

2250  
EX-US



418509

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

NATIONAL DISTILLERS & CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99  
Park Avenue, New York, New York, U.S.A, re  
lativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ALCOHOLISIS DE UN  
INTERPOLIMERO DE ETILENO-VINILESTER"

= = = = =

Inventores: John Manson Hoyt, Karl Koch y Mathew  
Williams

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
286.788 de fecha 6 septiembre 1972.

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>COBF</u>

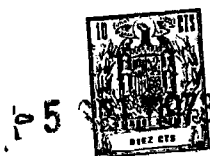


MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la alcoholólisis de un interpolímero de etileno-vinil éster en un medio de reacción que comprende un disolvente hidrocarburo, un alcohol de bajo punto de ebullición y un catalizador alcalino o ácido, en que el contenido total inicial de agua del medio se halla dentro del orden de 1 a 10.000 ppm, que comprende regular dicho contenido de agua durante toda la reacción y durante cualesquiera operaciones sucesivas de reacción para que no varíe en más del 50% del contenido inicial de la misma, a fin de obtener un interpolímero parcialmente hidrolizado de etileno-viniléster que tenga un contenido residual predeterminado de viniléster. -

15. Esta invención se refiere a un procedimiento para la alcoholólisis de interpolímeros de etileno-viniléster y, más particularmente, a un procedimiento de este tipo para controlar la alcoholólisis a fin de producir materiales parcialmente hidrolizados que tengan contenidos residuales exactos y predeterminados de viniléster. - - - - -

20. Son bien conocidos en la técnica procedimientos para la hidrolización de interpolímeros de etileno-viniléster por alcoholólisis en medios disolventes hidrocarburo, uti



lizando una amplia variedad de catalizadores. Tales procesos se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana de Roland nº 2.386.347, concedida el 9 octubre 1945; en la patente norteamericana de Sharkey nº 2.396.210, concedida el 5 marzo 1946; en la patente norteamericana de Flambeck nº 2.467.774, concedida el 19 abril 1949; en la patente norteamericana de Bryant et al nº 2.668.809, concedida el 9 febrero 1954; en la patente norteamericana de Bestian et al nº 3.344.129, concedida el 26 septiembre 1967; en la patente norteamericana de Salyer nº 3.386.978, concedida el 4 junio 1968; y en la patente norteamericana de Bristol nº 3.510.463, concedida el 5 mayo 1970. - - - - -

En la técnica se reconoce que es difícil lograr un control suficiente sobre el grado de hidrólisis de los interpolímeros de etileno-viniléster para preparar productos de composición uniforme. Por ejemplo, en la patente norteamericana de Roland nº 2.399.653, concedida el 7 mayo 1946, se revela que, en la saponificación con un reactivo alcalino tal como un hidróxido de metal alcalino en solución en un alcohol primario, la hidrólisis es mucho mayor de lo que podría esperarse al considerar la reacción del grupo éster con la base. Roland cree superar este problema y obtener la deseada hidrólisis parcial predeterminada por eliminación substancial del alcohol primario y realizando la reacción en presencia de por lo menos 10% en peso de un alcohol secundario o terciario que comprende de tres a seis átomos de carbono. Más recientemente, sin embargo, Salyer (patente norteamericana nº 3.386.978) ha revelado que la hi



drólisis catalítica de copolímeros de etileno-vinilacetato, por ejemplo, puede controlarse en presencia de alcoholes primarios, pero que debe utilizarse una mezcla peculiar al 1:1:1 de tolueno, etanol y metanol como medio de reacción para este fin. - - - - -

5.

Se indica también en la técnica que los copolímeros de etileno-viniléster que contienen proporciones relativamente pequeñas del viniléster son difíciles de hidrolizar debido a su baja solubilidad. Así, Bestian (patente norteamericana nº 3.344.129) indica que tales copolímeros son hidrolizados muy lentamente por alcoholólisis en metanol o etanol como resultado de su baja solubilidad en estos disolventes. Se dice que se obtienen de los mismos productos no uniformes de reacción que contienen tanto moléculas hidrolizadas como no hidrolizadas. Según Bestian, el uso previamente propuesto de mezclas de hidrocarburos aromáticos con alcoholes como disolventes de reacción (Roland, patente norteamericana nº 2.386.347) tiene solamente éxito en la hidrólisis de aquellos polímeros de etileno-viniléster en los que la proporción molar de viniléster a etileno es superior a 1:5, es decir, en el caso de copolímeros de etileno-vinilacetato, copolímeros que comprenden más del 38% de vinilacetato en peso. Bestian indica que cuando son hidrolizados polímeros que tienen menores contenidos de vinilacetato, la cantidad de disolvente hidrocarburo aromático requerida es muy alta y por lo tanto económicamente desventajosa y la velocidad de reacción es tan lenta que la reacción prácticamente llega a un punto muerto. Para superar estas deficiencias,

10.

15.

20.

25.



Bestian sugiere la utilización, como disolventes de reacción, de alcoholes superiores que tengan de 4 a 8 átomos de carbono en que puede determinarse una mejor solubilidad trabajando a superiores temperaturas de reacción. - - - - -

5. Se ha dicho también que pequeñas cantidades de agua en el medio de reacción pueden tener efectos perjudiciales sobre la reacción. La patente británica nº 1.120.189 indica que, en la alcoholólisis de copolímeros de etileno-vinilacetato en presencia de un catalizador alcoholato de metal alcalino, las trazas de agua hacen que el catalizador reaccione con el éster de ácido acético subproducto. Para superar esta dificultad se propone en dicha patente hacer pasar continuamente una corriente de vapor de alcohol a través de la zona de reacción para barrer el éster de acetato tan pronto como se forma. Por otra parte, Bristol (patente norteamericana nº 3.510.463) indica que en la alcoholólisis de copolímeros de etileno-viniléster en grageas, pueden hallarse presentes trazas de agua; esta referencia no proporciona ninguna indicación en cuanto al efecto, si hay alguno, que las pequeñas cantidades de agua puedan tener sobre la reacción. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. La alcoholólisis del poli(vinilacetato) mismo se realiza en metanol anhidro que contiene un máximo de algún pequeño porcentaje de agua (patentes alemanas nos. 642.531 y 763.840). Sin embargo, se dice también que el agua tiene poco efecto en la alcoholólisis catalizada por bases de poli(vinilacetato) [Sakaguchi et al, Kabunshi Kagaku, 20, 286



(1963), citado en "Ethylene and Its Industrial Derivatives", Ernest Benn, Ltd., Londres, 1969, p. 1025\_7. - - - - -

5. Cuando se hidrolizan copolímeros de etileno-vinil éster por alcoholólisis, es bien conocido por los entendidos en la materia que los productos hidrolizados son frecuentemente decolorados. Así, es evidente la decoloración amarillo-naranja en copolímeros que están intensivamente hidrolizados en forma de grageas (por ejemplo como se describe en la mencionada patente de Bristol nº 3.510.463). Ello se confirma en la indicada patente británica nº 1.120.189 en que se observa que, a menos que se tomen medidas especiales, se halla una decoloración del producto en las operaciones convencionales de hidrólisis industrial cuando el contenido residual de acetilo es inferior a 10 moles por ciento. - - -

10. Se indica también en la técnica anterior que los copolímeros hidrolizados de etileno-vinilacetato son a veces contaminados seriamente por sales inorgánicas producidas a partir de los catalizadores alcalinos de alcoholólisis. Salyer (patente norteamericana nº 3.386.978) indica que, cuando se recupera copolímero hidrolizado en un disolvente aromático por precipitación con un alcohol, las sustancias inorgánicas presentes no son separadas sino que deben eliminarse por medio de un intenso lavado con agua. No se indican las cantidades relativas de residuos inorgánicos dejados en los copolímeros hidrolizados ni la relevancia de estos residuos. - - - - -

15.

