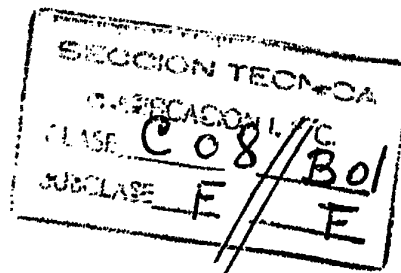


3037

Fw 5760



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOHOLES POLIVINILICOS MODIFICADOS".

Memoria descriptiva

Se sabe emplear alcoholes polivinílicos para la -  
fabricación de polímeros en forma dispersa, haciéndose uso -  
cada vez mayor de este empleo. Para la fabricación de disper  
siones de polímeros adquieren constantemente importancia, -  
junto a los alcoholes polivinílicos, los alcoholes poliviní-



licos modificados. Para la obtención de dispersiones de polí-  
meros se emplean alcoholes polivinílicos modificados apropia-  
dos, por ejemplo, alcoholes polivinílicos parcialmente saponi-  
ficados con contenidos en restos acílicos de, por ejemplo,  
10 10 o 25 %, que, en cuanto a sus parámetros químicos y físi-  
cos, por ejemplo, solubilidad en agua, viscosidad de la solu-  
ción acuosa, se diferencian ampliamente de los correspondien-  
tes alcoholes polivinílicos totalmente saponificados. Como -  
alcoholes polivinílicos modificados apropiados para la fabri-  
15 cación de dispersiones han de mencionarse además aquellos -  
productos en los cuales están incorporados grupos sulfo y/o  
aldehído.

Con estas sustancias, que actúan como emulgentes y  
coloides protectores e impiden una sedimentación de la fase  
20 dispersa, se obtienen emulsiones y dispersiones con excelen-  
te estabilidad y propiedades especialmente valiosas.

La obtención de los alcoholes polivinílicos modifi-  
cados que contienen grupos aldehído, se realiza por lo gene-  
ral por alcoholisis, catalizada por ácido, de ésteres polivi-  
25 nílicos con adición de pequeñas cantidades de aldehídos ali-  
fáticos. Durante la alcoholisis en presencia de aldehídos ali-  
fáticos tiene lugar al propio tiempo una acetilización de al-  
cohol polivinílico. Los contenidos en acetal de los alcoho-  
les polivinílicos modificados se hallan por lo general entre  
30 1 y 10 %.



1969

Este procedimiento, que permite obtener alcoholes polivinílicos modificados con contenidos de acetal de hasta 10 % por alcoholisis catalizada por ácido en presencia de aldehidos alifáticos es, sin embargo, muy costoso desde el punto de vista técnico y adolece de algunos inconvenientes: así, por ejemplo, sólo pueden emplearse soluciones alcohólicas diluidas de ésteres polivinílicos. Además, la alcoholisis catalizada por ácido exige tiempos de reacción muy prolongados, de 15 a 25 horas.

Se ha descubierto ahora que, de manera sorprendente, los alcoholes polivinílicos modificados acuosolubles con contenidos de acetal de hasta 10 % pueden prepararse de modo especialmente ventajoso si, como materiales de partida, se emplean suspensiones concentradas de alcoholes de polivinilo y estos alcoholes de polivinilo son hechos reaccionar en medio ácido con aldehidos alifáticos en fase heterogénea.

Para este fin pueden emplearse alcoholes polivinílicos con, por ejemplo, valores K (según Fikentscher) de 30 a 90 que, de manera sencilla, por ejemplo, por alcoholisis catalizada por un catalizador alcalino, hayan sido obtenidos de ésteres polivinílicos, por ejemplo poli(acetato de vinilo), preparados según un procedimiento de polimerización en suspensión (perlas), en bloque o en disolvente. Los alcoholes polivinílicos a utilizar como materiales de partida pueden ser ésteres polivinílicos totalmente saponificados o aquellos -



60 productos de saponificación acuosolubles de ésteres poliviní-  
licos que contengan hasta 15 %, preferiblemente hasta 12 %,  
de grupos acilo, en especial de grupos acetilo. Con estos al-  
coholes polivinílicos y por adición de disolventes orgánicos  
65 apropiados en los cuales sea insoluble el alcohol poliviníli-  
co, se obtienen suspensiones concentradas que contienen has-  
ta 50 % de alcohol polivinílico, preferentemente de 15 a 25%.  
Como disolventes orgánicos se utilizan, por ejemplo, alcoho-  
los o hidrocarburos alifáticos o aromáticos como metanol, eta-  
70 nol, pentano, hexano, benceno, tolueno, etc. La reacción de -  
los alcoholes polivinílicos se lleva a cabo en fase heterogé-  
nea con aldehidos alifáticos con, en general, hasta 6 átomos  
de carbono, preferiblemente con aldehidos que tengan de 2 a 4  
átomos de carbono. Las cantidades de aldehido empleadas se ha-  
75 llen por lo general entre 1 y 10 %, preferiblemente, sin em-  
bargo, entre 3 y 7 %, referidas a la cantidad de alcohol poli-  
vinílico empleada. Como catalizadores se emplean ácidos enér-  
gicos, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, oleum, ácido  
perclórico, ácidos sulfónicos, que se utilizan en cantidades  
de 3 a 8 %, preferentemente de 4 a 5 %, referidas al alcohol  
polivinílico.

