

P.- 37.286

B.A. 4618/67 763

349048

29 FEB 68

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS (U.K.) LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres, Inglaterra.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE UN COPOLIMERO DE UN ESTER VINILICO DE UN ACIDO ORGANICO E ISOBUTENO " (Clase Internacional C08f)



La presente invención se relaciona con las mejoras en los procedimientos para la producción de dispersiones acuosas formadoras de películas de copolímeros de esteres vinílicos de ácidos orgánicos e isobuteno, las dispersiones así formadas y las películas formadas de las dispersiones.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de copolímeros de esteres vinílicos de ácidos orgánicos e isobuteno que tengan bajo contenido residual de monómero, en el cual se puede obtener una buena conversión de la carga de monómero total a polímero en tiempos de reacción comercialmente aceptables.

El procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de copolímero de un ester vinílico de un ácido orgánico e isobuteno de acuerdo con la presente invención consiste en la copolimerización de un ester vinílico de un ácido monocarboxílico saturado e isobuteno en una dispersión acuosa en presencia de un radical libre como catalizador y un agente tensoactivo y/o un coloide protector hasta que una cantidad de monómero del orden de 65 a 95% en peso de la carga total de monómero se convierte en polímero y después en la separación del isobuteno no polimerizado de la dispersión y en la continuación de la polimerización del ester vinílico residual.

Después de la separación del isobuteno no polimerizado del sistema es conveniente añadir un catalizador adicional.

El componente ácido más adecuado del ester vinílico del ácido monocarboxílico saturado contiene de



uno a 12 átomos de carbono. Este componente puede derivarse de un ácido alifático o aromático. Algunos ejemplos de estos esteres son el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, butirato de vinilo, esteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos terciarios, tal como el "Veo va 911" de la Compañía Shell Chemical y el benzoato de vinilo. Esta invención se refiere particularmente a los esteres vinílicos del ácido acético o ácido acético sustituido, por ejemplo, esteres vinílicos del ácido trimetilacético. Las mezclas de esteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados son también adecuadas pue son mezclas de esteres vinílicos con otros monómeros insaturados copolimerizables, por ejemplo, ácido acrílico, metacrílico, fumárico o itacónico, o esteres de éstos ácidos o haluros de vinilo. Estos otros monómeros contienen enlaces carbono-carbono no saturados polimerizables análogos a la insaturación etilénica. Estos pueden estar presentes en la polimerización en cantidades que den copolímeros que tengan hasta el 50% en peso de residuos de monómero. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de monómeros que contengan más de un enlace carbono-carbono insaturado polimerizable, tal como diaacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butilenglicol, acrilato de vinilo, cianurato de trialilo o adipato de divinilo. Lo más conveniente es que el polímero producido no contenga más del 45% en peso de residuos de monómeros copolimerizables distintos que el ester vinílico y el isobuteno y las cantidades relativas de monómeros presentes en la polimerización se ajustarán convenientemente.

Los catalizadores de radicales libres son bien

5 conocidos y tales catalizadores se pueden utilizar en el
procedimiento presente. El catalizador puede consistir
en un compuesto sencillo o puede comprender una variedad
de compuestos que actúan en combinación como un sistema
y pueden ser solubles en agua o en aceite. Algunos ejem-
plos son los peróxidos orgánicos e inorgánicos, persul-
fatos y peroxicarbonatos tal como el persulfato amónico
y los dialquil percarbonatos, por ejemplo, peroxi dicar-
bonato de diisopropilo; azo compuestos tal como azo-bis-
10 isobutironitrilo, y sistemas redox.

Activadores típicos de los sistemas redox son
los sulfitos de metales alcalinos, ditionatos, tiosulfa-
tos y aldehido sulfoxilatos, aminas secundarias y tercia-
rias, o sales de metales de transición en su forma infe-
rior de valencia. Algunos ejemplos de sistemas redox son
15 persulfato potásico/metabisulfito sódico, hidroperóxido
de cumeno/hierro ferroso complejo, persulfato amónico/
formaldehido sulfoxilato sódico, clorato sódico/sulfito
sódico.

