

400783

P - 50.038.

0783

Int. Cl.: CO8F

VI-Pat. Abt.

MU-5227

15 MAR 1972



MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad alemana

con domicilio en Prinzregentenstrasse 22, Munich, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES
ACUOSAS ESTABLES DE COPOLIMEROS A BASE DE ESTERES
VINILICOS"

(Clase Internacional CO8f)

12.2.72

400783

15



Dispersiones acuosas de copolímeros a base de ésteres vinílicos y etileno, cuyo contenido de etileno se encuentra por debajo de 50% en peso, tienen un gran interés técnico a causa de sus buenas propiedades para la técnica de aplicación como pegamentos y aglutinantes para pinturas. En una serie de memorias de patente ya se describió la preparación de tales dispersiones por polimerización en emulsión a presiones de etileno hasta de 300 atmósferas manométricas en presencia de compuestos peroxídicos con o sin adición de agentes reductores.

Muchas veces se ha publicado en la bibliografía de patentes que por medio de dosificación de uno sólo o de varios de los componentes de polimerización se pueden mejorar la calidad de las dispersiones y las propiedades mecánicas de los polímeros.

En la memoria de patente británica 1.117.711 se describe el hecho de mantener constante la presión de etileno durante la polimerización. De acuerdo con la DAS 1.127.085 no sólo se añade dosificadamente de modo posterior etileno, sino que durante la polimerización se agrega posteriormente de modo continuo catalizador. Además, la DAS 1.267.429 publica un procedimiento que conduce a copolímeros con resistencia a la rotura acrecentada a igualdad de contenido de etileno. En este caso, además de peróxidos, se utilizan también agentes reductores, disponiéndose de modo

400783

15



previo uno de los dos componentes del catalizador y
añadiéndose dosificadamente el segundo juntamente con el
éster vinílico, de tal modo que permanezca constante en
el recipiente de reacción la proporción de catalizador
5 a monómeros. Sin embargo, de acuerdo con este procedi-
miento resultan polímeros con bajos pesos moleculares
(índices K por debajo de 45) que tienen una pegajosidad
superficial y tienden a fluir en frío.

Una desventaja de todos los procedimientos cono-
10 cidos consiste en que no garantizan ningún transcurso rá-
pido y uniforme de la polimerización, y además de ello no
conducen a copolímeros constituidos de modo homogéneo. Ade-
más son necesarias elevadas concentraciones de catalizador,
con el fin de lograr velocidades de reacción útiles y un
15 elevado grado de transformación. Además de ello, para amor-
tigar los máximos de reacción que aparecen en estos casos
se deben mantener libres reservas de capacidades de refrige-
ración y de compresión. Esto significa que las capacidades
de refrigeración y de compresión de los reactores de poli-
20 merización no pueden ser aprovechadas enteramente. También
es desventajoso el hecho de que el contenido de monómeros
residuales remanentes es relativamente elevado. Además,
las elevadas cantidades de catalizador conducen a una ma-
yor sensibilidad o susceptibilidad al agua de las pelcu-
25 las de polímero y disminuyen el grado de polimerización.

400783



Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas y estables de copolímeros a base de ésteres vinílicos, especialmente acetato de vinilo, y 5 hasta 50% en peso de etileno por polimerización en emulsión en presencia de catalizadores Redox, 5 coloides protectores y/o agentes emulgentes. El procedimiento está caracterizado porque el éster vinílico se dispone previamente en la solución acuosa de agentes auxiliares de dispersión junto con el agente reductor, y el compo- 10 nente peroxídico se añade dosificadamente de tal modo que, al tiempo que se aprovecha la capacidad de refrigeración del recipiente de reacción, se mantiene una temperatura de polimerización constante dentro del margen de 0 a 100°C.

Por medio de la adición dosificada del peróxido 15 en la medida en que ésta se necesita para la formación instantánea de radicales de polímeros, se logra un gobierno exacto de transcurso de la polimerización. En este caso es sorprendente el hecho de que pequeñas modificaciones en las cantidades de adición dosificada tienen efectos inmediatos 20 sobre la velocidad de polimerización. De este modo se pueden aprovechar totalmente las capacidades de refrigeración y de compresión del autoclave utilizado sin que se perjudique la seguridad del funcionamiento. En efecto, si aparece un pequeño aumento de la velocidad de polimerización, lo 25 cual se hace apreciable por un pequeño aumento de la tempe-

400783

15



ratura de polimerización, por una pequeña disminución de la cantidad de peróxido añadida dosificadamente se puede reducir inmediatamente la velocidad de polimerización. En casos de necesidad o de peligro se interrumpe totalmente la adición dosificada, con lo cual la polimerización pasa a detenerse con mucha rapidez, ya que no existe en el autoclave ninguna cantidad en exceso de peróxido. A la inversa, un aumento de la adición dosificada conduce inmediatamente al aumento de la velocidad de polimerización.

La adición dosificada es gobernada por el control de la temperatura de polimerización. En este caso el mejor aprovechamiento de la capacidad de refrigeración del autoclave se logra si la adición dosificada continua se lleva a cabo de tal modo que se puedan mantener constantes la temperatura preestablecida de la mezcla de reacción y la temperatura de salida del agua de refrigeración; es decir la temperatura de salida del agua de refrigeración debe tener el valor que todavía sea justamente suficiente para no dejar subir la temperatura de la mezcla de reacción.