El procedimiento de acuerdo con el invento puede realizarse a temperaturas entre 0 y 80°. Son especialmente favorables las temperaturas de reacción entre 50 y 70°, pues to que en este caso los tiempos de reacción necesarios son -



inferiores a 3 horas. Si la temperatura de la reacción es inferior a 50°, entonces la velocidad de la reacción es menor. En el caso de temperaturas más altas, por ejemplo, por encima de 85°, la mezcla de reacción empieza a tomar un color de amarillo a pardo.

Este procedimiento de preparar alcoholes polivinílicos modificados acuosolubles con contenidos de acetal de hasta 10 %, directamente a partir de alcoholes polivinílicos por reacción con aldehidos en fase heterogénea tiene, frente a los procedimientos hasta ahora empleados de la alcoholisis, catalizada por ácido, de ésteres polivinílicos, las siguientes ventajas importantes:

La reacción se lleva a cabo en suspensiones concentradas, los tiempos de reacción necesarios son cortos y se hallan entre 2 y 3 horas. Puede emplearse cualquier alcohol polivinílico obtenido según uno de los procedimientos conocidos. La reacción heterogénea transcurre con una transformación aproximada del 100 %. A consecuencia de los cortos tiempos de reacción, ésta puede tener lugar continua o discontinuamente. Por consiguiente, este procedimiento es técnicamente muy simple y de realización especialmente económica.

#### Ejemplo 1

Como material de partida sirve un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un contenido de 12 % en restos acetilo y un valor K de 30, preparado por alcoholisis



110 catalizada por un catalizador alcalino de un poli(acetato de vinilo) obtenido por un procedimiento de polimerización en bloque. 100,0 partes en peso de este alcohol polivinílico se ponen en suspensión en 300,0 partes en peso de benceno. Esta suspensión recibe la adición de 20,0 partes en peso de ácido perclórico acuoso al 20 % y de 6,5 partes en peso de acetaldehído y se calienta durante 2,5 horas a 65<sup>o</sup>.

Después de enfriar la mezcla de reacción se separa el producto por filtración, se lava con benceno y se seca.

115 El alcohol polivinílico modificado obtenido tiene un contenido de acetal de 6,3 a 6,5 %.

Ejemplo 2

120 Se emplea un alcohol polivinílico plenamente saponificado con un valor K de 60, obtenido por alcoholisis catalizada por un catalizador alcalino de éster polivinílico obtenido según un procedimiento de polimerización en solución.

125 A partir de 100,0 partes en peso de este alcohol polivinílico y 365 partes en peso de metanol se prepara una suspensión al 15 %. Esta suspensión recibe la adición de 5,25 partes en peso de ácido sulfúrico al 95 % y 4,8 partes en peso de n-butiraldehído y se calienta durante dos horas a 60<sup>o</sup>. Después de la reacción, se separa por filtración el alcohol polivinílico modificado, se lava con metanol y se seca.

130 El alcohol polivinílico obtenido tiene un contenido en acetal de 4,7 a 4,8 %.



Ejemplo 3

135 Se emplea un alcohol polivinílico completamente -  
saponificado con un valor K de 70, obtenido por alcoholisis  
catalizada por un catalizador alcalino de poli(acetato de vi-  
nilo) preparado según un procedimiento de polimerización en  
perlas, a partir de polímero en perlas.

140 100,0 partes en peso de este alcohol polivinílico  
se ponen en suspensión en 555 partes en peso de etanol. A es-  
ta suspensión se añaden 5,2 partes en peso de propionaldehi-  
do y 4,5 partes en peso de ácido bencenosulfónico; a conti-  
nuación se calienta la carga durante 2 horas a 70°.

Después de enfriar se separa por filtración el al-  
cohol polivinílico modificado, se lava con etanol y se seca.

145 El producto obtenido tiene un contenido en acetal  
de 5,0 a 5,2 %.

150 Esta solicitud que corresponde a la depositada en  
Alemania el día 6 de junio de 1968 con el número P 17 70 580.5  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu-  
to sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio  
de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S  
= = = = =

1). Procedimiento para la preparación de alcoholes  
polivinílicos modificados acuosolubles con contenidos en -  
acetal de hasta 10 % por reacción de alcohol polivinílico -



155 con aldehidos en medio ácido, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en fase heterogénea con alcohol polivinílico que está presente en forma suspendida.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOHOLES POLIVINILICOS MODIFICADOS".

160 Esta memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 4 de junio de 1969