20 El agente tensoactivo puede ser elegido entre
cualquiera de los agentes tensoactivos conocidos ióni-
cos o no iónicos, que pueden ser utilizados sólo o como
mezclas. Algunos ejemplos de agentes tensoactivos ióni-
cos son los agentes aniónicos, por ejemplo, las sales -
25 de metales alcalinos de ácidos alcaril sulfónicos, (por
ejemplo, dodecil-difenil-eter-disulfonato sódico) sales
de metales alcalinos de ácidos grasos sulfonados de ca-
dena larga (p. ej. laurilsulfato sódico) y esterres de so-
dio del ácido sulfosuccínico (p. ej. dioctil sulfosucci-
30 nato sódico), y agentes no iónicos tales como los conden



sados de óxido de etileno/nonilfenol y monoesteres de -
ácidos grasos de cadena larga y alcoholes polihidroxi-
dos (p. ej. monooleato de sorbitol). Particularmente efi-
caces son las mezclas de agentes tensoactivos aniónicos
y no iónicos.

5

El uso de coloides protectores en los sistemas
de polimerización acuosos con radicales libres es bien
conocido y se puede utilizar cualquier coloide de éste
tipo aquí. Algunos ejemplos son alcoholes polivinílicos
y derivados de celulosa solubles en agua (p. ej. éteres
de celulosa tal como metil- o hidroxietil celulosa).

10

La polimerización se puede realizar dispersan-
do los reactantes en agua para formar una emulsión o sus-
pensión. El peso de agua en relación al peso total de -
monómero cargado es lo más conveniente que esté en el -
intervalo de 10:1 a 1:2 y preferiblemente alrededor de
1:1. El peso de ester vinílico en relación con el peso de
la carga de isobuteno es lo más conveniente que esté en
el intervalo de 99:1 a 75:25 y preferiblemente en el in-
tervalo 90:10 a 80:20. El catalizador de la copolimeriza-
ción formador de radicales libres estará presente en una
cantidad suficiente para iniciar la polimerización. Lo -
más conveniente es que el peso de catalizador en relación
al peso de monómero cargado esté en el intervalo de 0,1
a 2,0% y preferiblemente en el intervalo 0,5 a 1,5%. El
peso de estabilizadores de la dispersión, es decir de -
los agentes tensoactivos, o agentes y coloides si están
presentes, respecto al peso de monómero está preferible-
mente en el intervalo de 0,5 a 6,0%.

15

20

25

30

El proceso puede ser por tandas, semicontinuo

continuo y en el caso de procesos semicontinuos se pueden añadir o el ester vinílico o el isobuteno o ambos. En la forma preferida de proceso semicontinuo todo el isobuteno se carga inicialmente y se añade el ester vinílico. El catalizador puede también ser proporcionado o añadido por incrementos. Para la mayoría de las aplicaciones comerciales la proporción de monómero convertido a polímero antes de separar el isobuteno está deseablemente en el intervalo del 75 al 90% en peso del peso total de monómero cargado.

La presión precisa a la que se lleva a cabo la polimerización no es crítica, sin embargo debe ser suficiente para mantener al isobuteno en la fase líquida al menos hasta que se separa el isobuteno. Esto se puede conseguir evitando que el vapor de isobuteno escape del reactor. Generalmente se producen presiones por encima de la presión atmosférica hasta de 14 kg/cm².

El isobuteno sin polimerizar se puede separar del modo más conveniente reduciendo la presión sobre la dispersión al valor al que el isobuteno residual pueda escapar de la fase líquida, es decir, dejando que la dispersión comunique libremente con la atmósfera.

El isobuteno ejerce una fuerte acción inhibidora sobre la polimerización y se debe retirar suficiente isobuteno para reducir al mínimo éste efecto y permitir la formación de dispersiones de copolímeros que tengan pequeñas proporciones de esteres vinílicos libres.

