



413813

PATENTE DE INVENCION  
O.Z.29 126.

F.C-28-4-75

Int. Cl.: C08F

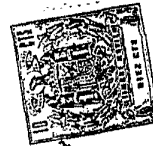
*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE  
POLIMEROS DE N-VINILPIRROLIDONA.-

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,  
República Federal Alemana.-

La N-vinilpirrolidona, se puede polimerizar,  
como es sabido, en medio acuoso en presencia de cataliza-  
dores de polimerización formadores de radicales, por sí  
sola o en mezcla con otros monómeros olefinicamente insa-  
5. turado. De este modo, se obtienen homo- o copolímeros cu-



5. yos pesos moleculares dependen en gran escala de la clase de catalizador de polimerización empleado. Si se emplean, por ejemplo, hidroperóxidos como catalizadores de polimerización, se obtienen polímeros con un peso molecular relativamente bajo. Por el contrario se obtienen polímeros de alto peso molecular si se emplean catalizadores de polimerización insolubles en agua, tales como especialmente nitrilos de ácidos azobiscarboxílicos o amidas de ácidos azobiscarboxílicos, por ejemplo, de ácido azobisibutironitrilo.
10. Tales catalizadores de polimerización insolubles en agua se disuelven, en caso dado, en N-vinilpirrolidona monómera y la solución se diluye con agua a la concentración deseada con lo que el catalizador de polimerización se precipita de la solución en forma finamente particulada. Tales preparados de polimerización se pueden gobernar industrialmente solo en forma satisfactoria cuando una parte de la mezcla de monómeros, catalizador de polimerización y agua se alimenta a la mezcla de polimerización durante la polimerización. De esta manera se logra mantener la temperatura de polimerización hasta cierto punto constante. Además, se sustituye así el catalizador de polimerización que se consume constantemente.
15. Polimerizando de esta manera se obtienen, sin embargo, polímeros con una distribución relativamente ancha del peso molecular y en la práctica es difícilmente posible obtener soluciones de polímeros con propiedades igualadas, por ejemplo, con viscosidad constante.
20. Se ha descubierto ahora que se pueden obtener ventajosamente soluciones de polímeros de N-vinilpirrolidona por polimerización de N-vinilpirrolidona, en caso dado, con
- 25.
- 30.

413813

- 3 -



5. cantidades subordinadas de otros monómeros mono-olefínicamente insaturados, en medio acuoso, en presencia de catalizadores de polimerización formadores de radicales, si los catalizadores de polimerización se agregan a una solución acuosa de los monómeros, en forma de una suspensión finamente particulada de catalizadores de polimerización, formadores de radicales, insolubles en agua, en una disolución acuosa de los polímeros de N-vinilpirrolidona, en varias porciones o bien en forma continua. En el nuevo procedimiento, se pueden emplear como comonómeros, en cantidades subordinadas, ante todo monómeros mono-olefínicamente insaturados, solubles en agua, tales como ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -mono-olefínicamente insaturados, en la mayoría de los casos conteniendo 3 a 5 átomos de carbono, y/c sus amidas. Como comonómeros hidrosolubles tienen preferencia el ácido acrílico, la acrilamida y la metacrilamida. La cantidad de comonómeros hidrosolubles de la clase mencionada puede ascender hasta un 50, es decir un 0 a 50, frecuentemente un 0 a 30, preferentemente hasta un 20 %, es decir, un 0 a 20 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros. La proporción de N-vinilpirrolidona asciende por lo tanto a un 50 - 100, frecuentemente 70 - 100, preferentemente 80 - 100 % en peso. Como comonómeros entran también en consideración los monómeros mono-olefínicamente insaturados de difícil solución en agua, tales como acrilonitrilo y los ésteres de ácidos carboxílicos mono-olefínicamente insaturados conteniendo 3 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de metilo y acetato de vinilo, en cantidades hasta un 30, es decir 0 - 30, preferentemente hasta 15, es decir 0 - 15 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros. De espe-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. cial interés es la homopolimerización de la N-vinilpirrolidona. La concentración de los monómeros en la solución acuosa de los monómeros asciende al comenzar la polimerización, por lo general, a un 5 y un 30, preferentemente a un 1 y 25 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros y agua (sin suspensiones de catalizador).