La adición dosificada se puede efectuar de modo automático o por gobierno manual. En ambos casos dispositivos registradores y escritores de temperatura y/o de presión dan información acerca de las condiciones existentes de polimerización y por consiguiente acerca de las medidas de gobierno necesarias.

400783



Por el contrario, si el modo de procedimiento conocido se efectúa con disposición preiva del agente oxidante y adición dosificada del agente reductor, o - tal como se describe en la DAS 1.267.429 - con disposición previa parcial del agente reductor y del agente oxidante en el caso de dispersiones de copolímeros de éster vinílico y etileno, en el transcurso de la reacción se obtienen velocidades de polimerización irregulares y variables, transcurriendo la polimerización de modo discontinuo, lo cual se manifiesta en fuertes oscilaciones de la temperatura de reacción o de la temperatura del agua de refrigeración. Por lo tanto, de acuerdo con los procedimientos conocidos, no es posible una utilización total de las capacidades de refrigeración y de presión del reactor. Además de ello, al final de la polimerización todavía están presentes algunos tantos por cien de éster vinílico monómero.

De modo sorprendente se ha mostrado que mediante el procedimiento de acuerdo con el invento, de exacto control de la polimerización, no sólo se pueden acortar los tiempos de polimerización y disminuir el consumo de peróxido, sino que también se preparan dispersiones estables y exentas de producto coagulado con un polímero que está constituido de modo muy homogéneo, tiene elevado peso molecular y posee propiedades mecánicas mejoradas, especialmente también en comparación con polímeros que habían sido preparados

400783



de acuerdo con el procedimiento de la DAS 1.267.429,
los cuales ya tienen buenas resistencias a la rotura.

Además, las dispersiones preparadas de acuerdo
con el invento contienen sólo pequeñas cantidades de mo-
5 nómicos residuales, de modo que los productos brutos pue-
den ser aprovechados casi totalmente y además de ello sólo
se deben eliminar pequeñas cantidades de monómeros residua-
les.

Como recipientes de reacción se utilizan autoclaves
10 susceptibles de ser refrigerados con agua y provistos con
dispositivos para la adición dosificada, los cuales fre-
cuentemente están equipados con órganos agitadores y placas
o chapas deflectoras.

La polimerización se realiza disponiendo previamen-
15 te soluciones acuosas de agente emulgente y de coloide pro-
tector, el agente reductor, eventualmente sales de meta-
les pesados y ésteres vinílicos, y calentándolos bajo agi-
tación hasta la temperatura de polimerización. Después de
la adición del etileno se comienza a efectuar la adición
20 dosificada del peróxido. En este caso se muestra que al co-
mienzo hay un fuerte consumo. La adición se aumenta hasta
tanto que se alcanza la capacidad de refrigeración del au-
toclave y por consiguiente ya no es admisible una acelera-
ción de la polimerización. Esto se hace manifiesto por un
25 aumento de la temperatura de polimerización por encima del

400783



valor deseado. Las cantidades necesarias de peróxido pueden ser divididas en tres fases, que se extienden a lo largo del tiempo de polimerización. Al comienzo se produce en corto plazo un consumo de peróxido fuerte pero decreciente. En la segunda fase se emplean a lo largo de espacios de tiempo largos pequeñas cantidades de per-com-
5 puesto, pero en ella se polimeriza la mayor parte de los monómeros. Hacia el final de la polimerización aparece nuevamente un fuerte aumento de la adición hasta la total
10 polimerización. En algunos casos se polimeriza posteriormente durante corto tiempo después de terminada la adición dosificada. La adición dosificada se efectúa la mayor parte de las veces en forma de solución diluidas del peróxido.

15 La polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas entre 0 y 100°C, preferiblemente de 10 a 60°C. La presión del etileno se encuentra entre 3 y 150 atmósferas manométricas, preferiblemente entre 5 y 100 atmósferas manométricas. El etileno puede ser añadido al comienzo de una
20 sola vez o manteniendo la presión hasta que reaccione un determinado porcentaje del éster vinílico y puede ser añadido a elección también después de haber reaccionado totalmente el éster vinílico. También es posible una polimerización adyacente sin etileno o una polimerización con presiones de etileno variables.
25

12.2.72

400783

15



Como ésteres vinílicos son apropiados los de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificados con hasta 18 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo, tales como por ejemplo propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, éster vinílico de ácido isononanoico, versatato de vinilo. También se pueden emplear mezclas de ésteres vinílicos entre sí o de ésteres vinílicos con otros monómeros, tales como por ejemplo halogenuros de vinilo, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos alfa,beta-olefínicamente insaturados y sus amidas de ácido, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido acrílico, metacrilamida, monoamida de ácido maleico, amida de ácido crotonico, N-metilolacrilamida; monoésteres y eventualmente diésteres de los ácidos citados con alcoholes de hasta 16 átomos de carbono, tales como por ejemplo éster metílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, éster monobutílico de ácido maleico, éster dibutílico de ácido maleico, éster di-2-etilhexílico de ácido fumárico, acrilato de hidroxipropilo; compuestos N-vinílicos de cadena abierta y cíclicos, por ejemplo N-vinilcarbazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilmetilacetamida; alcoholes insaturados tales como por ejemplo alcohol alílico, 2-metil-

400783



buten-3-ol-2 así como sulfonato vinílico. Los otros comonómeros citados pueden reemplazar por sí solos o en mezclas entre sí hasta 40% en peso del éster vinílico. Los ésteres vinílicos son dispuestos previamente, y los comonómeros pueden ser dispuestos previamente o añadidos dosificadamente.