Para reducir al mínimo las pérdidas de esteres vinílicos al dejar escapar el isobuteno del sistema la temperatura del látex deberá mantenerse por debajo del



punto de ebullición del éster vinílico a la presión atmosférica. Alternativamente, el éster vinílico se puede condensar del gas que escapa. En éste momento se puede añadir más catalizador o activador de la polimerización para completar la polimerización del éster vinílico. La reacción se continúa preferentemente hasta que el contenido en monómero libre está por debajo del 0,5% en peso aproximadamente en relación con el peso del látex.

La temperatura de polimerización no es crítica y es adecuada cualquier temperatura que provoque una reacción suficientemente rápida. La más conveniente está en el intervalo entre 40 y 100°C. El tiempo de reacción depende de factores tales como el sistema catalizador utilizado y la proporción de isobuteno en la fase líquida.

El pH de la dispersión debe ser controlado, normalmente en el intervalo 3,5 a 7,5, para reducir al mínimo la hidrólisis del éster vinílico. Un agente tampón adecuado tal como el bicarbonato sódico o potásico puede ser añadido con éste propósito.

La polimerización se realiza más convenientemente en ausencia de oxígeno.

Las dispersiones acuosas comercialmente aceptables de copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos orgánicos e isobuteno formadoras de película deberán contener no más del 2%, y preferentemente menos del 1% en peso, de monómero residual libre. La presente invención proporciona un procedimiento para preparar tales dispersiones en tiempos de reacción comercialmente aceptables por ejemplo, tiempos de reacción en la zona de



ocho horas son frecuentemente posibles.

5 Las dispersiones acuosas estables de copolíme-
ros de ester vinílico e isobuteno que tienen un conteni-
do en sólidos mayor del 40% se pueden obtener ajustando
adecuadamente las proporciones de ester vinílico e isobu-
teno con el agua presente y las condiciones de polimeri-
zación.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimien-
to de acuerdo con la presente invención.

10

Ejemplo I.-

Un reactor de acero inoxidable de unos 4 li-
tros se purgó con nitrógeno, y una fase acuosa compuesta
de

15	agua	700 gramos
	bicarbonato potásico	4,5 gramos
	Abex 18-S (una marca registrada de un agente tensoactivo anió- nico (30% de sólidos)	60 gramos
20	Empilan NP 30 (una marca registra- da de un agente tensoactivo no iónico)	27 gramos

25 se colocó en el reactor. Después de una nueva purga se
añadieron 238 mls. de acetato de vinilo y 6 gramos de
persulfato amónico en 120 mls. de agua. El reactor se
cerró herméticamente y se introdujeron 128 gramos de -
isobuteno con nitrógeno de un depósito. La carga se agi-
tó y calentó a 80°C, originándose una presión de unos

26.2.68



7 kg/cm². Entonces se bombearon dentro del reactor otros 593 mls. de acetato de vinilo durante un período de cinco horas durante cuyo tiempo la presión descendió a unos 3 kg/cm². Cuando se terminó el bombeo el contenido total de sólidos del látex indicaba una conversión del 82,6%. La carga fué entonces enfriada a 50°C y el isobuteno se dejó escapar hasta que la presión del reactor descendió a la presión atmosférica. El látex se calentó entonces a 80°C durante dos horas más. El contenido en sólidos fué de 51,0% en peso y el contenido de acetato de vinilo - 0,37%. La conversión final fué de 96,2%.

Con fines de comparación se realizó una polimerización duplicada que se diferenciaba de la anterior solamente en que se suprimieron las operaciones de enfriamiento y evacuación a la atmósfera. El contenido en sólidos del látex fué de 49,9% y el contenido de monómero - fué de 3,3%. La conversión fué de 94,2%.