25.



La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para la alcoholólisis de interpolímeros de etileno-viniléster que origina la formación de materiales parcialmente hidrolizados que tienen unos contenidos residuales predeterminados y controlables de viniléster. Los productos así formados pueden obtenerse con buenas purezas, conteniendo bajos niveles de residuos inorgánicos de catalizador y estando substancialmente libres de decoloración. --

La presente invención se refiere a un procedimiento para la alcoholólisis de interpolímeros de etileno-viniléster realizado dentro de un medio de reacción que comprende un disolvente hidrocarburo, un alcohol de bajo punto de ebullición y un catalizador alcalino o ácido, el cual medio de reacción tiene un contenido total inicial de agua del orden de aproximadamente 1 a 10.000 ppm. Según la invención se ha hallado que pueden producirse interpolímeros parcialmente hidrolizados de etileno-viniléster, que tengan contenidos predeterminados y controlables de viniléster residual utilizando tal medio de reacción cuando el contenido total de agua durante toda la reacción y durante todas las operaciones sucesivas de reacción se regula de modo que no varíe en más de aproximadamente 50% y, preferentemente, en no más de aproximadamente 20% en peso, de su contenido inicial. - - -

Sorprendentemente, se ha hallado que controlando así el nivel de agua en el medio de hidrólisis es posible lograr reproducibilidad de una operación a otra de la reacción de alcoholólisis con la formación de productos poliméri-



- cos parcialmente hidrolizados que tengan composiciones y, por lo tanto, propiedades controlables. Este descubrimiento se halla en notorio contraste con la literatura contradictoria de la técnica anterior con respecto al efecto de pequeñas cantidades de agua en la saponificación o alcoholólisis de copolímeros de poli(vinilacetato) y etileno-vinilacetato. Además, es totalmente inesperado, a la luz de las sugerencias anteriores, que la reproducibilidad de una operación a otra dependa principalmente de los componentes particulares disolvente-alcohol empleados en el medio de reacción. - - -
- 5.
- 10.

- Según otra característica de la invención, se ha hallado que en la hidrólisis parcial de interpolímeros de etileno-viniléster que contienen por lo menos aproximadamente 20% en peso de contenido inicial de viniléster es importante mantener adicionalmente el alcohol de bajo punto de ebullición presente en el medio de reacción a substancialmente la cantidad requerida para la alcoholólisis estequiométrica, es decir lo suficiente para producir un equivalente de éster de acetato del alcohol por cada equivalente de grupos acetato a eliminar de los copolímeros de etileno-vinilacetato, por ejemplo. Por "cantidades substancialmente estequiométricas" se indica que la cantidad de alcohol de bajo punto de ebullición debe ser de aproximadamente 100-150% y, preferentemente, de aproximadamente 100-110% de la cantidad molar requerida para la hidrólisis estequiométrica de los grupos acetato a convertir en grupos hidroxilo. Así, haciendo reaccionar el alcohol de bajo punto de ebullición en cantidades substancialmente estequiométricas, son controlables
- 15.
- 20.
- 25.



- 5 -

las composiciones de los productos parcialmente hidrolizados de polímeros que tengan altos contenidos iniciales de viniléster y se obtiene una mejor reproducibilidad. Por el contrario, cuando el alcohol se añade en exceso, de la manera generalmente realizada en la técnica, la cantidad de alcoholisis puede sobrepasar fácilmente la deseada. - - - - -

Además, se ha hallado que, empleando substancialmente la cantidad estequiométrica de alcohol como se ha indicado, el grado de alcoholisis es relativamente insensible a la cantidad de catalizador en exceso de ciertas concentraciones umbral de catalizador. Este no es el caso cuando se halla presente exceso de alcohol en el medio de reacción, particularmente cuando se hidrolizan interpolímeros que tienen altos contenidos de viniléster, en el cual caso los cambios de la concentración del catalizador determinan fácilmente cambios de grado de alcoholisis. Se ha hallado además que la utilización de cantidades substancialmente estequiométricas del alcohol de bajo punto de ebullición facilita la obtención de mejores velocidades de reacción y facilita la separación de los subproductos de reacción; así, dado que se consume substancialmente todo el alcohol en la alcoholisis, no se forma con ello azeótropo del alcohol y del éster, por ejemplo metanol-metilacetato, y se simplifica la separación del disolvente respecto al éster subproducto, por ejemplo hidrocarburo aromático a partir de metilacetato. - - - - -

Según otra característica de la presente inven-



1-5 1973

ción, se recuperan polímeros parcialmente hidrolizados de etileno-viniléster que contienen por lo menos aproximadamente 15% en peso de viniléster residual por extracción de la mezcla de reacción de alcoholólisis con agua y por destilación posterior al vapor o por evaporación directa de la solución lavada de hidrocarburos con la resina hidrolizada. 5. El producto blando y elastomérico se recupera así a la manera de un grumo, sin altos niveles de residuos de catalizador inorgánico u otros contaminantes que producen la decoloración o similar. 10. -----

Aunque es lo común en la técnica hablar de copolímeros de etileno-vinilacetato o de otros etileno-vinilésteres "completamente" hidrolizados, en la práctica tales polímeros contienen en todos los casos pequeñas cantidades de vinilacetato o de otro viniléster residual detectables por técnicas analíticas, por ejemplo por saponificación, análisis de espectros de infrarrojos o por pirólisis e identificación de fragmentos derivados de viniléster por cromatografía gas-líquido y espectrometría de masas combinadas. 15. Tal como se utiliza aquí, se pretende que la expresión "interpolímeros de etileno-viniléster parcialmente hidrolizados" 20. incluya polímeros que contengan tan poco como aproximadamente un 3% de viniléster residual y, preferentemente, de aproximadamente 10 a 80% del mismo. -----

Los interpolímeros de etileno-viniléster parcialmente hidrolizados producidos como se ha dicho anteriormente y como se ha definido antes tienen grados uniformes de 25.



- 5 S

hidrólisis y, como consecuencia, poseen propiedades uniformes. Esto hace posible producir una amplia variedad de artículos que tengan muchas propiedades útiles que pueden hacerse variar ampliamente y de una manera controlable. Por ejemplo, es posible producir películas en las que, además de las usuales propiedades de resistencia mejoradas, puede hacerse variar de forma amplia y predecible la cantidad de transmisión de gas y vapor. - - - - -

Adicionalmente, es posible proporcionar productos parcialmente hidrolizados que son de gran valor en adhesivos, en los cuales es importante el control de las cantidades relativas de grupos hidroxilo presentes. En aplicaciones que impliquen reticulación por medio de los grupos hidroxilo, el control logrado del contenido de hidroxilo favorece a su vez la densidad controlada de reticulación. - - -

Otra aplicación de los interpolímeros parcialmente hidrolizados de etileno-viniléster reside en la tecnología de las membranas, en la cual la selectividad de la membrana puede depender críticamente del número de grupos hidroxilo presentes; pueden fabricarse con la máxima facilidad membranas con propiedades adecuadas a partir de resinas que tengan contenidos de hidroxilo controlados. Los copolímeros hidrolizados de etileno-viniléster son también útiles en las aplicaciones de recubrimiento de polvos. Es conocido en la técnica que el tamaño de las partículas es de importancia crítica en un recubrimiento correcto de polvos: por ejemplo, un polvo útil en recubrimientos de lecho fluidiza-



do tendrá tamaños de partículas del orden de 20-350 micras [E. Gemmer, Am. Paint J., 55, No. 48, 81 (1971)]. Es posible preparar proporciones substanciales de polvo en estos tamaños de partícula empleando interpolímeros hidrolizados relativamente en mayor grado, preparados según la presente.