Como agente auxiliar de dispersión se pueden emplear todos los emulgentes o coloides protectores utilizados usualmente en la polimerización en emulsión. En estos casos se pueden utilizar coloides protectores sólo, emulgentes sólo o también mezclas de emulgentes con coloides protectores. Como ejemplos de coloides protectores se pueden citar poli(alcohol vinílico), poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados, derivados de celulosa solubles en agua, por ejemplo hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa; éteres de almidón solubles en agua; poli(ácido acrílico) o copolímeros solubles en agua de poli(ácido acrílico) con acrilamida y/o ésteres alcohólicos; compuestos poli-N-vinílicos de amidas de ácidos carboxílicos de cadena abierta o cíclica.

En cuanto a emulgentes se pueden emplear agentes humectantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Emulgentes aniónicos apropiados son alcohilsulfatos, monosulfatos de alcoholes divalentes con más de 10 átomos de carbono, alcohilsulfonatos, alcohilarilsulfonatos, alcohildisulfonatos

12.10.72

400783



y alcoholaril-disulfonatos tales como por ejemplo tetra-
propilenbencenosulfonatos, sulfatos y fosfatos de alco-
hilpolietoxialcanoles y alcoholarilpolietoxialcanoles ta-
les como ésteres de ácido sulfosuccínico con 9 a 20 átomos
5 de carbono en cada radical alcoholo. Emulgentes catiónicos
apropiados son por ejemplo sales de alcoholamonio, alco-
hilfosfonio y alcoholisulfonio.

Las concentraciones de los agentes reductores uti-
lizados para la polimerización se encuentran entre 0,01 y
10 0,5% en peso, referido al polímero, las concentraciones de
las sales de metal pesado se encuentran por debajo de 0,001%
en peso, referido al polímero, y las concentraciones de los
percompuestos se encuentran entre 0,005 y 0,5% en peso, re-
ferido al polímero. En este caso, preferiblemente, la can-
15 tidad de agente reductor, referida a la cantidad necesaria
en total de agente oxidante, es al menos de un equivalente
de reducción por un equivalente de oxidación.

El valor del pH puede ser regulado por medio de
adición de sustancias tampón, por ejemplo acetatos de metal
20 alcalino, carbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal
alcalino; de lejías, por ejemplo lejía de sosa, hidróxido
de amonio; o de ácidos, por ejemplo ácido clorhídrico, áci-
do acético, ácido fórmico. Preferiblemente se efectúa la
polimerización con un valor de pH entre 3 y 6. Se pueden
25 utilizar conjuntamente los reguladores conocidos para el



400783

ajuste del peso molecular, tales como aldehidos, hidrocarburos clorados o mercaptanos.

Con el nuevo procedimiento se pueden preparar dispersiones de copolímeros de etileno-éster vinílico de elevado porcentaje de concentración hasta con un contenido de 70% de sustancias sólidas. Las dispersiones preparadas de acuerdo con el invento forman películas flexibles con una resistencia a la rotura mejorada - referido al contenido de etileno - y una resistencia a la deformación plástica muy elevada bajo carga estática. Poseen un peso molecular elevado. Los índices K, medidos en acetona de acuerdo con Fikentscher (Cellulosechemie Volumen 13, página 58, 1932), se encuentran por encima de 70.

Las dispersiones son excelentemente apropiadas para pegamentos, como aglutinantes para pinturas y como enlucidos sobre mampostería y madera, como aglutinantes para géneros fibrosos (velos textiles, fibras celulósicas, fibras de cuero), y además para la preparación de materiales de revestimiento, por ejemplo sobre papel, cuero, madera, masas de absorción del ruido, masas de emplastecido, así como en calidad de aditivos a sustancias de fraguado hidráulico tales como cemento y como agentes de mejora del suelo.

EJEMPLO 1

A un autoclave de 270 litros provisto de mecanismo

400783

18 A



de agitación con posibilidades de adición dosificada y de toma de muestras así como con dispositivos de calentamiento y de refrigeración, se añade una solución de 6 kg de poli(acetato de vinilo) (con una viscosidad de 20 cps para la solución acuosa al 4% y con un índice de saponificación de 100) en 100 litros de agua y 0,24 kg de sulfito de sodio. Después de barrer con nitrógeno se añaden bajo agitación 100 kg de acetato de vinilo, la temperatura se aumenta a 50°C y se añade etileno a presión hasta llegar a una presión de 45 atmósferas manométricas. La polimerización es gobernada por adición variable y continua de una solución de 90 g de hidroperóxido de ter-butilo en una mezcla de 6 kg de metanol y 6 kg de agua a 50°C y con aprovechamiento de la capacidad de refrigeración del reactor. Las cantidades de adición necesarias para ello, correspondientes al consumo instantáneo, varían en este caso considerablemente. Así, para la primera hora se necesita una cantidad de adición de 45 g de hidroperóxido de ter-butilo, y en la segunda y tercera horas se necesitan 20 g. Las cantidades exactas de adición de hidroperóxido de ter-butilo, en g, y el simultáneo aprovechamiento de la capacidad de refrigeración, en %, durante el tiempo de polimerización, en h, se pueden observar en la figura 1. La polimerización responde inmediatamente a un aumento o a una disminución de la introducción de peróxido. Se evita