Ejemplo 2.-

Un reactor de acero inoxidable de unos 4 litros se purgó con nitrógeno y se cargó con una fase acuosa compuesta por

agua	700 ml.
bicarbonato potásico	4,5 gramos
Abex 18-S (Una marca registrada)	60 gramos
Empilan NP 30 (Una marca registrada)	27 gramos

Después de purgar nuevamente se añadieron 166 mls. de acetato de vinilo y 120 mls. de agua conteniendo 6,0 -



gramos de persulfato amónico, 1'5 gramos de peróxido de benzoilo y 1,5 gramos de metabisulfito sódico. El reactor se cerró herméticamente y se introdujeron 128 gramos de isobuteno con nitrógeno de un depósito. La carga se calentó a 50°C, y se desarrolló una presión de 4'2 kg/cm². Se bombearon al reactor 664 mls. de acetato de vinilo durante un periodo de cinco horas. La temperatura de la carga se mantuvo en 50°C durante las 2,5 horas primeras y después se elevó a 80°C durante el resto de la polimerización. Cuando se completó el bombeo el contenido total de sólidos indicaba una conversión de 87,0%. El isobuteno se dejó escapar hasta que la presión en el reactor descendió hasta la presión atmosférica. La carga se mantuvo durante una hora más a 80°C. El contenido en sólidos fue del 50,5% en peso y el contenido en acetato de vinilo monómero fue 0,5%. La conversión fue 95,4%.

Ejemplo 3.-

Un reactor de unos cuatro litros fue purgado con nitrógeno y se cargó una fase acuosa compuesta por

agua	700 gramos
bicarbonato potásico	4,5 gramos
Abex 18-S (Una marca registrada)	60 gramos
Empilan NP 30 (Una marca registrada)	27 gramos

Después de purgar nuevamente se añadieron 166 mls de acetato de vinilo, 2,7 gramos de dimetracrilato de butilenglicol y 6,0 gramos de persulfato amónico en 120 ml. de agua. El reactor se cerró herméticamente y se introdujeron 128 gr. de isobuteno con nitrógeno de un depósito.



La carga se calentó a 80°C y se desarrolló una presión de 7,7 kg/cm². Después se bombearon al reactor 664 mls. de acetato de vinilo durante un periodo de cinco horas en cuyo tiempo la presión cayó a unos 3,0 kg/cm². Cuando se completó el bombeo el contenido total de sólidos del látex indicaba una conversión del 79,4%. Se continuó el calentamiento durante otra hora, cuando el isobuteno se dejó escapar hasta que la presión en el reactor había caído a la presión atmosférica. Se añadió 1,0 gramos de persulfato amónico y se continuó el calentamiento durante otra hora. El contenido en sólidos fue de 50,0% y el contenido monómero acetato de vinilo libre fue de 0,67%. La conversión fue de 95,7%.

Ejemplo 4.-

Un reactor de acero inoxidable de unos 4 litros se purgó con nitrógeno y se cargó con una fase acuosa compuesta por

	agua	750 gramos
	Abex 18-S (Una marca registrada de un agente tensoactivo aniónico (30% sólidos))	29 gramos
	Empilan NP 30 (Una marca registrada de un agente tensoactivo no iónico)	22 gramos
	Goma arábica AAA (Una marca registrada de un tipo de goma arábica)	10 gramos



junto con 323 gramos de acetato de vinilo mezclados con 17 gramos de 2-etil hexil acrilato. Se añadieron al reactor 3 gramos de persulfato potásico disueltos en 75 gramos de agua que contenía 0,1 gramo de Sequestrol 2Na

5 (Una marca registrada de una sal disódica del ácido etilendiaminotetracético) y se cerró herméticamente. Se introdujeron en el reactor 150 gramos de isobuteno desde un depósito caliente y la carga se agitó y calentó a 80°C se desarrolló una presión de unos 6 kg/cm². La temperatura de la carga se mantuvo en 80°C. durante una hora después de cuyo tiempo se bombearon al reactor 484,5 gramos de acetato de vinilo mezclados con 25,5 gramos de 2-etil hexil acrilato durante un periodo de cuatro horas. Durante este periodo se añadieron partes iguales de una solución compuesta por 5,6 gramos de persulfato potásico y 8