5.

El presente procedimiento es aplicable a la hidrólisis parcial por alcoholólisis de interpolímeros de etileno y cualquier viniléster. Preferentemente, tales polímeros comprenden copolímeros de etileno y un viniléster tal como, por ejemplo, vinilformato, vinilacetato, viniltrimetilacetato, vinilpropionato, viniltrifluoacetato o similares. Sin embargo, pueden hallarse también contenidas, en el polímero, pequeñas cantidades de un tercer monómero tal como, por ejemplo, un segundo viniléster, monóxido de carbono, metilacrilato, n-butilacrilato, di-n-butilmaleato, dietilitaconato, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y similares. - - - - -

10.

15.

De manera general, los materiales tratados son copolímeros que contienen de aproximadamente 0,5 a 95,5 y, preferentemente, de aproximadamente 3 a 30 moles por ciento de viniléster, siendo el resto etileno. Cuando se halla presente un tercer monómero, puede representar tanto como aproximadamente 20% en peso de la composición total, pero se incorpora preferentemente en cantidades del orden de 3-10%, estando constituido el resto de la composición por las unidades etileno y viniléster en las proporciones relativas indicadas anteriormente. - - - - -

20.

25.



La invención se describe e ilustra principalmente a continuación con respecto a la alcoholólisis controlada de copolímeros de etileno-vinilacetato. Si bien la reacción de tales materiales es la preferida, debe sobreentenderse, sin embargo, que el procedimiento es similarmente aplicable a la alcoholólisis de otros interpolímeros de etileno-viniléster, como se ha definido anteriormente. - - - - -

Los copolímeros de etileno-vinilacetato u otros materiales que se hacen reaccionar en el presente procedimiento pueden variar de forma física desde la líquida a la sólida a temperatura ambiente. De manera general, tienen números de peso molecular medio que varían ampliamente desde tan bajo como aproximadamente 1.000 a tan alto como aproximadamente 1.000.000. Los copolímeros preferidos varían de peso molecular entre aproximadamente 10.000 y 100.000. Son, sin embargo, particularmente preferidos los copolímeros que tienen caudales en fusión determinados por el método ASTM D 1238-65T que varían de aproximadamente 0,15 g/10 min como se determina por la Condición E a aproximadamente 25 g/10 min, como se determina por la Condición A. Todos los caudales en fusión mencionados después se determinaron por la Condición E, a menos que se indique de otra forma. - - - - -

Cuando el etileno-vinilacetato o copolímeros similares se alcoholizan en suspensión en los medios de reacción descritos después, los polímeros pueden ser en forma de partículas o gránulos discretos que pueden variar ampliamente en su forma y en su tamaño. Por ejemplo, los copolímeros pue



- den ser de naturaleza pulverulenta. Son especialmente preferidos los polvos proporcionados por la patente norteamericana n° 3.422.049 que comprenden partículas esféricas que tienen diámetros inferiores a aproximadamente 500 micras, con una partícula media inferior a aproximadamente 10 micras.
5. Los copolímeros pueden también alcoholizarse en la forma de grageas en que las resinas son normalmente suministradas comercialmente. Hablando de manera general, las grageas son de forma cúbica y su dimensión lineal mayor será del orden de aproximadamente 0,5 mm hasta tanto como aproximadamente 25 mm; sin embargo, se prefieren grageas de 2-5 mm. - - - -
- 10.

- Los copolímeros de etileno-viniléster pueden también alcoholizarse en forma de hojas y películas. El espesor de tales películas y hojas puede ser tan bajo como aproximadamente 0,1 milésima de pulgada (aprox., 0,0025 mm) y tan alto como aproximadamente 500 milésimas de pulgada (aprox., 12,7 mm); sin embargo, se prefieren películas y hojas de un orden de espesor de aproximadamente 1 milésima de pulgada (aprox., 0,025 mm) a 50 milésimas de pulgada (aprox., 1,27 mm). Pueden también hidrolizarse fibras y cabos. El diámetro de tales cabos puede variar desde aproximadamente 0,01 mm a 10 mm siendo preferidos los cabos de un diámetro de 0,1 mm a 5 mm. - - - - -
- 15.
- 20.

- La reacción de alcoholísis se realiza en un medio líquido en el que se dispersa el etileno-vinilacetato o similar, ya sea en suspensión o por disolución total o parcial en el mismo. Preferentemente, el polímero se disuelve
- 25.



- 5

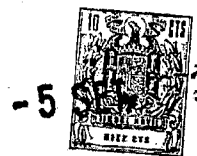
5. en el medio; si bien algo del producto alcoholizado puede salir de la solución a medida que avanza la reacción, en la mayor parte de los casos tanto el etileno-vinilacetato original como el producto parcialmente hidrolizado de los mismos permanecen substancialmente disueltos durante toda la alcoholísis. - - - - -

10. Como se ha indicado anteriormente, el medio líquido de alcoholísis comprende preferentemente una mezcla de un disolvente hidrocarburo, un alcohol de bajo punto de ebullición y un catalizador alcalino o ácido disuelto o dispersado en los mismos. El hidrocarburo puede ser una parafina lineal tal como etano, propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, etc.; un hidrocarburo parafina ramificada, por ejemplo 2,2-dimetilbutano, 2,2,4-trimetilpentano ó 2,5-dimetilhexano; un hidrocarburo cicloalifático tal como metilciclopentano, ciclohexano, ciclooctano o decahidronaftaleno; o un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, mezclas de isómeros de xileno o los isómeros individuales del mismo, etilbenceno, cumeno, pseudocumeno, cimeno, diisopropilbenceno, etc. Se prefieren los hidrocarburos aromáticos. - - - - -

15.

20.

25. El alcohol de bajo punto de ebullición, que es el componente reactivo del medio líquido de reacción de alcoholísis, puede ser cualquier alcohol monohídrico que tenga hasta 4 átomos de carbono, es decir metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, s-butanol, i-butanol o t-butanol. Se prefieren los alcoholes primarios. - - - - -



Como lo ha reconocido la técnica, puede utilizarse cualquiera de una gran variedad de materiales alcalinos o ácidos como catalizadores para la reacción de alcoholísis. El catalizador preferido es un alcóxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo del alcohol de bajo punto de ebullición incorporado en el medio de reacción, por ejemplo metóxido de litio, metóxido de sodio, etóxido de sodio, isopropóxido de potasio, t-butóxido de potasio, etóxido de magnesio, etc. Los catalizadores alternativos comprenden los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio. Pueden usarse también, como catalizadores, ácidos minerales y orgánicos fuertes, incluyendo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico y ácido p-toluensulfónico. - - - - -

La relación del hidrocarburo y de los componentes alcohol de bajo punto de ebullición del medio de alcoholísis puede variar ampliamente desde aproximadamente 1:50 a 1.000:1 y, preferentemente, desde aproximadamente 1:10 a 100:1 en peso del hidrocarburo respecto al alcohol de bajo punto de ebullición. La relación de copolímero de etileno-vinilacetato u otro reaccionante interpolímero respecto a la mezcla mencionada de líquidos varía desde aproximadamente 1:1.000 a 100:1 y se halla dentro del orden de 1:10 a 1:1 en la realización preferida en que el reaccionante copolímero y su producto hidrolizado se hallan ambos substancialmente en solución. Sin embargo, cuando el interpolímero



etileno-viniléster se halla simplemente suspendido en el medio durante la alcoholólisis, la relación del copolímero inicial al medio líquido de reacción puede variar dentro del orden de aproximadamente 1:100 a 5:1 partes en peso. - - -

5. El catalizador se incorpora en el medio líquido de reacción en proporciones convencionales con respecto al etileno-vinilacetato u otro material polimérico a hidrolizar. Empleando catalizadores de alcóxido o de hidróxido de metal alcalino, la relación en peso de catalizador al interpolímero de etileno-viniléster varía ampliamente desde aproximadamente 1:10.000 a aproximadamente 1:1, siendo preferidas relaciones dentro del orden de aproximadamente 1:1.000 a 1:10.