400783



5 durante la polimerización un aumento de la presión. Después de aproximadamente 2,5 horas la dispersión ha alcanzado un contenido de sustancia sólida de 45%. La reacción comienza entonces a disminuir y se aumenta la adición dosificada del peróxido de manera que se añaden en el espacio de una hora 25 g más del peróxido. Después de una hora de polimerización ulterior se enfría, y el etileno en exceso se elimina por expansión y barrido con nitrógeno.

10 Se obtiene una dispersión estable con un contenido de monómeros residuales de 0,3%. El contenido en etileno del polímero es de 15% y el índice K es de 100. La resistencia a la rotura del polímero es de 60 kp/cm², y su alargamiento en la rotura es de 700%.

15 EJEMPLO 2 (Comparativo)

20 Se procede igual que en el Ejemplo 1, pero la solución de hidropéroxido de ter-butilo es añadida dosificadamente con una velocidad constante de 30 g de peróxido por hora. Después de una lenta polimerización inicial la reacción se establece de modo tan vigoroso que ya no es suficiente la capacidad de refrigeración del reactor y aumentan temporalmente con intensidad la presión y la temperatura del medio de reacción. Después de tres horas de tiempo de polimerización el contenido de sustancias sólidas es sólo de 30%. Sólo mediante adición de 40 g más de peróxido en el transcurso de 3 horas se puede llevar a término la polime-

25

400783

15



rización. La dispersión tiene un elevado contenido de monómeros residuales, de 2%, y el índice K del polímero es de 67.

5 EJEMPLO 2a

Se procede igual que en el Ejemplo 2, pero se añaden dosificadamente de modo constante 15 g por hora de hidroperóxido de ter-butilo. Después de una polimerización, que primero es lenta y que se inicia de modo irregular, también en este caso aparecen fases de reacción vigorosa con aumentos de la presión. El contenido remanente de monómero residual, a pesar de haber transcurrido 5 horas de tiempo de adición dosificada y 2 horas de polimerización ulterior, es mayor que en el modo de procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 1. La capacidad de refrigeración del autoclave no pudo ser aprovechada totalmente en la mayor parte de los casos.

EJEMPLO 3

20 Se procede igual que en el Ejemplo 1, pero la presión de etileno es ajustada a 40 atmósferas manométricas y se mantiene constante hasta el final de la polimerización. Se obtiene una dispersión estable con un contenido de etileno de 21% y un índice K de 97. La resistencia de la película a la rotura es de 30 kp/cm² y el alargamiento en la

400783



rotura es de 1000%.

EJEMPLO 4

5 Se procede igual que en el Ejemplo 1, pero se
ajusta la presión de etileno a 20 atmósferas manométricas y se la mantiene constante en este valor, hasta que
se ha polimerizado el 70% del acetato de vinilo. Se obtiene una dispersión estable con un contenido de etileno
de 10% y un índice K de 115. La resistencia de la película
10 la a la rotura es de 108 kp/cm² y el alargamiento en la rotura es de 550%.

EJEMPLO 5

15 Se procede igual que en Ejemplo 1, pero se incorpora al comienzo de la polimerización una presión de etileno de 10 atmósferas manométricas y en el transcurso de la polimerización ya no se añade nada más de etileno de nueva aportación. Se obtiene una dispersión estable con un contenido de etileno de 5% y un índice K de 120. La
20 resistencia de la película a la rotura es de 150 kp/cm², y el alargamiento en la rotura es de 300%.

EJEMPLO 6 (comparativo)

25 Se procede igual que en el Ejemplo 1, pero en lugar del sulfito de sodio se añaden a la carga previa 90 g

400783

15



de hidropéroxido de terbutilo y 0,24 kg de sulfito de sodio (durante 3 horas a razón de 0,08 kg) - disueltos en 10 kg de agua - de modo dosificado durante la polimerización. Después del comienzo de la adición dosificada de la solución de sulfito, la polimerización se inicia de modo rápido y vigoroso, transcurre de modo irregular y finalmente sólo puede ser mantenida en desarrollo por varias adiciones posteriores adicionales del agente oxidante y del agente reductor (duración de la polimerización 7 horas, después de 3 horas un contenido de sustancias sólidas de 29%). Queda un contenido de monómeros residuales de 4%. No es posible una adición dosificada del agente reductor a medida del consumo correspondiente ni por consiguiente un gobierno de la velocidad de polimerización junto al límite de la capacidad de refrigeración por causa de la reacción irregular. La velocidad de reacción no responde con rapidez al aumento o a la disminución del agente reductor añadido dosificadamente y por consiguiente varía paralelamente sólo de modo parcial.

20

EJEMPLO 7

En un autoclave, tal como el que se describe en el Ejemplo 1, se dispone previamente en 100 litros de agua una solución de 6 kg de poli(alcohol vínfilico) con un índice de saponificación de 140 y se le libera de oxígeno del aire.

