constante comprendida entre 10 y 100 bares relativos, en un autoclave que contiene el
30. 100 bares relativos, en un autoclave que contiene el

- 3 -  
342418



28 JUN. 1961

- medio acuoso de polimerización. De esta forma, para una presión de etileno de 20 bares relativos, se obtienen copolímeros de acetato de vinilo y etileno que contienen de 10% a 15% de etileno, según la velocidad de carga del acetato de vinilo.
- 5.

- Se ha descubierto actualmente un nuevo procedimiento de copolimerización que interesa la copolimerización de ésteres vinílicos con  $\alpha$ olefinas, cuyo estado propio en condiciones de temperatura y de presión semejantes a las escogidas para la copolimerización es el estado gaseoso. Este procedimiento, que se relaciona por consiguiente más específicamente con las  $\alpha$ olefinas inferiores, se caracteriza por el hecho de que en el autoclave que contiene el medio de polimerización y que se mantiene a una presión determinada de  $\alpha$ olefina se introduce progresivamente una solución de la  $\alpha$ olefina en el éster vinílico.
- 10.
- 15.

- Este procedimiento resulta muy ventajoso en particular para la preparación de copolímeros de ésteres vinílicos con etileno, tanto para la preparación de copolímeros de una alta proporción de agrupamientos proporcionada por el etileno, como para la preparación de productos de proporción poco elevada de tales agrupamientos, y permite obtener un copolímero determinado con presiones de etileno reducidas o duraciones de operación más cortas que por los procedimientos anteriores.
- 20.
- 25.

- El medio de polimerización puede estar constituido por cualquier medio acuoso habitual para copolimerizaciones como las que se realizan con ésteres vinílicos y etileno.
- 30.

342418<sup>-4-</sup>

28 JUN



- Los iniciadores de polimerización pueden escogerse entre los compuestos peroxigenados o los sistemas redox hidrosolubles habitualmente utilizados en la polimerización en emulsión. Tales iniciadores
5. son citados en Houben-Weyl - Methoden der Organischen Chemie - Makromolekulare Stoffe XIV - 1 p. 250 a 297 (1961). Los persulfatos alcalinos o los sistemas redox persulfatos/bisulfitos alcalinos son particularmente convenientes.
10. El iniciador puede introducirse en su totalidad en el medio de polimerización antes de la introducción de la solución de los monómeros, o por fracciones a medida que se desarrolla la reacción, a fin de mantener constante la concentración de iniciador
15. en el medio reaccional. La concentración conveniente depende del sistema iniciador utilizado y de las características que se deseen conferir al copolímero, pero no presenta, sin embargo, ninguna particularidad y puede determinarse fácilmente, basándose en las reglas habitualmente seguidas en la polimerización.
20. Como emulsificante puede recurrirse a los habitualmente empleados en la polimerización en emulsión y que pueden ser de tipo iónico o no iónico. Así, por ejemplo, pueden escogerse entre los citados en la
25. obra de Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie - Makromolekulare Stoffe XIV - 1 p. 190 a 208 (1961).
- A título de ejemplo no limitativo, pueden citarse sales alcalinas de ácidos grasos, como el laurato o el miristato sódico o potásico: alquil- o alquilaril
30. sulfonatos alcalinos, como el dodecibencenosulfonato



342418

sódico, el vinilsulfonato sódico o el diisobutilnaftalenosulfonato sódico; poliéteres, como el polioxietilenglicol. Pueden asociarse igualmente a estos emulsificantes coloides protectores, como hidroxietilcelulosa.

5. Además de los emulsificantes, pueden introducirse en el medio de polimerización los coadyuvantes habituales destinados a aumentar la estabilidad de la emulsión obtenida o a regular el grueso de las partículas de copolímeros como por ejemplo, sales de ácidos minerales u orgánicos (sulfato sódico, por ejemplo) así como agentes tampón (como el acetato de sodio).

10. Como ésteres vinílicos copolimerizables, según el nuevo procedimiento, pueden citarse especialmente el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el benzoato de vinilo. Estos ésteres vinílicos pueden utilizarse solos o mezclados unos con otros.

15. En el caso particular en que la  $\alpha$  olefina es etileno, las condiciones operatorias pueden definirse como sigue.

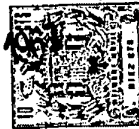
Puede operarse con una presión de etileno en el autoclave, inferior a 100 bares y prácticamente se obtienen generalmente resultados muy satisfactorios con presiones de etileno del orden de 10 a 50 bares.

20. La temperatura del medio de polimerización puede oscilar de 40 a 80°C, con preferencia de 50 a 70°C.

25. En cuanto a la solución de etileno en el éster vinílico, su proporción en etileno puede variar en límites bastante amplios. El procedimiento no ad-
- 30.