15. El contenido total de agua del medio líquido de reacción que comprende el disolvente hidrocarburo y los componentes alcohólicos de bajo punto de ebullición puede variar dentro del orden de aproximadamente 1 a 10.000 ppm y preferentemente de aproximadamente 50 a 500 ppm. Según ello, se ha hallado que la presencia de tales pequeñas cantidades de agua en el medio de reacción de alcoholólisis es menos perjudicial, para una buena reproducibilidad de operación a operación, que el realizar la reacción en operaciones sucesivas con medios en que varía considerablemente el contenido de agua. Manteniendo el contenido total de agua del hidrocarburo y de los componentes alcohólicos de bajo punto de ebullición del medio de reacción substancialmente constante, es decir garantizando que el contenido de agua de los dos componentes líquidos no varía en más de aproximada



mente 50% (por ejemplo, 300 ± 150 ppm de agua) y que, preferentemente, no varía en más de aproximadamente 20% (por ejemplo 300 ± 60 ppm de agua), se garantiza una excelente reproducibilidad, de operación a operación, del contenido residual de vinilacetato u otro viniléster del polímero hidrolizado. - - - - -

5.

El contenido substancialmente constante de agua se mantiene por medio del control de la cantidad de agua en el disolvente hidrocarburo y en el reaccionante alcohólico de bajo punto de ebullición, a niveles bajos y uniformes, cuando se suministran al medio de alcoholisis y trabajando bajo una capa gaseosa seca y preferentemente inerte. Para efectuar este control de los niveles de agua, cada corriente líquida de alimentación se seca antes del uso por paso a través de un desecante sólido adecuado tal como, por ejemplo, tamices moleculares activados o geles de alúmina o sílice activados. El secado se realiza bajo condiciones anhidras, es decir bajo una atmósfera protectora de un gas seco e inerte, tal como nitrógeno, argón o helio secos, con un contenido de agua inferior aproximadamente a 1.000 ppm y preferentemente inferior aproximadamente a 300 ppm. - - - - -

10.

15.

20.

La reacción de alcoholisis puede realizarse a temperaturas que varían ampliamente dentro del orden de aproximadamente 0° a 250°C, siendo preferidas, sin embargo, las temperaturas de aproximadamente 30° a 100°C. La reacción puede realizarse a presión atmosférica o, alternativamente, con aplicación de presiones de hasta aproximadamente 5.000

25.



psi (aprox., 35 kg/cm<sup>2</sup>). Es suficiente que la presión ambiente sea adecuada para mantener el medio de reacción en estado líquido a la temperatura particular elegida de la reacción. Los tiempos de reacción pueden también variar ampliamente; así, la alcoholólisis puede realizarse durante períodos desde aproximadamente 1 segundo a 24 horas y, preferentemente, desde aproximadamente 0,05 a 10 horas. - - - -

10. Al llevar a cabo el procedimiento de la realización preferida, se disuelve primero un copolímero de etileno-vinilacetato o similar en el disolvente hidrocarburo seco agitando y calentando ambos en mezcla a una temperatura algo superior a la temperatura de reacción a utilizar pero preferentemente inferior al punto de ebullición del disolvente hidrocarburo. Cuando el copolímero de etileno-vinilacetato está substancialmente disuelto, la temperatura de 15. la solución resultante se ajusta a cerca del punto de ebullición del alcohol de bajo punto de ebullición a utilizar para la alcoholólisis. - - - - -

20. A la solución del copolímero se le añade a continuación, con agitación, una solución del catalizador en el alcohol de bajo punto de ebullición o en una mezcla del alcohol y del disolvente hidrocarburo empleados en el medio de alcoholólisis. Utilizando el preferido catalizador de alco 25. xido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, ese puede añadirse directamente al disolvente del catalizador bajo condiciones anhidras o, alternativamente, puede generarse in situ añadiendo la cantidad requerida de metal alcalino o



alcalinotérreo el alcohol de bajo punto de ebullición o a la mezcla que contiene el alcohol de bajo punto de ebullición, bajo una atmósfera anhidra e inerte, y dejando transcurrir un tiempo suficiente para que todo el metal se disuelva en aquéllos. Las soluciones de catalizador pueden variar ampliamente en cuanto al contenido de catalizador hasta la saturación, siendo preferidas concentraciones de catalizador de aproximadamente 0,01 a 10%. - - - - -

10. Cuando se utilizan cantidades estequiométricas de alcohol para lograr cantidades equivalentes de alcoholísis, se prefiere que el catalizador se añada en una mezcla de la cantidad estequiométrica de alcohol y el suficiente disolvente hidrocarburo para impedir la separación del polímero hidrolizado en la mezcla de reacción cuando se añade la solución de catalizador. En tales soluciones el alcohol estequiométrico debe ascender aproximadamente a 1-80% del disolvente de catalizador, siendo hidrocarburos el resto del disolvente, y el catalizador mismo ascenderá aproximadamente a 0,01-10% en peso de la disolución. Utilizando el metanol y metóxido sódico, por ejemplo, como alcohol y componentes de catalizador de tales soluciones, es adecuado el uso de relaciones molares alcohol:catalizador de aproximadamente 50:1 a 1:1 y preferentemente de aproximadamente 20:1 a 5:1.

25. La solución de catalizador puede añadirse a la solución en hidrocarburo del copolímero de etileno-viniléster con un caudal que puede variar desde la adición casi instantánea, como cuando se utilizan cantidades estequiométricas



de alcohol, hasta la adición gradual que se extiende por todo el período de reacción. De manera general se prefiere añadir la solución de catalizador en un período que comprende desde aproximadamente 1/2 a 1/10 del período total de reacción, a contar desde la adición de la solución de catalizador. La solución de catalizador se añade a temperaturas que corresponden ampliamente a los límites de la temperatura de reacción, 0 a 250°C, pero se prefiere que la solución de catalizador se añada en la proximidad de la temperatura de reflujo del medio de reacción, es decir desde aproximadamente 10°C por debajo de la temperatura de reflujo hasta esta temperatura de reflujo. - - - - -

La reacción de alcoholólisis se realiza bajo condiciones de agitación, temperatura y presión que son substancialmente similares a las que prevalecen durante la adición del catalizador, aunque es posible realizar la adición de catalizador y las subsiguientes operaciones de reacción bajo condiciones diferentes de agitación, temperatura y presión. - - - - -

El acetato u otro viniléster subproducto del alcohol de bajo punto de ebullición utilizado para la reacción de alcoholólisis puede eliminarse a medida que progresa la reacción de alcoholólisis, como se ha propuesto previamente en la técnica; sin embargo, y preferentemente, el éster se deja acumular a medida que avanza la reacción. - - - - -

Cuando la reacción de alcoholólisis se realiza con



- los copolímeros en la fase sólida, simplemente suspendidos en el medio, es usualmente deseable impedir la coalescencia o aglomeración de las partículas individuales de polímero suspendido, de modo que las partículas de producto hidrolizado tengan la misma forma que el copolímero de etileno-viniléster original. Ello puede lograrse mediante el control de factores tales como la relación de componentes de disolvente en el medio de reacción y mediante la regulación de la temperatura de reacción, particularmente la temperatura de reacción en las etapas iniciales de la reacción. Estos factores pueden ajustarse y establecerse mejor por experimentación y serán diferentes para copolímeros diferentes. Por ejemplo, cuando se hidrolizan grageas de copolímeros de etileno-vinilacetato que contienen de aproximadamente 10 a 50% en peso de vinilacetato en la fase sólida, se utiliza óptimamente una mezcla de reacción que contiene hasta aproximadamente 75% y preferentemente de aproximadamente 10-55% del disolvente hidrocarburo (siendo el resto metanol u otro alcohol de bajo punto de ebullición). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
20. El grado de alcoholísis obtenido puede determinarse empíricamente o por análisis instantáneo del copolímero hidrolizado o del acetato acumulado u otro éster subproducto del alcohol de bajo punto de ebullición, a medida que avanza la reacción. El metilacetato presente en la mezcla de reacción de alcoholísis (después de destruir el catalizador con ácido acético, por ejemplo) puede determinarse cuantitativamente por cromatografía gas-líquido, por ejemplo en una columna de 1/8 pulgadas (aprox., 3,2 mm) por 6 pies
- 25.



