

P.- 39.659

IX/Pat. Abt.  
hp 9957

361145

**Memoria descriptiva**



19 DIC. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-08-

ANCLASE F

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Prinzregentenstr 22, Munich, República Federal Alemana

<sup>X</sup>  
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACION DE MONOCLEFI-  
NAS CON 2 A 6 ATOMOS DE CARBONO" (Clase Internacional C08f)



Es conocida la preparación de copolímeros del etileno con, esterés de vinilo o halogenuros de vinilo por polimerización de radicales. En tales procedimientos, igual que en la conocida preparación de polietileno de alta presión, son necesarias presiones relativamente altas, por ejemplo de 1000 a 2000 atmósferas manométricas, para lograr velocidades de polimerización económicamente justificables y pesos moleculares suficientemente altos. Con ello se hace necesario un grán lujo de aparatos.

Es conocida la realización de las polimerizaciones a bajas presiones, tal como por ejemplo la copolimerización de etileno y ésteres de vinilo en disolventes orgánicos. Sin embargo, el procedimiento se hace antieconómico por la eliminación del disolvente. Para eliminar estas desventajas, en un procedimiento conocido, la copolimerización de olefinas con ésteres de vinilo y similares se lleva a cabo en dispersión acuosa, utilizándose un catalizador Redox, que consiste en percompuestos orgánicos o inorgánicos y en hidrógeno en presencia de metales nobles dispersados coloidalmente del subgrupo VIII del Sistema Periódico (patente alemana 1.133.130). En este caso ocurre que, por causa de impurezas, que están contenidas en los compuestos olefínicos monoméricos o en las sustancias auxiliares de polimerización, tiene lugar un envenenamiento parcial o total de los metales nobles coloidales. Tales impurezas, tales como por ejemplo compuestos de azufre, fosfinas, monóxido de carbono, acetileno, no se pueden evitar totalmente en general con los monómeros técnicos. Por otra parte, una purificación de los monómeros de vestigios de estas impurezas hace necesario un con

19 DIC



siderable lujo técnico y económico. En este caso, el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles coloidales produce una inactivación parcial, y conduce a tiempos de incubación más largos o a velocidades de polimerización más lentas.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la copolimerización de monoolefinas con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono, con monómeros susceptibles de ser polimerizados por radicales, en dispersión acuosa, utilizando un sistema de catalizador, que consiste en percompuestos orgánicos o inorgánicos, en hidrógeno o compuestos que desprenden hidrógeno y en metales nobles, dispersados coloidalmente, del subgrupo VIII del Sistema Periódico, el cual evita estas desventajas. El procedimiento está caracterizado porque los metales nobles dispersados coloidalmente se utilizan en cantidades desde 0,000001 a 0,01% en peso, preferiblemente de 0,00001 a 0,001% en peso, referido al monómero empleado, añadiendo iones de los metales hierro, cobre, níquel, cobalto, cromo, molibdeno, vanadio, cerio, solos o en mezcla entre ellos en cantidades desde 0,01 a 10 átomos-gramo por átomo-gramo de metal noble, preferiblemente de 0,1 a 5 átomos-gramo por átomo-gramo de metal noble, no pudiendo ascender las proporciones en peso de los iones metálicos a más de 0,001% en peso, referido a la cantidad empleada de monómero, y realizándose la polimerización a una temperatura desde -50°C hasta +50°C.

Como especialmente activa se ha mostrado la adición de iones hierro y/o cobre.

En el procedimiento de acuerdo con el invento



1901

se pueden utilizar todos los metales nobles del subgrupo VIII del Sistema Periódico, a saber paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, siempre en forma coloidal. Se emplean preferiblemente en forma de soles acuosos, cuya preparación es bien conocida. Es conveniente estabilizar a los soles contra la coagulación, de manera conocida, por adición de coloides protectores, tales como gelatina, goma arábica, poli(alcohol vinílico), albuminato de sodio, y alginato de sodio.