- 6 -  
342418

28 JUN 1951



- quiere, sin embargo, todo su valor si no es a condición de utilizar soluciones cuyo título en etileno es bastante elevado. El límite superior es naturalmente el límite de solubilidad del etileno en el éster vinílico considerado en condiciones de presión y de temperatura fijadas para la inyección de la solución en el autoclave; esta presión está naturalmente determinada por la presión que reina en el autoclave; en cuanto a la temperatura de la solución antes de su introducción en el autoclave, puede determinarse independientemente de la temperatura fijada para el medio de polimerización en el cual se inyecta la solución; con preferencia la solución de etileno en el éster vinílico se lleva al autoclave a una temperatura inferior a la temperatura de polimerización, por ejemplo, a una temperatura de  $-15$  a  $+25^{\circ}\text{C}$ . Prácticamente en el caso en que el éster vinílico es el acetato de vinilo pueden utilizarse soluciones etileno/acetato de vinilo en las cuales la proporción en etileno se sitúa en los límites de 5-70% en peso; con preferencia se utiliza una solución que tenga al menos 10% de etileno.

- La disolución del etileno en el éster vinílico puede realizarse por cualquier medio apropiado: difusión en superficie del etileno en el éster vinílico en un tamiz agitado o no, a la presión de etileno determinada; paso del éster vinílico y del etileno por un tubo de pequeña sección; paso del monómero líquido y del monómero gaseoso a contra-corriente por una columna de borboteo, mantenida bajo presión de etileno.
- Prácticamente el procedimiento, según el



342418

invento, se realiza de la forma siguiente: se introduce en el autoclave agua, la totalidad o parte del iniciador y los productos anexos, se purga con etileno para eliminar cualquier traza de oxígeno, se pone el

5. autoclave en comunicación con una fuente de etileno con regulador de presión que permite regular la presión de etileno al valor deseado, se lleva el autoclave y su contenido a la temperatura escogida para la reacción, y con agitación se envía progresivamente al
10. autoclave la solución de etileno en éster vinílico, siendo la temperatura de esta solución por lo general, la temperatura ambiente (20-25°C) o una temperatura más baja, según se expone anteriormente.

- Quando se ha obtenido el copolímero de título deseado, se detiene la operación y se extrae la emulsión de copolímero. Pueden obtenerse así soluciones al 50% al menos de copolímero.
- 15.

- Según una variante del procedimiento, de acuerdo con el invento, la carga inicial del autoclave puede comprender -además de agua, iniciador y productos anexos- una pequeña carga de copolímero procedente de una operación anterior. Esta carga de copolímero puede representar hasta un 60% en peso de la carga inicial del autoclave; pero generalmente estas cargas iniciales de copolímero se limitan con preferencia a valores más reducidos, del orden de 10% en peso de la carga inicial total.
- 20.
  - 25.

- Los reactivos y condiciones operatorias del procedimiento, según el invento, se adaptan bien a su aplicación continua.
- 30.



# 342418

El procedimiento, según el invento, se aplica particularmente bien a la preparación de los copolímeros etileno/éster vinílico de proporción en etileno comprendida entre 10 y 20% que convienen muy particularmente para la fabricación de pinturas, barnices o enlucidos.

5.

Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, ilustran el invento y muestran la forma en que puede ponerse en práctica.

10.

EJEMPLO 1 -

En un autoclave de acero inoxidable de 30 l equipado con un sistema de agitación del tipo de ancla que gira a 120 r.p.m., un termómetro, un manómetro y un dispositivo de caldeo con regulación, se carga:

- |     |  |        |
|-----|--|--------|
| 15. | - agua                                       | 1000 g |
|     | - dodecilmecenosulfonato sódico              | 63 g   |
|     | - CH <sub>3</sub> COO Na. 3 H <sub>2</sub> O | 75 g   |
|     | - vinilsulfonato sódico                      | 27 g   |
|     | - persulfato potásico                        | 45 g   |

20.

Se lleva el contenido del autoclave a 65°C, se purga la atmósfera del autoclave por etileno, y se deja a continuación el autoclave en comunicación con una fuente de etileno que mantiene en el autoclave una presión constante de etileno de 12 bares relativos,

25.

sin dejar de mantener el contenido del autoclave a 65°C, y operando por intermedio de un tamiz mantenido bajo una presión constante de etileno de 12 bares relativos, se introducen en continuo, en 12 horas, 9,75 kg de una solución constituida por

30.

acetato de vinilo y etileno con 8,2% en peso de etileno,

342418



cuya temperatura es de 25°C. Tras añadir la totalidad de la mezcla de los monómeros, se mantiene la presión aún durante 2 horas después de lo cual se desgasifica el contenido del autoclave y se enfría a temperatura ambiente.