- (aprox., 183 mm) rellena con una empaquetadura de "Chromosorb 102" de malla 100-120. La cantidad de metilacetato subproducto puede relacionarse con el contenido de vinilacetato residual del polímero aislado al mismo intervalo de tiempo que la muestra de metilacetato. El análisis cromatográfico gas-líquido puede realizarse en 5-10 minutos, lo que permite seguir el proceso de la alcoholisis a intervalos de tiempo que corresponden a condiciones instantáneas de análisis. El grado de hidrólisis puede controlarse así realizando adiciones crecientes de catalizador o metanol (en la alcoholisis estequiométrica) hasta que el análisis cromatográfico gas-líquido de la mezcla de reacción indica que se ha alcanzado el grado deseado de hidrólisis, con lo cual la reacción se termina adecuadamente. - - - - -
- 5.
- 10.
15. La terminación de la reacción se efectúa en un punto correspondiente a cualquier grado deseado de hidrólisis mediante la adición de una sustancia capaz de destruir el catalizador. Cuando el catalizador es un alcóxido o hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, ello se logra por medio de la adición de un ácido débil que no es por sí mismo un catalizador de la alcoholisis, por ejemplo ácido acético. El ácido débil se añade en una cantidad estequiométricamente equivalente al catalizador o en un moderado exceso del mismo; adecuadamente, la cantidad de ácido acético así utilizada puede ser del orden de aproximadamente 1 a 50 moles por mol de catalizador y preferentemente de aproximadamente 1-1,5 moles por mol de catalizador. - - - - -
- 20.
- 25.



- 5 9

El agente de apagado del catalizador se añade preferentemente tal como se halla o, alternativamente, puede añadirse en solución en el alcohol de bajo punto de ebullición de alcoholísis, en particular en el alcohol de bajo punto de ebullición empleado después para precipitar o formar el grumo del copolímero hidrolizado de etileno-viniléster. - - - - -

Después de terminación de la reacción de alcoholísis como se ha dicho anteriormente, se recupera el producto polimérico hidrolizado. Si el polímero original se ha hidrolizado en alto grado, es decir si contiene menos de aproximadamente 20% de vinilacetato residual, es en general preferible precipitarlo como polvo finamente dividido por adición de una cantidad suficiente del alcohol de bajo punto de ebullición utilizado en la alcoholísis. El alcohol añadido para efectuar la precipitación puede utilizarse en cantidades desde aproximadamente 0,1 a 5 volúmenes y preferentemente desde aproximadamente 0,5 a 2 volúmenes por volumen de la mezcla de reacción. El alcohol se añade preferentemente de forma gradual al producto de alcoholísis, en general durante un período que va desde aproximadamente 1/10 a la totalidad del período de reacción. - - - - -

El precipitante alcohólico puede añadirse a cualquier temperatura de la gama de temperaturas de reacción de 0-250°C; sin embargo se prefiere añadir el alcohol aproximadamente a la temperatura de reflujo de la mezcla final de reacción de alcoholísis, es decir a una temperatura de entre



10°C por debajo de la temperatura de reflujo y esta misma temperatura de reflujo. La adición a temperaturas inferiores conduce frecuentemente a la precipitación del producto hidrolizado en una masa gelatinosa que no puede sacarse convenientemente del reactor. Además, tales productos gelatinosos son difíciles de filtrar y de lavar mientras que, si la precipitación se realiza a la temperatura de reflujo o cerca de ésta, el producto hidrolizado se recupera como un sólido finamente dividido que forma una suspensión fácilmente transferida en las aguas madres y que puede filtrarse y lavarse fácil y rápidamente. - - - - -

15. Los copolímeros hidrolizados y finamente desmenuzados de etileno-vinilacetato así recuperados se lavan preferentemente primero con más alcohol de bajo punto de ebullición y luego con agua o con mezclas de alcohol de bajo punto de ebullición y de agua. Alternativamente, es posible realizar el lavado del producto finamente desmenuzado por medio de la extracción continua con una cantidad relativamente pequeña del alcohol de bajo punto de ebullición. - -

20. Las aguas madres procedentes de la operación de recuperación del producto se combinan con el alcohol de bajo punto de ebullición utilizado en el lavado del producto para la destilación, la recuperación del disolvente y el reciclado. Si el éster de acetato del alcohol de bajo punto de ebullición utilizado en la alcoholólisis se elimina como un azeótropo durante la reacción de alcoholólisis, los disolventes de reciclaje comprenden una mezcla que incluye principal-

25.



- mente el disolvente hidrocarburo y el alcohol de bajo punto de ebullición. Por medio de la selección adecuada del disolvente hidrocarburo y del alcohol de bajo punto de ebullición es posible llegar a pares de solventes (por ejemplo, xileno y metanol) que difieran suficientemente en su punto de ebullición para determinar una separación adecuada por destilación fraccionaria sin complicaciones serias debidas a la formación de azéotropo. Las pequeñas cantidades de alcohol en el hidrocarburo o de hidrocarburo en la fracción alcohólica no presentan problemas importantes siempre que las corrientes de recicló se analicen y se tenga en cuenta su composición antes de la reutilización. - - - - -
- 5.
- 10.

- 15.
- 20.
- 25.
- Cuando el éster de acetato del alcohol de bajo punto de ebullición no se elimina durante la reacción de alcoholisis, es entonces frecuentemente conveniente eliminarlo por destilación de las aguas madres, antes de que estas últimas se combinen con el alcohol de bajo punto de ebullición utilizado para la precipitación y el lavado. En cualquier caso, el éster de acetato se elimina comunmente como un azéotropo rico en éster con el alcohol de bajo punto de ebullición. La mezcla azeotrópica puede separarse por métodos adecuados, por ejemplo por medio de destilación extractiva con agua según un proceso conocido en la técnica [Revisita de Chemie 20, No. 4, 197-8 (1969)]. El éster de acetato así separado puede entonces hidrolizarse para proporcionar el alcohol de bajo punto de ebullición y el ácido acético.-

Cuando el copolímero hidrolizado de etileno-vinil



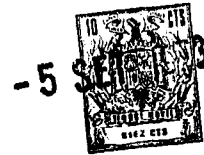
- acetato u otro interpolimero viniléster producido por el presente procedimiento se hidroliza en un grado menor, es decir cuando contiene aproximadamente 15% o más en peso de grupos residuales de éster de acetato u otro viniléster y,
5. en particular, cuando es un sólido blando y elastomérico, es conveniente recuperar el polímero producto como un grumo del tipo caucho. Tal material no puede recuperarse fácilmente por medio de la adición directa del alcohol de bajo punto de ebullición como precipitante, de la manera preferida
10. para la producción de un producto granular finamente dividido y más completamente hidrolizado. Por el contrario, la adición convencional de tal alcohol produce una masa plástica blanda que es muy difícil de manipular, filtrar y lavar y, en particular, muy difícil de secar. - - - - -
15. La operación de formación de grumo para la recuperación de los productos elastoméricos parcialmente hidrolizados producidos según el presente procedimiento es, como se ha indicado anteriormente, otra característica de la invención. De acuerdo con ello, la mezcla producto de alcoholí
20. sis se hace contactar o "fasar" (de "fase") con porciones sucesivas de agua para extraer el alcohol no reaccionado de bajo punto de ebullición, el éster de acetato subproducto de tal alcohol y el residuo de catalizador de la mezcla. Se utilizan así de una a diez extracciones separadas y, preferentemente de dos a cinco extracciones. En cada extracción
25. el volumen de agua empleada se halla dentro del orden de aproximadamente 0,2 a 5 y, preferentemente, de aproximadamente 0,5 a 2 veces el volumen de la fase orgánica extraída.