10 El suministro de los soles de metal noble puede realizarse de diferentes maneras. Por ejemplo, se puede realizar la preparación de los soles de metal noble en presencia de las sales metálicas antes citadas. Por otra parte, también es posible añadir sales metálicas posteriormente a las soluciones coloidales de los metales nobles. Finalmente, los soles de metal noble y las sales metálicas pueden ser añadidas también separadamente a la carga de polimerización.

20 Los soles de metal noble añadidos así obtenidos constituyen, en unión con percompuestos orgánicos o inorgánicos y con hidrógeno, o compuestos que desprenden hidrógeno, incluso a bajas temperaturas, catalizadores de polimerización muy activos y ampliamente resistentes contra el envenenamiento.

25 En calidad de percompuestos se pueden utilizar todos los percompuestos inorgánicos utilizados usualmente en sistemas Redox, tales como peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, de potasio y de amonio, perboratos de metal alcalino, perfosfatos de metal alcalino, percarbonatos de metal alcalino, y percompuestos orgánicos, tales

49 DTC



como hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de di(butilo terciario), peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo y peróxido de 2,4-diclorobencilo, así como peróxido de acetilciclohexano-sulfonilo. Se aplican preferiblemente - 5 0,001 a 2%, especialmente 0,001 a 0,5%, en peso de los per-  
compuestos referido a los monómeros.

La presión parcial del hidrógeno utilizado como agente de reducción según el invento en el sistema Redox 10 para acelerar la polimerización, se encuentra preferible-  
mente entre 0,01 y 100 atmósferas, especialmente entre 0,1 y 10 atmósferas.

El sistema Redox es especialmente activo en po-  
limerizaciones en medio ácido. El valor del pH de la dis-  
persión acuosa puede encontrarse entre 0 y 6, preferible- 15  
mente entre 1 y 4. Para ajustar el valor de pH se pueden  
utilizar ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, áci-  
do acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido cítri-  
co, ácido tartárico, ácido bencenosulfónico, ácido tolu-  
nosulfónico, ácido salicílico, o ácidos inorgánicos, tales 20  
como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido perclóri-  
co, ácido nítrico, así como ácido sulfúrico, ácido fosfó-  
rico, ácido fluorhídrico, o sus sales ácidas.

La proporción en peso de agua a monómeros es, 25  
tal como es usual en la polimerización de compuestos orgá-  
nicos insaturados en dispersión acuosa, de 1:2 a 10:1,  
preferiblemente de 2:3 a 4:1.

En calidad de agente dispersante se pueden uti-  
lizar todos los agentes emulgentes y coloides protectores 30  
utilizados usualmente en la polimerización de compuestos



190

orgánicos insaturados en dispersión acuosa, solos o en  
mezcla entre ellos. Preferiblemente, se utilizan emulgen-  
tes aniómicamente activos. Como ejemplos de ellos se pue-  
den citar: sales alcalinas, especialmente las sales de so-  
5 dio y potasio así como de amonio, de ácidos grasos de ca-  
dena larga, tales como ácido laurico y ácido esteárico ,  
de ácidos monocarboxílicos de cadena larga insaturados,  
tales como ácido oleico, de ácidos resínicos tales como  
ácido abiético, de ésteres alcohílicos ácidos de ácidos  
10 fosfóricos, tales como dietilhexilfosfato de sodio, de és-  
teres ácidos de alcohol graso y ácido sulfúrico, de áci-  
dos parafinosulfónicos, que se encuentran en el comercio  
por ejemplo bajo la designación de "Mersolatos", de áci-  
dos alcoholnaftalenosulfónicos y de ésteres dialcohílicos  
15 de ácido sulfosuccínico.

También se pueden utilizar emulgentes catiónicos,  
tales como bromuro de dodeciltrimetilamonio, y emulgentes  
anfóteros, tales como dodecilbetaína.

Como ejemplos de emulgentes no ionógenos, se  
20 citarán: ésteres parciales de ácido graso de alcoholes po-  
livalentes, tales como monoestearato de glicerina, monolau-  
rato y monopalmitato de sorbita, ésteres parciales de mo-  
noalcoholes de cadena larga y de alcoholes polivalentes,  
polioxietilénéteres de alcoholes grasos o hidroxí-compues-  
25 tos aromáticos, polioxietilen-ésteres de ácidos grasos,  
así como los productos de condensación de poli(óxido de  
propileno) y de poli(óxido de etileno) conocidos bajo el  
nombre comercial de "Pluronic".