5.

Se obtiene así una emulsión que contiene 52% en peso de extracto seco constituido por un copolímero acetato de vinilo-etileno en el cual la parte correspondiente al etileno representa 10,3% en peso.

10.

Se repite esta experiencia cargando en el autoclave, en 12 horas, 9 kg de acetato de vinilo que no contiene etileno. Se obtiene una emulsión con un 51% en peso de extracto seco, constituido por un copolímero que contiene solamente 7,7% en peso de agrupamientos procedentes del etileno.

15.

La repetición del mismo ensayo, pero con 9,3 kg de acetato de vinilo con 3,2% de etileno, conduce a un copolímero que contiene 9,2% de etileno.

EJEMPLO 2 -

20.

En un autoclave de acero inoxidable de 150 l equipado con un dispositivo de agitación del tipo de ancla que gira a 64 r.p.m., un termómetro, un manómetro y un sistema de caldeo con regulación, se carga:

	- agua	54 kg
25.	- dodecilbencenosulfonato sódico	0,242 kg
	- hidroxietilcelulosa	0,432 kg
	- vinilsulfonato sódico	0,016 kg
	- CH <sub>3</sub> COONa. 3 H <sub>2</sub> O	0,492 kg
	- persulfato potásico	0,270 kg



342418

- Se lleva el contenido del autoclave a 65°C con agitación, se purga la atmósfera del aparato con etileno y después, manteniéndose el autoclave en comunicación con la fuente de etileno que mantiene una presión constante de etileno de 16 bares relativos y estando el caldeo regulado para una temperatura de reacción de 65°C, se introducen en 12 horas, a una presión constante de etileno, 60,5 kg de una solución formada por acetato de vinilo y etileno con 12 % en peso de etileno y cuya temperatura es de 25°C.
- 5.
- 10.

- Tras añadir la totalidad de la mezcla de los monómeros, se prosigue el caldeo durante 2 horas, se desgasifica el aparato y se enfría su contenido a temperatura ambiente. Se obtiene así una emulsión de 53,4% en peso de extracto seco constituida por un copolímero acetato de vinilo-etileno en la cual la parte correspondiente al etileno representa 11,2 % en peso.
- 15.

- Dos pruebas análogas, pero una con 62,2 kg de una solución con 20% en peso de etileno en acetato de vinilo (temperatura 13°C) y la otra con 67,5 kg de una solución con 25% en peso de etileno (temperatura -15°C) proporcionan copolímeros en los cuales la parte que corresponde al etileno representa respectivamente 12% y 14% del peso del copolímero.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3 -

En el autoclave de 30 l utilizado en el ejemplo 1, se carga:

342418



- agua 9 kg
- dodecibencenosulfonato sódico 0,081 kg
- vinilsulfonato sódico 0,036 kg
- $\text{CH}_3\text{COO Na. } 3 \text{ H}_2\text{O}$  0,098 kg
- 5. - persulfato potásico 0,045 kg

Operando como en el ejemplo 1, siendo la presión constante de etileno de 16 bares relativos, se introducen, en 12 horas, 10,1 kg de una solución de 12% en peso de etileno en acetato de vinilo mantenida a 25°C. Se obtiene una emulsión que contiene 52% en peso de copolímero en la cual la proporción de etileno incorporado representa 10,6% del peso del copolímero.

EJEMPLO 4 -

15. En el autoclave de 30 l utilizado en el ejemplo 1 se carga:
- 1,8 kg de la emulsión obtenida en el ejemplo 3
  - 8,1 kg de agua
  - 0,045 kg de dodecibencenosulfonato sódico
  - 20. - 0,048 kg de vinilsulfonato sódico
  - 0,060 kg de  $\text{CH}_3\text{COO Na. } 3 \text{ H}_2\text{O}$
  - 0,045 kg de persulfato potásico

Operando como en el ejemplo 3, se introducen, en 12 horas, 9,05 kg de solución al 12% de etileno en acetato de vinilo y se obtiene de esta forma una emulsión que contiene 52,1% de copolímero cuya proporción media en etileno incorporado es de 12,3%.

EJEMPLO 5 -

30. Se repite la prueba anterior reemplazando la solución al 12% de etileno en acetato de vinilo

342418



por una solución al 20% de etileno mantenida a 25°C y la emulsión de partida por la emulsión de copolímero obtenida en el ejemplo 2, cuya proporción en etileno incorporado es de 12%.

5. Se obtiene de este modo, una emulsión que contiene 53,5% en peso de copolímero con una proporción media en etileno de 14%.