10 gramos de bicarbonato sódico disueltos en 108 gramos de agua con intervalos de 15 minutos. Cuando se terminó el bombeo de estas soluciones la carga se mantuvo a 80°C durante otra hora. Al final del periodo la presión en el reactor cayó a 4,9 kg/cm² man. El contenido total de sólidos en el látex indicó una conversión de 83,7%. La carga se enfrió a 60°C y se dejó escapar el isobuteno hasta que la presión en el reactor cayó a la atmosférica. Se bombeó al reactor una solución de 1,4 gramos de persulfato potásico y 2 gramos de bicarbonato sódico en 27

15 gramos de agua y la carga se mantuvo a 80°C durante dos horas más. El contenido final en sólidos del látex fue de 48,1% y el contenido en monómero libre fue de 0,59% de acetato de vinilo y 0,14% de acrilato. La conversión final fue de 92,1 por ciento.

20

25

30



Con fines de comparación se realizó una polimerización duplicada que se diferenciaba de la anterior - solamente en haber omitido las etapas de enfriamiento y escape de gas. El contenido en sólidos del látex fué de 47,8% y el contenido en monómero fue 3,71 % de acetato de vinilo y 0,12 % de acrilato. La conversión fue de - 91,5%.

Ejemplo 5.-

Un reactor de acero inoxidable de unos cuatro litros se purgó con nitrógeno y se cargó con una fase acuosa compuesta por

- agua 750 gramos
- Abex 18-S (Una marca registrada de un agente tensoactivo aniónico con 30% de contenido en sólidos) 29 gramos
- Empilan NP 30 (Una marca registrada de un agente tensoactivo no iónico) 20 gramos
- Gelvatol 20/90 (una marca registrada de poli(alcohol vinílico)) 10 gramos

juntamente con 750 gramos de acetato de vinilo y una solución de 4,68 gramos de persulfato amónico y 3,34 gramos de bicarbonato sódico disueltos en 155 gramos de agua, y el reactor se cerró herméticamente. Se introdujeron en el reactor 100 gramos de cloruro de vinilo con nitrógeno de un depósito, juntamente con 150 gramos de



isobuteno de un depósito caliente. La carga se agitó y calentó a 80°C, se desarrolló una presión de unos 7 kg/cm², y se mantuvo esta temperatura durante 4 horas. Después de este período se bombeó al reactor una solución
5 compuesta de 1,51 gramos de persulfato amónico y 1,08 gramos de bicarbonato sódico disueltos en 50 gramos de agua durante 15 minutos y la temperatura de la carga se mantuvo en 80°C durante dos horas más. La presión en el reactor cayó a 6 kg/cm² man. y el contenido en sólidos del
10 látex indicó una conversión de 85,1%.

La carga se enfrió a 60°C y el isobuteno y el cloruro de vinilo se dejaron escapar hasta que la presión en el reactor cayó a la atmosférica. Después se bombeó al reactor una solución compuesta de 0,81 gramos de
15 persulfato amónico y 0,58 gramos de bicarbonato sódico disueltos en 16,5 gramos de agua y la carga se calentó a 80°C durante 2 horas más. El contenido final en sólidos del látex fue de 49,2% y el contenido de monómero libre expresado como acetato de vinilo fue 0,62%. La
20 conversión final fue 95,3%.

Con fines de comparación se realizó una polimerización duplicada que se diferenciaba de la anterior - solamente en que se omitieron las etapas de enfriamiento y escape de gas. El contenido en sólidos del látex fue
25 de 47,4% y el contenido en monómero expresado como acetato de vinilo fue 4,2%. La conversión fue de 91,6%.