Como ejemplos de coloides protectores se indi-  
30 carán: poli(alcohol vinílico), que contiene eventualmente



hasta 40% en moles de grupos acetilo, gelatina, goma arábiga, derivados de celulosa, tales como metil-celulosa soluble en agua, carboximetil-celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, así como almidones, polivinil-pirrolidona, sales de los ácidos poliacrílicos y del ácido algínico, poliacrilamidas solubles en agua así como copolímeros de ácido maleico y de sus semiésteres con compuestos vinílicos.

La cantidad de los emulgentes ionógenos y no ionógenos, tal como es generalmente usual en la polimerización en dispersión acuosa, es de 0,1 a 2% en peso, y la de los coloides protectores es de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,3 a 2% en peso.

La polimerización se lleva a cabo a temperaturas de - 50 a + 50°C. El margen preferido de temperaturas se encuentra entre -10°C y + 50°C. En polimerizaciones que se realizan por debajo de 0°C se añaden al agua agentes anticongelantes o protectores contra la congelación, tales como metanol, glicerina, glicol y glicol-monoéter y sal común.

De acuerdo con el procedimiento del invento se pueden copolimerizar monoolefinas con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente con 2 a 4 átomos de carbono. En este caso, se emplean principalmente etileno, propileno e isobutileno. El contenido de olefinas de los copolímeros se encuentra entre 5 y 60% en peso.

Como otros componentes monoméricos se pueden utilizar compuestos insaturados polimerizables por radicales, solos o en mezclas entre ellos. Como ejemplos de tales monómeros se citarán:



490

Esteres de vinilo de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificada con hasta 18 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, pivalato de vinilo, éster de vinilo del ácido isotridecánico, éster de vinilo del ácido versático; halogenuros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, así como los monoésteres y eventualmente los diésteres de los ácidos citados con alcoholes hasta 12 átomos de carbono, tales como éster metílico del ácido acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, éster dimetílico, éster dietílico y éster di-n-butílico del ácido maleico, éster dimetílico, éster dietílico y éster di-n-butílico del ácido fumárico, éster di-etil-hexílico del ácido fumárico, acrilato o metacrilato de hidroxietilo y de hidroxipropilo; compuestos N-vinílicos tales como vinil-pirrolidona y N-vinilacetamida; alcoholes insaturados, tales como alcohol alílico, 2-metilbuten-3-ol-2; acrilamida; metilol-acrilamida y sulfonato de vinilo.

Las partes indicadas en los ejemplos son siempre partes en peso.

Ejemplo 1.— En un autoclave de agitación se mezclaron 150 partes de agua, 1 parte de sal de sodio de un ácido parafinosulfónico, 0,3 partes de persulfato de potasio, 0,0001 partes de paladio en solución acuosa coloi



dal, y 0,00005 partes de sulfato de ferroamonio. El valor del pH de la carga acuosa fue ajustado a aproximadamente 3 con ácido clorhídrico diluido. A continuación el recipiente fue puesto bajo vacío y se añadieron por bombeo 100 kg de cloruro de vinilo. A continuación se introdujeron a presión 30 kg de etileno y aproximadamente 1 atmósfera manométrica de hidrógeno. La carga fue polimerizada bajo agitación durante 12 horas a +40°C.

Se logró un grado de transformación de aproximadamente 90% calculado con relación al cloruro de vinilo empleado. El copolímero obtenido tenía un índice K de 73 y un contenido de etileno de 10% en peso.

El producto podía ser transformado termoplásticamente de manera sobresaliente en láminas, perfiles, etc.

Ejemplo 2.- 100 partes de cloruro de vinilo fueron copolimerizadas de acuerdo con el ejemplo 1, pero utilizando 0,5 partes de persulfato de potasio, 0,00015 partes de un sol coloidal de paladio, 0,0001 partes de sulfato de ferroamonio, con 50 partes de etileno a +10°C.