Después de la operación de extracción el polímero hidrolizado se recupera del restante disolvente hidrocarburo ya sea por simple secado para eliminar el disolvente y el agua ya sea, preferentemente, por destilación al vapor en presencia de un surfactante adecuado. Los agentes surfactantes útiles para ello comprenden materiales no iónicos del tipo copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, en cantidades desde aproximadamente 0,01 a 5% y, preferentemente, de aproximadamente 0,05 a 0,5% de la fase acuosa presente durante la destilación al vapor. La destilación puede realizarse a temperaturas desde aproximadamente 30°C a 100°C, dependiendo la temperatura particular de la identidad del disolvente hidrocarburo y de la presión de destilación. Las suspensiones acuosas que contienen grumo formado de este modo se enfrían por debajo de aproximadamente 50°C y preferentemente por debajo de aproximadamente 30°C antes del filtrado, a fin de impedir la reaglomeración. - - - -

Realizando así la destilación al vapor se produce una suspensión en agua del copolímero hidrolizado en forma de partículas eliminándose el hidrocarburo como un destilado substancialmente libre de alcohol de bajo punto de ebullición y de éster de acetato subproducto. Después del secado para eliminar las pequeñas cantidades de agua el disolvente hidrocarburo así separado puede reciclarse directamente para su ulterior uso en el proceso de alcoholísis. - - -

La operación indicada de destilación al vapor difiere de las previamente propuestas en que la mezcla de reac



ción de alcoholólisis se somete a destilación convencional al vapor (véase la mencionada patente norteamericana nº 2.386.347, de Roland) o la mezcla de reacción se añade gradualmente al agua de formación del vapor (véase la mencionada patente norteamericana nº 3.386.978, de Salyer). En estos casos debe utilizarse vapor para destilar al vapor el alcohol de bajo punto de ebullición y el éster de acetato del alcohol de bajo punto de ebullición así como el disolvente hidrocarburo; en el presente caso, por el contrario, el alcohol y el éster de acetato son separados primero por extracción con agua sin necesidad de destilación al vapor de los mismos. - - - - -

Alternativamente y de modo algo menos preferente es posible realizar la operación de formación de grumo por contactación de la mezcla de reacción de alcoholólisis que contiene el copolímero hidrolizado con otra cantidad del alcohol de bajo punto de ebullición en un estado no turbulento y relativamente quiescente, sin aplicación de agitación. Se permite que la mezcla permanezca así durante un breve intervalo de tiempo y sólo entonces se mezcla. La inmediata agitación de tal mezcla origina en general la precipitación del producto polimérico hidrolizado como un sólido macizo que se fija al agitador y que después no puede romperse en forma de partículas. La agitación diferida, por el contrario, conduce a un grumo uniforme del tipo caucho que no presenta dificultades para sacarlo del recipiente de precipitación, para filtrarlo o para lavarlo. - - - - -

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente



formas preferidas del proceso de alcoholólisis de la presente invención. A menos que se indique lo contrario todas las partes y porcentajes que aparecen en los ejemplos o en la descripción anterior se dan en peso y todas las temperaturas en grados centígrados. - - - - -

5.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la alcoholólisis parcial de un copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene 39,1% de acetato de vinilo por medio del procedimiento de esta invención, en que el disolvente hidrocarburo aromático se seca antes de utilizarlo por medio del paso a través de tamices moleculares, la alcoholólisis se realiza bajo nitrógeno y se deja acumular el subproducto éster de acetato. Los experimentos descritos en este ejemplo fueron realizados por dos personas distintas y difieren algo en la cantidad relativa de disolvente hidrocarburo aromático secada por medio de una cantidad dada de tamices moleculares, en que el metanol utilizado era de un tipo reactivo procedente de frascos (o bidones) diferentes, ambos sin secado, y en que las soluciones de metóxido sódico utilizadas como catalizador se constituyeron independientemente, cada día inmediatamente antes del experimento. - - - - -

10.

15.

20.

En cada experimento se equipó un matraz de reacción, de vidrio, de 5 litros y 3 cuellos, con un agitador de paletas accionado mecánicamente, condensador de reflujo, un embudo de adición, baño de aceite de calentamiento y en-

25.



trada de nitrógeno. El sistema se lavó con nitrógeno antes de iniciar la reacción y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno en el matraz a una pequeña presión positiva (aproximadamente 2-3 mm de aceite mineral) durante todas las operaciones. - - - - -

5. En el matraz se introdujeron 1500 ml de xileno, bajo nitrógeno. El xileno había sido secado por paso a través de una columna de vidrio que contenía tamices moleculares Linde 4A activados por calentamiento en un horno aproximadamente a 200°C. La columna utilizada era de un diámetro exterior de 7/8 pulgadas (aprox., 22,2 mm) y de una longitud de 18 pulgadas (aprox., 456 mm). Contenía aproximadamente 110 g de tamices moleculares. Con cada carga de tamices moleculares no se secaron más de 4 litros de xileno, con un caudal de paso de aproximadamente 3 litros/8 h por día. En algunos de los experimentos no se secaron más de 1600-1700 ml en un período de 5-6 h. La operación de secado se realizó bajo nitrógeno. Antes del secado se halló que el xileno comercial ordinario contenía aproximadamente 200 ppm de agua. Cuando se hizo pasar un litro de xileno a través de la columna de secado anteriormente descrita los primeros 100 ml que salían contenían 70 ppm de agua mientras que la novena porción de 100 ml contenía 80 ppm de agua. El tolueno secado por esta técnica contenía 85 ppm de agua. - - - -

20. Al xileno seco calentado a 65-70°C se le añadieron, durante 1/2 horas y con agitación, 375,0 g de un copolímero de etileno-vinilacetato que contenía 39,1% de vinil-



acetato por saponificación y que tenfa un caudal en fusión de 5,0 g/10 min (método ASTM 1238-65T, Condición E). La mezcla se calentó y agitó durante 15 minutos más a 65-70°C y luego se enfrió a 55-60°C. Se añadió entonces, durante 1/2

5. horas, una alícuota de 54 ml de una solución 0,14 M de metóxido sódico (7,5 mM, preparada por disolución de 0,56 g de sodio metálico en 175 ml de metanol) diluido con 471 ml de metanol adicional. El metanol no se secó antes del uso, pero el metanol de este grado contiene nominalmente 0,1% de

10. agua según el distribuidor. La reacción se prosiguió durante otras 3,5 horas por calentamiento y agitación de la mezcla a 55-60°C. En este momento, se aumentó la temperatura hasta el reflujo y, durante un período de 1 hora, se añadieron gradualmente 2.250 ml de metanol que contenfa 6,01 ml