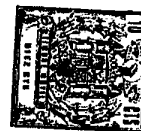
10. Como catalizadores de polimerización formadores de radicales, insolubles en agua, entran ante todo en consideración los nitrilos de ácidos azobiscarboxílicos y/o las amidas de ácidos azobiscarboxílicos, tales como el azobisbutironitrilo y la azobisbutiramida, además, los peróxidos hidróinsolubles, tales como peróxido de dicumilo y peroctoato de terc.-butilo. Tales nitrilos y amidas de ácidos azobiscarboxílicos adecuados se describen, por ejemplo, en la patente USA 2.471.959. Para la obtención de la suspensión finamente particulada de tales catalizadores de polimerización, se preparan los catalizadores, que por lo general se presentan en forma cristalina, en una solución acuosa de polímeros de N-vinilpirrolidona, por ejemplo, por molturación de una suspensión de los catalizadores en las soluciones acuosas de polímero. Aquí se emplean, por lo general, un 0,5 a 50, preferentemente un 10 a 30 % en peso de los catalizadores de polimerización insolubles en agua, referido a la cantidad de la suspensión total. Las soluciones de polímero acuosas empleadas para la obtención de las suspensiones del catalizador contienen por lo general un 0,5 a 30, preferentemente un 5 a 15 % en peso, referido a la solución de polímero libre de catalizador, de polímeros de vinilpirrolidona. El polímero de vinilpirrolidona tiene preferentemente la misma composición que el polímero de vinilpirroli-

15.

20.

25.

30.



5. dona a obtener bajo el empleo de la suspensión de catalizador. Su valor K, medido en solución acuosa, se encuentra por lo general entre 60 y 150, preferentemente entre 80 y 120, determinado según Fikentscher, "Cellulose Chemie" 13 (1972) página 58 y siguientes. La cantidad total de los catalizadores de polimerización empleados en forma de una suspensión se encuentran en el margen usual, por lo general entre un 0,01 y 3, especialmente entre un 0,02 y 1 % en peso, referido a los monómeros.
10. En el nuevo procedimiento, se polimeriza por lo general a temperaturas de 60 a 150, preferentemente de 60 a 120°C. Es especialmente ventajoso calentar la solución de los monómeros en el medio acuoso a la temperatura de polimerización, es decir, a la temperatura en la zona de 60 a
15. 150°C, y solo entonces dosificar la suspensión de catalizador. La suspensión de catalizador se agrega en el procedimiento en varias porciones o de forma continua. Aquí se selecciona la cantidad del catalizador, por lo general, de manera que se mantenga constante la temperatura de polimerización. Esto se logra preferentemente agregando, al comenzar la polimerización, un 1 a 30, especialmente un 5 a
20. 20 % en peso, referido a la cantidad total del catalizador empleado, de catalizador de polimerización y dosificando la cantidad restante del polimerizador, por ejemplo otras
25. 1 a 10, en la mayoría de los casos 2 a 5 partes iguales o diferentes entre sí o bien en forma continua durante la polimerización.
30. Según el nuevo procedimiento se obtienen soluciones acuosas de polímeros de N-vinilpirrolidona con cantidades igualadas. En comparación con los procedimientos conoci-



- dos para la polimerización de N-vinilpirrolidona en medio acuoso, el nuevo procedimiento muestra las ventajas de una mejor reproducibilidad de los resultados. Además, los polímeros de N-vinilpirrolidona obtenidos se caracterizan por una distribución del peso molecular relativamente estrecha y, sin dificultades, es posible regular el peso molecular de los polímeros mediante selección de la temperatura de polimerización y exacto mantenimiento de la misma en una forma bien reproducible. Otra ventaja ulterior del procedimiento, es que la polimerización se puede realizar en forma de la llamada reacción en un solo recipiente, pudiéndose suprimir, por ejemplo, los depósitos de almacenamiento para las soluciones de monómeros. Finalmente, según el nuevo procedimiento, se puede abreviar la duración de la polimerización total, mediante adición de suspensiones de catalizador hacia el final de la polimerización.

Las partes y los porcentos indicados en los ejemplos siguientes se indican en peso.

Ejemplo 1

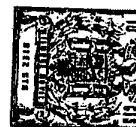
20. (a) Suspensión de catalizador:

En un recipiente dotado de agitador, con refrigeración por agua, se introducen 10 partes de una solución acuosa al 10 % de un copolímero de 87,5 partes de N-vinilpirrolidona y 12,5 partes de metacrilato de metilo con un valor K de 86,8 y se agregan 4 partes de azobisisobutironitrilo. La mezcla se homogeniza bajo enfriamiento con un agitador rápido con cuchillas golpeadoras a 1.000 rpm durante 30 minutos. Se obtiene una suspensión de catalizador finamente particulada.

30. (b) En una caldera provista de agitador, se introducen 6.400

413813

- 7 -



5. partes de agua, 1.400 partes de N-vinilpirrolidona, 200 partes de metacrilato de metilo y 0,4 partes de amoniaco acuoso al 25 %. Se calienta a 80°C y entonces, en el plazo de 5 minutos, se agregan 1,6 partes de la suspensión del catalizador. Se inicia la polimerización que termina después de media hora. Después de otra media hora, se agregan otras 1,6 partes de suspensión de catalizador. Después de otras 2 horas, se vuelve a agregar 12,8 partes de suspensión de catalizador.
10. Después de un total de 6 horas, ha terminado la polimerización. Se obtiene una solución de copolímero cuyo contenido en monómeros residuales es inferior a un 0,1 %, referido a la cantidad de los monómeros empleados. Durante la polimerización, la temperatura de la mezcla de polimerización oscila como máximo en 2°C de los 80°C. La solución de copolímero al 20% obtenida tiene, a 20°C, una viscosidad de 90 a 100 Poises. El valor K del copolímero asciende a 86,8.
- 15.