Después de 15 horas con un grado de transformación de aproximadamente 90% calculado con relación al cloruro de vinilo, la polimerización fue interrumpida. El copolímero tenía un índice K de 73 y un contenido de etileno de 14%.

Ejemplo 3.- En una carga de acuerdo con el Ejemplo 1 se polimerizaron a 5°C, durante aproximadamente 20 horas, 80 partes de cloruro de vinilo y 20 partes de propileno. Se obtuvo un grado de transformación de 90%, refe



rido al monómero de cloruro de vinilo. El índice K del producto era de 64. El copolímero contenía 3% en peso de propileno.

5                    Ejemplo 4.- De acuerdo con la carga del Ejemplo 1 se copolimerizaron, durante aproximadamente 20 horas a 5°C, 90 partes de cloruro de vinilo con 10 partes de isobutileno. El grado de transformación era superior a 90%, referido al monómero de cloruro de vinilo. El índice K del producto era de aproximadamente 60. El copolímero contenía 7% en peso de isobutileno.

10                    Ejemplo 5.- En un autoclave de agitación se mezclaron 100 partes de agua, 20 partes de metanol, 1 parte de metil celulosa, 0,8 partes de bencenosulfonato de alcohol, 0,015 partes de un sol de paladio al 1% preparado en presencia de 0,2 átomos-gramo de sulfato de ferroamonio por cada átomo-gramo de paladio, y 0,3 partes de persulfato de amonio. El valor del pH fue ajustado a aproximadamente 3 con ácido clorhídrico diluido y se añadieron 60 partes de acetato de vinilo. A continuación, el recipiente fue puesto bajo vacío, fue enfriado hasta +10°C y se introdujeron a presión 60 partes de etileno. Se estableció una presión de aproximadamente 50 atmósferas. Después de introducir a presión aproximadamente 1 atmósfera manométrica de hidrógeno, la carga fue polimerizada durante 15 horas a +10°C. Se obtuvo un grado de transformación de aproximadamente 98%, referido al acetato de vinilo empleado. El copolímero contenía 42% en peso de etileno, un índice K de 105 y un índice de fusión  $i_5$  de 0,2.



5 Ejemplo 6.- Una carga de acuerdo con el Ejemplo 5, pero utilizando 0,015 partes de un sol de paladio al 1% y añadiendo 0,0001 partes de sulfato de ferroamonio, fue polimerizada durante 18 horas a +10°C. Se obtuvo un copolímero con 40% en peso de etileno con un grado de transformación de 98%, referido al acetato de vinilo.

10 Ejemplo 7.- En un autoclave de agitación se mezclaron 100 partes de agua, 20 partes de metanol, 1 parte de poli(alcohol vinílico) con un índice de saponificación de 140, 0,3 partes de bencenosulfonato de alcoholilo, 0,3 partes de persulfato de amonio, 0,015 partes de un sol de paladio al 1%, y 0,0001 partes de sulfato de cobre. El valor del pH de la carga fue ajustado a aproximadamente 15 4 con ácido fórmico. A continuación se añadieron por bombeo 60 partes de acetato de vinilo, el recipiente fue - puesto bajo vacío, fue enfriado hasta +15°C y se introdujeron a presión 40 partes de etileno. Después de introducir a presión aproximadamente 1 atmósfera manométrica de 20 hidrógeno, la carga fue polimerizada durante 14 horas a +15°C bajo agitación. Se alcanzó un grado de transformación de aproximadamente 98%, referido al acetato de vinilo. El copolímero contenía 30% en peso de etileno y tenía un índice K de 95.