25

400783

18 AB



Se añaden 100 kg de acetato de vinilo, 0,2 litros de un sol de paladio al 0,1 % y se calienta a 40°C bajo agitación. Luego se añaden a presión 33 atmósferas manométricas de etileno y 2 atmósferas manométricas de hidrógeno.

5 La polimerización es gobernada por la adición dosificada, ajustada a la cantidad del consumo instantáneo, de una solución de 80 g de persulfato de potasio en 20 litros de agua. Las cantidades variables de adición dosificada necesarias para ello, de persulfato de potasio, en g, se pueden

10 ver en la figura 2 juntamente con el aprovechamiento de la capacidad, en %, de refrigeración del reactor durante el tiempo de polimerización, en h. La polimerización se realiza de modo seguro con una temperatura de polimerización constante de 40°C y aprovechándose al mismo tiempo enteramente

15 la capacidad de refrigeración y sin aumento de la presión. La cantidad de adición de persulfato de potasio, correspondiente al consumo instantáneo, puede ser acomodada al aumento y a la disminución de la adición dosificada de persulfato por la inmediata reacción de la potencia de

20 refrigeración. En el transcurso de la primera media hora se añaden dosificadamente 15 g, en las 2 1/2 horas posteriores sólo se añaden 21 g, y en la última hora se añaden 54 g (véase figura 2). Después de una hora más de polimerización ulterior se elimina el etileno restante por expansión y barrido con nitrógeno. Se obtiene una dispersión estable

25 con un contenido de etileno de 15% y un índice K de 124. La

400783

18



resistencia de la película a la rotura es de 70 kp/cm^2
y el alargamiento es de 700%.

EJEMPLO 8

5 En un autoclave, tal como se describe en el Ejem-
plo 1, se dispone previamente una solución de 4,0 kg de
nonilfenolpoli(óxido de etileno) con 20 unidades de óxido
de etileno por molécula, 0,5 kg de alcohilsulfonato de so-
dio con 14 a 16 átomos de carbono, 1,5 kg de ácido acríli-
10 co, 1,0 kg de acrilamida, 1 g de sulfato ferroso y 0,25 kg
de sulfito de sodio en 110 litros de agua. La solución es
liberada de oxígeno por barrido con nitrógeno y es calen-
tada a 50°C . Luego se añaden 100 kg de acetato de vinilo y
se incorpora una presión de etileno de 54 atmósferas mano-
15 métricas. La polimerización es gobernada por adición dosifi-
cada variable y continua de una solución de 100 g de hidro-
peróxido de ter-butilo en una solución de 6 kg de metanol
y 6 kg de agua, de modo correspondiente al consumo instan-
táneo de peróxido. Después de 4,5 horas se alcanza un con-
20 tenido de sustancias sólidas de 44%. Se hace terminar la
introducción de etileno. La solución de peróxido restante
es añadida en proporciones cuantitativas crecientes en el
transcurso de 2 horas y se polimeriza ulteriormente duran-
te dos horas más. Después de la expansión se elimina por
25 medio de ligero vacío el resto del etileno. Se obtiene una

400783¹⁵ MAR 1972



dispersión estable con un contenido de etileno de 28% y un índice K de 88. La película tiene una resistencia a la rotura de 8 kg/cm^2 con un alargamiento a la rotura de 1400%.

5

EJEMPLO 9

En un autoclave, tal como el que se describe en el Ejemplo 1, se dispone previamente una solución de 0,4 kg de hidroxietilcelulosa con una viscosidad de 100 cps para la solución acuosa al 2%, 1,2 kg de polivinilpirrolidona de índice K 90, 3,0 kg de nonilfenolpoli(óxido de etileno) con 15 unidades de óxido de etileno por molécula y 0,2 kg de dodecilsulfonato de sodio en 100 kg de agua, y se la libera de oxígeno del aire. Luego se añaden 60 kg de acetato de vinilo, 20 kg de cloruro de vinilo y 0,2 kg de un sol acuoso de paladio al 0,1%. Después del calentamiento a 45°C se añade a presión etileno hasta una presión de 45 atmósferas manométricas y adicionalmente 2 atmósferas manométricas de hidrógeno. La polimerización es gobernada de modo correspondiente al consumo instantáneo de peróxido por adición dosificada de una solución de 100 g de persulfato de potasio en 20 litros de agua. Con el comienzo de la polimerización se añaden dosificadamente 20 kg más de cloruro de vinilo distribuidos a lo largo de 2 horas. Después se mantiene la temperatura durante 4 horas

14.2.72

- 20 -

400783



más a 50°C, se expande hasta la presión normal y se eliminan los monómeros restantes por barrido con nitrógeno. Se obtiene una dispersión estable con un contenido de sustancias sólidas de 51% y un contenido de etileno de 16%. El polímero tiene un índice K de 78, una resistencia a la rotura de 180 kp/cm² y un alargamiento de 600%.