Ejemplo 6.-

Un reactor de acero inoxidable de unos cuatro



29

litros se purgó con nitrógeno y se cargó con una fase -
acuosa compuesta de

	agua	750 gramos
5	Satinol (Una marca registrada de un agente tensoactivo aniónico)	5 gramos
	Renex 690 (Una marca registrada de un agente tensoactivo no iónico)	15 gramos
10	Natrosol 250L (Una marca registrada para un coloide de hidroxietilce- lulosa)	20 gramos

juntamente con 260 gramos de acetato de vinilo mezclados
con 80 gramos de propionato de vinilo. Se añadieron 3 -
gramos de persulfato potásico disueltos en 75 gramos de
agua que contenía 0,1 gramos de Sequestrol 2Na (una mar-
ca registrada de una sal disódica de ácido etilendiamino-
tetracético) y el reactor se cerró herméticamente. Se in-
trodujeron en el reactor 200 gramos de isobuteno de un -
depósito caliente y la carga se agitó y calentó a 80°C,
desarrollándose una presión de 7 kg/cm². La temperatura
de la carga se mantuvo a 80°C durante una hora después
de cuyo tiempo se bombearon al reactor 390 gramos de -
acetato de vinilo mezclados con 120 gramos de propionato
de vinilo durante un período de 4 horas. Durante este pe-
riodo se añadieron a intervalos de 15 minutos partes -
iguales de una solución compuesta de 5,6 gramos de per-
sulfato potásico y 8 gramos de carbonato sódico anhidro
disueltos en 10 8 gramos de agua. Cuando se terminó el
bombeo, se mantuvo la carga a 80°C durante una hora más.
Al final de este período la presión en el reactor cayó
a 5,6 kg/cm² y el contenido en sólidos del látex indicó



una conversión del 68,1%. La carga se enfrió a 55°C y el isobuteno se dejó escapar hasta que la presión en el reactor cayó a la atmosférica. Se bombeó al reactor una solución compuesta de 1,4 gramos de persulfato potásico y 2 gramos de carbonato sódico anhidro disueltos en 27 gramos de agua y la carga se mantuvo a 80°C durante dos horas más. El contenido final en sólidos del látex fue de 49,2% y el contenido en monómero libre expresado como acetato de vinilo fue 1,75%. La conversión final fue de 91,4%.

Con fines de comparación se realizó una polimerización duplicada que se diferenciaba de la anterior - solamente en que se omitieron las operaciones de enfriamiento y evacuación a la atmósfera. El contenido en sólidos del látex fue de 46,6% y el contenido en monómero - expresado como acetato de vinilo fue de 5,9%. La conversión fue de 86,4%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 31 de Enero de - 1.967, bajo el número 4618/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

5 1.- Un procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de un copolímero de un ester vinílico de un ácido orgánico e isobuteno que consiste en -
5 copolimerizar un ester vinílico de un ácido monocarboxílico saturado e isobuteno en una dispersión acuosa en -
presencia de un radical libre como catalizador y un agente tensoactivo y/o un coloide protector hasta que se -
convierte en polímero una cantidad de monómero comprendi-
10 da en el intervalo entre el 65 al 95 por ciento en peso de la carga total de monómero y separando después el iso-
buteno no polimerizado de la dispersión y continuando la polimerización del ester vinílico residual.

15 2.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que uno o más monómeros adicionales copolimerizables, distintos de un ester vinílico de un ácido monocarboxílico saturado e isobuteno, están presentes.

20 3.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2, en el que se añade un catalizador adicional después de eliminar el -
isobuteno sin polimerizar del sistema.

25 4.- Un procedimiento como se reivindica en -
cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el -
que todo el isobuteno se carga inicialmente y el ester vinílico se proporciona.

30 5.- Un procedimiento como se reivindica en -
cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el -
que el isobuteno sin polimerizar es eliminado dejando
que la dispersión comunique libremente con la atmósfera.



6.- Un procedimiento como se reivindica en -
cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que
el ester vinílico de un ácido monocarboxílico saturado
es el acetato de vinilo.

5 7.- Un procedimiento para la producción de una
dispersión acuosa de un copolímero de un ester vinílico
de un ácido orgánico e isobuteno.

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

10 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

26.2.68

P. A.

Alfonso de Elzabara
F. A.