15. de ácido acético glacial (100 mM). Después de agitación durante otros 15 minutos, la suspensión se enfrió a 30°C. - -

El producto polimérico se aisló por filtración, se lavó con metanol y agua y se secó al vacío a peso constante y a 60°C, procedimiento que requirió varios días. El

20. producto final era un caucho. - - - - -

El proceso anterior fue repetido varias veces por dos personas diferentes (A y B) utilizando los mismos materiales de partida y los mismos reactivos pero con las limitaciones indicadas anteriormente. Los resultados obtenidos

25. se ilustran en la Tabla 1: - - - - -



TABLA 1

Reproducibilidad de la Alcohólisis Parcial de un Copolímero de Etileno/Vinilacetato que Contiene 39,1% de Vinilacetato

		<u>CARACTERIZACION DEL PRODUCTO</u>			
5.	<u>Exp. N°</u>	<u>Persona</u>	<u>Peso Recuperado g</u>	<u>% de Vinilacetato Residual por Saponificación</u>	<u>Caudal en Fusión g/10 min</u>
	1-1	A	-	23,80	13,8
	1-2	"	324,8	23,81	11,2
10.	1-3	"	319	24,0, 23,77	9,5
	1-4	"	332	25,88	-
	1-5	"	344,4	25,17	-
	1-6	B	-	23,3	9,5
	1-7	B	310,9	25,05	16,8
15.	1-8	B	309,9	19,0	8,2
	1-9	B	309,3	18,8, 18,0	9,38

EJEMPLO 2

20. Este ejemplo implica un análisis del efecto de la adición de agua sobre la reacción de alcohólisis parcial del Ejemplo 1. - - - - -

25. Una técnica realizable para aislar los copolímeros de tipo caucho, parcialmente hidrolizados, de etileno-vinilacetato se ilustra también y en ésta el copolímero hidrolizado en solución de benceno-metanol se vierte con cuidado en metanol en exceso y se deja reposar brevemente antes de la agitación. Empleando este proceso, es necesario dejar que la solución polimérica y el metanol reposen conjuntamente



5. sin perturbaciones durante cierto tiempo antes de intentar precipitar el producto de resina en una forma de partículas, de grumo. Si los dos líquidos se agitan enseguida el producto de resina se separa invariablemente como una masa única que se pega tenazmente al agitador y que no se rompe en forma de partículas o de grumo. - - - - -

10. En esta operación el benceno substituyó al xileno del Ejemplo 1 para facilitar el secado del producto final. Se eligió un buen tipo de benceno derivado de petróleo (Phillips Petroleum Co.) y se colocó una parte en una lata metálica de 5 galones (aprox., 18,9 l) bajo N<sub>2</sub>. Se empleó de manera similar una lata de 5 galones (aprox., 18,9 l) de metanol (U.S. Industrial Chemicals Co., tipo bidón). Según el análisis de Karl Fischer el benceno contenía 269-310 ppm de agua y el metanol contenía 57-69 ppm de agua (veáanse las Tablas II y III). No se secó ningún disolvente antes del uso pero ambos recipientes de reactivo se mantuvieron cerrados y bajo N<sub>2</sub>. - - - - -

15.

20. Se realizaron primero reacciones triplicadas de hidrólisis en los disolventes, directamente de las latas de suministro, sin adición de agua. Luego, en un juego sucesivo de operaciones triplicadas, se añadieron 1.000 ppm de agua a las soluciones de metanol del catalizador de metóxido sódico inmediatamente antes de su adición al copolímero disuelto en benceno. De manera similar, se realizaron también juegos de operaciones triplicadas en las que se añadieron 2.000 y 4.000 ppm. - - - - -

25.



- En un matraz de reacción, de vidrio, de 2 litros y tres cuellos, provisto de un agitador de paletas accionado mecánicamente, de condensador de reflujo, de embudo de adición, de baño de aceite de calentamiento y de suministro de nitrógeno, se dispusieron 500 ml de benceno desde la lata de suministro. El benceno se calentó entonces a 75-80°C y se añadieron 125,0 g de la resina de etileno-vinilacetato del Ejemplo 1 (39,1% de vinilacetato), en 1/2 horas. Después de otra 1/2 hora de agitación adicional para disolver la resina, la solución se enfrió a 55-60°C y, durante 1/2 hora, se añadió una solución preparada a partir de 130 ml de metanol de la lata de suministro y de una alícuota de 45 ml de una solución de metóxido sódico preparada disolviendo bajo N<sub>2</sub> 1,223 g de sodio metálico en 875 ml de metanol de la lata de suministro. Esta solución de metóxido sódico se utilizó en todos los experimentos de este Ejemplo. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La alcoholólisis se prosiguió durante otras 3 1/2 horas a 58 ± 1°C, y entonces la reacción se terminó por adición de 0,25 ml de ácido acético glacial. La solución de producto hidrolizado se vertió cuidadosamente en 1.600 ml de metanol ordinario frío en un matraz de 5 litros provisto de agitador. Después de reposar durante 10 minutos, el contenido se agitó vigorosamente durante 5 minutos. El metanol se decantó y se añadieron 1.600 ml más de metanol. Después de agitación durante 5 minutos el metanol de lavado se decantó de nuevo. La masa grumosa del producto precipitado se recogió y se secó al vacío a 60°C durante la noche. - - - -
- 20.
- 25.



5. Este proceso se repitió dos veces y luego se realizaron experimentos triplicados con adiciones de agua de 1.000, 2.000 y 4.000 ppm. Los resultados se resumen en la Tabla 2. En cada caso el precipitado producido era un grumo incoloro, del tipo caucho: - - - - -

TABLA 2

Alcoholisis de un Copolímero de Etileno-Vinilacetato (39,1% de Vinilacetato) en Presencia de Agua Añadida

10.	<u>Experi- mento Nº</u>	<u>Cantidad de H<sub>2</sub>O Añadida, ppm</u>	<u>Peso de Producto, g</u>	<u>Vinilacetato Residual (Saponificación) %</u>
	2-1	Ninguna <sup>1</sup>	108,0	20,66
	2-2	"	103,7	19,32
	2-3	"	103,0	20,34
15.	2-4	1000	110	29,90
	2-5	"	111,3	30,64
	2-6	"	111,6	30,50
	2-7	2000	115,9	32,96
	2-8	"	114,1	32,51
20.	2-9	"	115,1	32,19
	2-10	4000	116,2	33,49
	2-11	"	116,9	34,21
	2-12	"	115,7	34,04

25. 1. El contenido de agua del benceno y del metanol se comprobó de tanto en tanto durante este estudio y el descrito en el Ejemplo 3. Los contenidos de agua según Karl Fischer en el benceno eran de 287, 295, 310, 306, 307 y 269 ppm. En el metanol los resultados fueron de 65, 66, 79, 65, 69 y 57.