Ejemplo 2

(a) Suspensión de catalizador:

20. En un recipiente dotado de agitador, con refrigeración por agua, se introducen 12 partes de una solución acuosa al 5 % de un copolímero de 95 partes de N-vinilpirrolidona y 5 partes de ácido acrílico, así como 3 partes de azobisisobutironitrilo. Se agita durante 30 minutos con un agitador rápido de cuchillas golpeadoras a 1.000 rpm bajo enfriamiento.
- 25.

- (b) En una caldera de presión, se disuelven, en 6.400 partes de agua, 1.520 partes de N-vinilpirrolidona, 80 partes de ácido acrílico y 90 partes de lejía sódica acuosa al 50 %. Se calienta a 100°C y después de alcanzarse esta temperatura se dosifican, en forma continua, 0,4 partes de suspen-
- 30.



5. sión de catalizador por hora. La temperatura de polimerización se mantiene en 100°C. Después de 4 horas ha terminado la polimerización. Se obtiene una solución acuosa al 20 % de un copolímero con un valor K de 208, cuya viscosidad asciende a 100 - 110 Poises y su contenido en monómeros residuales es inferior a un 35 %.

Ejemplo 3

10. (a) En un recipiente dotado de agitador, con refrigeración por agua, se introducen 30 partes de una solución acuosa al 5 % de un copolímero de 25 partes de acetato de vinilo y 75 partes de N-vinilpirrolidona, así como 5 partes de azobisisobutironitrilo. Se agita durante 1/2 hora, bajo enfriamiento, con un agitador rápido con cabezal de cuchillas golpeadoras.
15. (b) En una caldera provista de agitador, se introducen 6.400 litros de agua. Se agregan 1.200 partes de N-vinilpirrolidona y 400 partes de acetato de vinilo. La caldera herméticamente cerrada se calienta a 85°C. Después de alcanzar esta temperatura, se agregan 20 partes de suspensión de catalizador en porciones de 4 partes, repartidas en el periodo de
20. 5 horas. Después de la última adición, se termina la polimerización durante 2 horas. La solución de polímero al 20 % obtenida tienen un valor K de 96, una viscosidad de 105 - 110 Poises y un contenido en monómeros residuales de un 0,08 %.

25. Ejemplo 4

- (a) La suspensión de catalizador se prepara suspendiendo 5 partes de azobisisobutironitrilo en 30 partes de una solución acuosa al 5 % de polímero de 90 partes de N-vinilpirrolidona y 10 partes de acrilamida.
30. (b) Una mezcla de 6.400 partes de agua, 1.440 partes de N-vi-

413813

- 9 -



5. nilpirrolidona y 160 partes de acrilamida, se polimerizan a 85°C adicionando al principio y 50 minutos después del principio de la polimerización, en cada caso, 1 parte, y después de otras 2 horas, nuevamente 4 partes de la suspensión del catalizador. Después de 5 horas ha terminado la polimerización, y se obtiene una solución de polímero al 20 % con un valor K de 105 y una viscosidad de 550 - 600 Poises (ambos medidos a 20°C). El contenido residual en monómero asciende a un 0,15 %.

10.

NOTA.

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones 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 Alemania, con fecha 19 de Abril de 1.972, bajo el número P 22 935.1; 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 Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE POLIMEROS DE N-VINILPIRROLIDONA; caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones de polímeros de N-vinilpirrolidona, por polimerización de N-vinilpirrolidona, en caso dado, en mezcla con cantidades subordinadas de otros monómeros monoolefínicamente insaturados, en medio acuoso; en presencia de catalizadores de polimerización formadores de radicales; caracterizado porque los

30.

ME



5. catalizadores de polimerización se agregan, en varias porciones o en forma continua, a una solución acuosa de los monómeros, en forma de una suspensión finamente particulada de catalizadores de polimerización formadores de radicales, insolubles en agua, en una solución acuosa de los polímeros de N-vinilpirrolidona.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de los monómeros, se calienta primeramente sin los catalizadores de polimerización, a la temperatura de polimerización, y después la suspensión de los catalizadores de polimerización se agrega en varias porciones o en forma continua.

15. 3.- Procedimiento para la obtención de soluciones de polímeros de N-vinilpirrolidona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 ABR 1973  
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
P. p. Firmado: L. Gómez Acebo y Muñoz

ME