25 Ejemplo 8.- En un autoclave de agitación se mezclaron 120 partes de agua, 20 partes de metanol, 1,2 partes de metil-celulosa, 1 parte de bencenosulfonato de alcoholilo, 0,4 partes de persulfato de amonio, 0,015 partes 30 de un sol de paladio al 1% y 0,0001 partes de sulfato de



ferroamonio. El valor del pH de la mezcla fue ajustado con ácido clorhídrico a aproximadamente 1. A continuación el recipiente fué puesto bajo vacío y se añadieron 50 partes de acetato de vinilo, 30 partes de fumarato de dibutilo y 60 partes de etileno. A continuación se introdujo a presión 1 atmósfera manométrica de hidrógeno y la carga fue polimerizada durante 22 horas a +15°C bajo agitación. Por coagulación de la emulsión obtenida, resultó un copolímero cauchoide con la composición: 40 partes de etileno, 30 partes de acetato de vinilo y 30 partes de fumarato de dibutilo.

Ejemplo 9.- Tal como en el Ejemplo 8, se polimerizaron durante 20 horas a +15°C, 30 partes de acetato de vinilo, 30 partes de éster butílico del ácido acrílico y 60 partes de etileno. Se obtuvo un copolímero cauchoide de la composición: 40% en peso de etileno, 30% en peso de acetato de vinilo y 30% en peso de éster butílico del ácido acrílico.

Ejemplo 10.- En un autoclave con agitación se dispuso una solución de 77 partes de agua, 12,8 partes de hidroxietilcelulosa con 1,5 grupos hidroxietiloxi en promedio por unidad de glucosa anhidrita y una viscosidad de 250 CP, medida en solución acuosa al 2% en peso, 14,5 partes de nonilfenolpoliglicoléter con 20 unidades de óxido de etileno por molécula, 0,8 partes de bencenosulfonato de tetrapropileno, 1 parte de vinilsulfonato de sodio, 0,7 partes de ácido fórmico, 0,015 partes de sulfato de ferroamonio y 1 parte de un sol de paladio al 0,1%.



Después de eliminar el oxígeno del aire, se calienta bajo agitación hasta 45°C y se añade a presión etileno hasta una presión de 35 atmósferas manométricas. A esto se añade a presión además 1 atmósfera manométrica de hidrógeno 640 partes de acetato de vinilo y 40 partes de una solución al 5% de persulfato de amonio son añadidas dosificadamente de manera homogénea en el espacio de 3 horas. Después de un tiempo de reacción ulterior de 2 horas se obtiene una dispersión estable muy viscosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 50%. El copolímero tiene la composición de 33 partes de acetato de vinilo, 17 partes de etileno, y un índice K de 35.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana el 7 de Diciembre de 1.967, bajo el número W 45.298, se acogen 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:

190



5 1.- Procedimiento para la copolimerización de  
monocolefinas con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente  
2 a 4 átomos de carbono, con monómeros susceptibles de ser  
polimerizados por radicales, en dispersión acuosa, utilizan  
do un sistema de catalizador que consiste en percompues-  
tos orgánicos o inorgánicos, en hidrógeno o compuestos que  
desprenden hidrógeno y en metales nobles dispersados co-  
loidalmente del subgrupo VIII del Sistema Periódico, ca-  
racterizado porque los metales nobles dispersados coloi-  
dalmente se utilizan en cantidades de 0,000001 a 0,01% en  
10 peso, preferiblemente de 0,00001 a 0,001 % en peso, refe-  
rido al monómero empleado-, añadiendo iones de los meta-  
les hierro, cobre, níquel, cobalto, cromo, molibdeno, va-  
nadio, o cerio, solos o en mezclas entre ellos, en canti-  
15 dades de 0,01 a 10 átomos-gramo por átomo-gramo de metal  
noble, preferiblemente de 0,1 a 5 átomos-gramo por átomo-  
gramo de metal noble, no pudiendo ascender las proporcio-  
nes en peso de los iones metálicos a más de 0,001 % en  
peso, referido al monómero empleado, y realizándose la  
20 polimerización a una temperatura de -50 a +50°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se emplean iones de hierro y/o de co-  
bre.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
y 2, caracterizado porque la polimerización se lleva a ca-  
bo a una temperatura de -10 a +50°C.

4.- Procedimiento para la copolimerización de  
monocolefinas con 2 a 6 átomos de carbono.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

1 9 DIC 1968

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

19 DIC 1968

Madrid.

P.A.

Alberto de Ezpeleta  
*Alberto de Ezpeleta*

16-12-68

PEG.