EJEMPLO 10

Análogo al Ejemplo 20 de la DAS 1.267.429, pero se prepara de acuerdo con el procedimiento del invento:

En un autoclave, tal como el descrito en el Ejemplo 1, se disuelven en 85 kg de agua, 2,6 kg de un alcoholfenolpoli(óxido de etileno) con 20 unidades de óxido de etileno, 0,85 kg de sal sódica de un alcano sulfonado con 14 átomos de carbono, 0,55 kg de acrilamida y 0,21 kg de hidroxietilcelulosa con una viscosidad de 400 cps (para la solución acuosa al 2%) y luego se añaden 0,15 kg de formaldehidosulfoxilato sódico y 85 kg de acetato de vinilo. Después de barrer a fondo con nitrógeno se calienta a 50°C y se añade a presión etileno hasta una presión de 20 atmósferas manométricas. Por adición, acomodada siempre al consumo instantáneo de peróxido pero continua, de una solución de 60 g de hidroperóxido de ter-butilo en una mezcla de 5 litros de agua y 5 litros de metanol, hasta el aprovechamiento de la plena potencia de refrigeración, se lleva a

400783



cabo la polimerización. Después de 2,5 horas está casi terminada la polimerización, se hace cesar la introducción de etileno y se añade en el transcurso de 2 horas el resto de la solución de hidroperóxido de ter-butilo. A continuación,
5 por expansión y puesta bajo vacío, se elimina el etileno en exceso. Se obtiene una dispersión acuosa estable con un contenido de etileno de 10,5% y un índice K de 98. La película tiene una resistencia a la rotura de 88 kp/cm².

En el modo de procedimiento indicado en la DAS
10 1.267.429, a diferencia de ello, no se puede gobernar una polimerización con disposición previa de todo el éster vinílico monómero. En el caso de utilización de la carga previa parcial del éster vinílico que se indica en la DAS
1.267.429 y adición dosificada del resto, en que en cada ca-
15 so el catalizador es añadido dosificadamente con exactitud en porciones al éster vinílico, se obtiene en una polimerización irregular una dispersión con un contenido de etileno de 11,6%, cuyo polímero posee un índice K de sólo 38 y una resistencia a la rotura de sólo 23 kp/cm².

20 A causa del bajo índice K es pequeña la capacidad de soportar carga estática y se presenta una elevada pegajosidad superficial.

En la fig. 3 se comparan en función del contenido de etileno, en %, las resistencias a la rotura, en Kg/cm² esencialmente mayores, de la película de polímero, logradas con el pro-
25

400783¹⁵



cedimiento de acuerdo con el invento, con las que se obtie-
nen de acuerdo con el procedimiento de la DAS 1.267.429.
Los resultados de acuerdo con la DAS 1.267.429 se represen-
taron por medio de la curva 1; y las resistencias a la ro-
tura logradas de acuerdo con el invento se deducen de la
5 curva 2.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en la República Federal Alemana el 17 de Marzo de
1971, bajo el N.º. P. 21 12 769.5, se acoge a los beneficios
10 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
15 te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Procedimiento para la preparación de disper-
siones acuosas estables de copolímeros a base de ésteres
vinílicos, especialmente acetato de vinilo, y 5 hasta 50%
20 en peso de etileno por polimerización en emulsión en pre-

14.2.72

- 23 -



400783



sencia de catalizadores Redox, coloides protectores y/o emulgentes, caracterizado porque el éster vínlico juntamente con el agente reductor son dispuestos previamente en la solución acuosa de agentes auxiliares de dispersión y el componente peroxídico se añade dosificadamente de tal modo que, con aprovechamiento de la capacidad de refrigeración del recipiente de reacción, se mantiene una temperatura constante de polimerización entre 0 y 100°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición dosificada continua del peróxido se lleva a cabo de tal modo que se mantienen constantes la temperatura preestablecida de la mezcla de reacción y la temperatura de salida del agua de refrigeración.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de agente reductor es al menos de un equivalente de reducción por un equivalente de oxidación.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las presiones de etileno se encuentran entre 3 y 150 atmósferas manométricas, preferiblemente entre 5 y 100 atmósferas manométricas.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a la carga de polimerización se añaden iones de metal pesado en cantidades hasta de 0,001% en peso, referidas al polímero.

14.2.72

- 24 -



400783



6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque hasta 40% en peso del éster vinílico se reemplazan por otros comonomeros olefinicamente insaturados copolimerizables.

5 7.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas estables de copolímeros a base de ésteres vinílicos.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

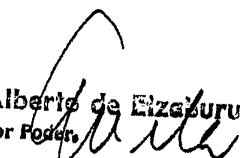
Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 MAR 1972

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaguru
Por Poder.



14.2.72

BPD/.