EJEMPLO 6 -

10. En un autoclave de 4 l de acero inoxidable equipado con un sistema de agitación de ancla que gira a 200 r.p.m., se carga:

-	agua	1250 g
-	dodecilmecenosulfonato sódico	9,65 g
-	hidroxietilcelulosa	11,5 g
15.	- CH <sub>3</sub> COO Na. 3 H <sub>2</sub> O	16,5 g
-	persulfato potásico	14,5 g

20. Se lleva el contenido del autoclave a 65°C, se purga la atmósfera del aparato por etileno, y después, estando el autoclave unido a una fuente de etileno que mantiene una presión constante de 32 bares relativos, se introducen en 7 horas y bajo presión constante de etileno 1960 g de una solución al 35% de etileno en acetato de vinilo mantenida a 25°C. Se obtiene así una emulsión que contiene 51% de copolímero en el cual la parte que corresponde al etileno incorporado representa 19,5% en peso.
- 25.

EJEMPLO 7 -

En el autoclave utilizado en el ejemplo 6, se carga:



342418

28 JUN 1952

- 274 g de la emulsion obtenida anteriormente
- 1110 g de agua
- 8,7 g de dodecylbencenosulfonato sódico
- 10 g de hidroxietilcelulosa
- 5. - 14,5 g de  $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 13,5 g de persulfato potásico

Operando como en el ejemplo 6, se introducen en 7 horas 1800 g de solución al 35% de etileno en acetato de vinilo. Después de desgasificación y enfriamiento, se obtiene una emulsión al 53% del producto sólido, constituida por 24,7% de su peso por el etileno de partida.

EJEMPLO 8 -

Se repite el ejemplo 6 llevando la presión a 48 bares relativos y cargando en el autoclave una solución al 70% de etileno en acetato de vinilo mantenida a 25°C. Se obtiene de este modo una emulsión que contiene 51% de copolímero cuya proporción en agrupamientos proporcionados por el etileno es igual a 23%.

Se repite esta prueba, pero conteniendo además el medio acuoso inicial 274 g de la emulsión citada anteriormente. Se obtiene de esta forma una emulsión que contiene 54 % de copolímero cuya proporción media de agrupamientos proporcionados por el etileno es igual a 41,5% en peso.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones



342418

anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

5. Francia, con fecha 28 de junio de 1966, bajo el número PV. 67.289, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de

10. Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACION DE ESTERES VINILICOS CON  $\alpha$ OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento de copolimerización de ésteres vinílicos con  $\alpha$ olefinas, cuyo estado propio en condiciones de temperatura y de presión parecidas a las escogidas para la copolimerización, es el estado gaseoso, efectuándose la copolimerización en emulsión en un medio de polimerización que contiene agua, un iniciador y un agente emulsificante, caracterizado porque en un autoclave, previamente cargado con agua, la totalidad o parte del iniciador, el agente emulsificante y eventualmente un coloide protector, y cuya atmósfera después de haber sido desembarazada de oxígeno ha sido puesta en comunicación con una

20. fuente apropiada de la  $\alpha$ olefina a copolimerizar, se introduce progresivamente una solución de esta misma  $\alpha$ olefina en el éster vinílico a copolimerizar.

25.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la  $\alpha$ olefina es etileno.

30. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación

342418



- 2ª, caracterizado porque la carga inicial del autoclave comprende además una pequeña proporción de copolímero procedente de una operación anterior, pudiendo representar esta carga de copolímero hasta un 60%, pero más generalmente, aproximadamente, un 10% en peso de la carga inicial del autoclave.
5. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2ª y 3ª, caracterizado porque la presión en el autoclave es inferior a 100 bares relativos, con preferencia igual a 10-50 bares y la temperatura oscila de 40 a 80°C, con preferencia de 50 a 70°C.
10. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2ª, 3ª y 4ª, caracterizado porque la solución de etileno en el éster vinílico se introduce en el autoclave a una temperatura inferior a la del autoclave, con preferencia a una temperatura inferior a 25°C.
15. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2ª, 3ª, 4ª y 5ª, caracterizado porque el éster vinílico, es acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo o benzoato de vinilo, o una mezcla de estos ésteres.
20. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2ª, 3ª, 4ª y 5ª, caracterizado porque se utiliza una solución de etileno en acetato de vinilo, situándose la proporción en etileno en la zona de 5 - 70% en peso y con preferencia a un valor superior a un 10%.
25. 8ª.- "Procedimiento de copolimerización de ésteres vinílicos con  $\alpha$ olefinas"; tal y como
- 30.

342418



queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

RHONE-POULENC 21/11/1967

A GOMEZ ACEBO Y MORA  
P. p. Firmado: F. ...