400783



8 AB

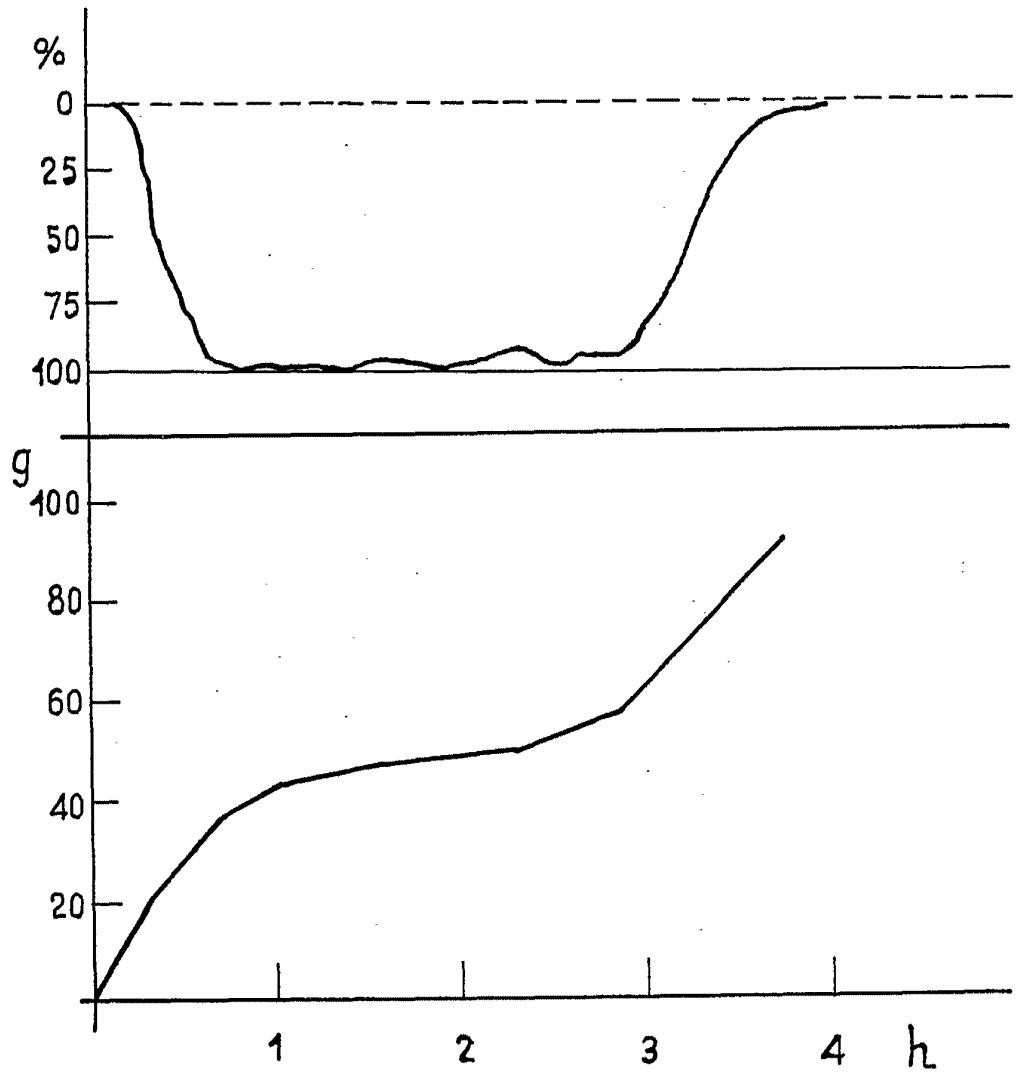


Fig: 1

Alberto de ~~Miraburo~~
Per Poder.

400783

-84

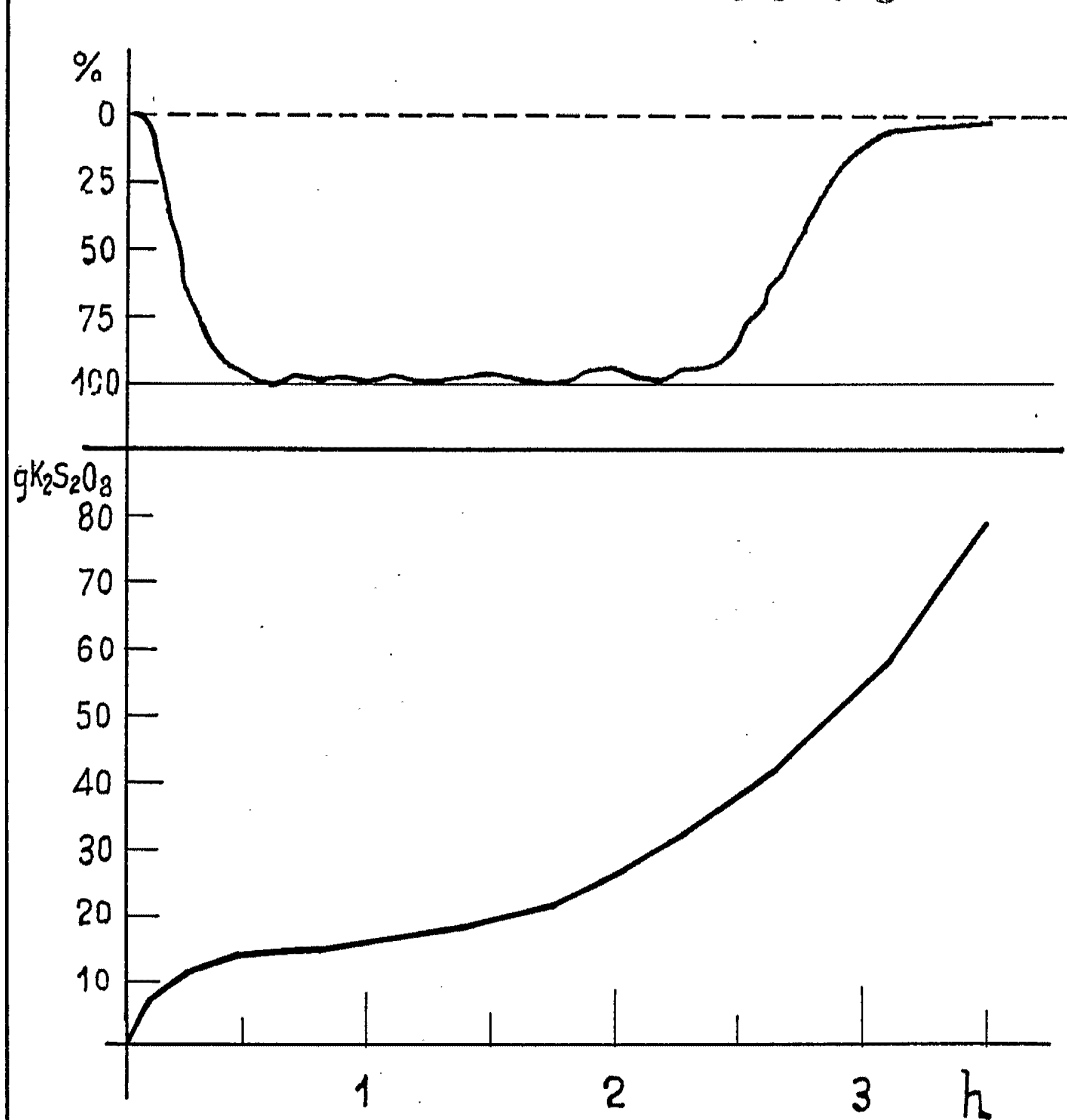


Fig: 2

Alberto de ...
Per ...

400783

8 APR

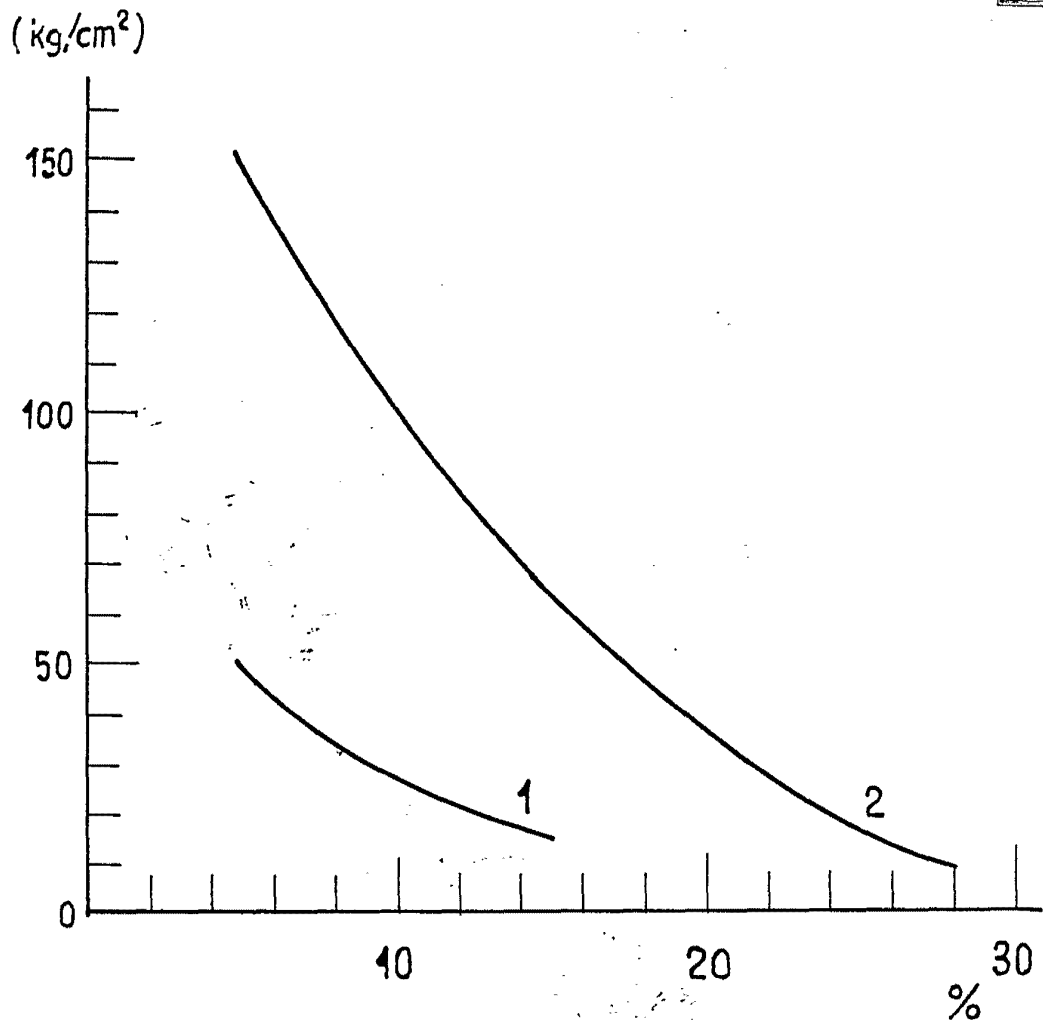


Fig:3

Alberto de Echeburu
Per todos