EJEMPLO 3

30. Este ejemplo comprende otro cuidadoso estudio del



efecto de la adición de agua en la alcoholólisis de un copolímero de etileno-vinilacetato, similar al Ejemplo 2 pero utilizando un copolímero de etileno-vinilacetato que contiene menos vinilacetato. - - - - -

5. Se dispusieron 500 ml de benceno de la lata de su ministro descrita en el Ejemplo 2 en un matraz de reacción equipado como se ha descrito en aquél. El benceno se calentó a 75-80°C y se añadieron al mismo, durante un período de 1/2 hora, 125,0 g de un copolímero de etileno-vinilacetato
10. que contenía 27,8% de vinilacetato por saponificación y que tenía un caudal en fusión de 2,3 g/10 min. Después de agitación y calentamiento durante otra 1/2 hora a 75-80°C para acabar la disolución del copolímero, la solución se enfrió a 55-60°C. Dentro de la siguiente 1/2 hora se añadió gradual
15. mente una solución preparada a partir de 160 ml de metanol y una alícuota de 15 ml de una solución de catalizador de metóxido sódico (preparada disolviendo 7,986 g de sodio metálico en 400 ml de metanol, bajo nitrógeno). Todo el metanol se sacó de la lata de suministro del Ejemplo 2 y se uti
20. lizó sin secado. La misma solución de catalizador se utilizó en todos los experimentos de este ejemplo. Después de acabar la adición de la solución diluida de catalizador, la reacción se prosiguió otras tres horas a  $58 \pm 1^\circ\text{C}$  y luego se terminó por adición de 1,0 ml de ácido acético glacial.-
25. En esta serie de experimentos el producto era un sólido granular frágil. Se aisló mediante la adición gradual, en un período de 1 hora, de 500 ml de metanol ordinario del



tipo bidón, con agitación a  $58 \pm 1^\circ\text{C}$ . Después de agitación durante otros 15 minutos, la suspensión se enfrió a  $30^\circ\text{C}$ , el producto se recogió por filtración y se lavó dos veces con porciones alternadas de 300 ml de agua y de metanol. El

5. producto se secó durante la noche al vacío a  $60^\circ\text{C}$ . - - - -

Se repitió el proceso de alcoholólisis otras dos veces. Se repitió de nuevo el mismo proceso otras tres veces pero se añadieron 0,675 ml de agua (1.000 ppm de agua añadida basada en el metanol utilizado en la reacción) a la solución diluida de catalizador inmediatamente antes de añadirla a la solución de copolímero de etileno-vinilacetato. Se realizaron también otros experimentos triplicados en que se añadieron 2.000 ppm de agua. Los resultados de todo el estudio se ilustran en la Tabla 3: - - - - -

10.

15.

TABLA 3

Alcoholólisis de un Copolímero de Etileno-Vinilacetato (27,8% de Vinilacetato) en Presencia de Agua Añadida

Experi- mento Nº	Cantidad de H <sub>2</sub> O Añadida, ppm	Peso de Producto, g	Vinilacetato Residual (Saponificación) %	
20.	3-1	Ninguna <sup>1</sup>	87,5	2,39
	3-2	"	98,1	2,72
	3-3	"	100,1	2,58
	3-4	1000	113,7	12,93
25.	3-5	"	112,4	12,90
	3-6	"	115,4	12,86
	3-7	2000	116,0	15,75
	3-8	"	115,8	15,69
	3-9	"	114,4	15,52

30.

1. Véase la nota al pie de la Tabla 2.



EJEMPLO 4

5. Este ejemplo ilustra que pueden alcoholizarse copolímeros en grageas de etileno-vinilacetato en la fase sólida para proporcionar copolímeros hidrolizados de etileno-vinilacetato de contenido residual de vinilacetato uniforme de una operación a otra. - - - - -

10. La alcoholólisis se realizó en metanol en presencia de hidróxido sódico. El metanol empleado no se secó antes del uso. Según el distribuidor, el contenido nominal de agua es de 0,1%. Dado que se utilizó la misma calidad de metanol en todos los experimentos de este ejemplo, resulta evidente que no es el contenido real de agua lo importante para la reproducibilidad del vinilacetato residual en el producto de alcoholólisis, sino el hecho de que, según la presente, el nivel de agua se mantenga substancialmente constante de un experimento a otro. - - - - -

20. En un matraz de reacción del tipo descrito en el Ejemplo 1 se introdujeron 1.600 ml de metanol de un contenido nominal de agua de 0,1% y 28,0 g (0,775 mol) de grageas de hidróxido sódico. La suspensión se agitó hasta que el hidróxido sódico se hubo disuelto y la solución se enfrió entonces a 30°C. Después de ello, se añadieron 1.000 g del copolímero de etileno-vinilacetato del Ejemplo 1 en forma de grageas. La suspensión de grageas se calentó a 45°C durante un período de 1/2 hora y luego se agitó a 45°C durante un período de 4 horas. - - - - -



- 5 3

Toda la reacción se realizó bajo nitrógeno y no se eliminó, durante la reacción, azéotrope metilacetato-metanol. Bajo estas condiciones, las grageas de copolímero de etileno-vinilacetato se convirtieron en grageas de copolímero parcialmente hidrolizado de etileno-vinilacetato, sin aglomeración ni decoloración. Al final del período de reacción el medio se decantó y las grageas parcialmente hidrolizadas se lavaron añadiendo metanol acuoso al 90% y decantando y refluyendo finalmente durante 5 minutos con dos porciones nuevas de metanol acuoso al 90%. Las grageas parcialmente hidrolizadas se secaron durante la noche al vacío aproximadamente a 60°C. - - - - -

Se realizó un segundo experimento idéntico al siguiente día utilizando el mismo copolímero de etileno-vinilacetato y más etanol del indicado. Las propiedades de los dos productos parcialmente hidrolizados de etileno-vinilacetato se resumen en la Tabla 4: - - - - -

TABLA 4

20.	<u>Experi- mento Nº</u>	<u>Peso de Producto</u>	<u>Vinilacetato Residual % (Saponificación)</u>	<u>Caudal en Fusión g/10 min</u>	<u>Na<sup>+</sup> Residual, ppm</u>
	4-1	902,1	23,53	7,2	320
	4-2	897,4	23,51	8,18	310

EJEMPLO 5

25. Este ejemplo ilustra la alcoholólisis de la misma



resina en grageas de etileno-vinilacetato utilizada en el Ejemplo 1, cuando el grado de hidrólisis del producto es substancialmente inferior al obtenido según el Ejemplo 4. -

5. En el reactor descrito en el Ejemplo 4, se disolvieron 13,1 g (0,327 mol) de grageas de hidróxido sódico bajo nitrógeno en 1.000 ml de metanol de tipo bidón. A la solución se le añadieron 1.000 g de la resina de etileno-vinilacetato del Ejemplo 1. La suspensión de grageas se agitó y se calentó a 45°C durante un período de 1/2 hora y la reacción se prosiguió con agitación y calentamiento bajo nitrógeno durante otras 3 horas. El medio de alcoholisis se decantó y se substituyó por 1.500 ml de metanol que se agitó durante 5 minutos y se decantó. Se repitió este último proceso de decantación y lavado y las grageas se secaron al vacío. - - - - -

10.

15.

El proceso de alcoholisis se repitió en un segundo experimento utilizando la misma calidad de metanol para el medio de alcoholisis excepto que el producto final se enjuagó primero con metanol acuoso al 90% y luego se lavó dos veces más por calentamiento a 45°C durante 15 minutos en metanol acuoso al 90%. Las grageas se secaron al vacío y estaban libres de toda decoloración. Se describen adicionalmente en la Tabla 5: - - - - -

20.





TABLA 5

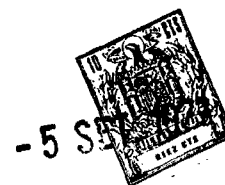
Experimento Nº	Peso g	Vinilacetato Residual % (Saponificación)	Caudal en Fusión g/10 min
5. 5-1	945,0	32,79	19,6
5. 5-2	938,0	30,85	8,4

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la reproducibilidad observada en dos experimentos en que se alcoholizó parcialmente, en solución de xileno-metanol, un copolímero de etileno-vinilacetato que contenía 52,2% de vinilacetato (por saponificación) y que tenía un caudal en fusión de 62 g/10 min. - -

La alcoholólisis se realizó de la manera y en el reactor descritos en el Ejemplo 1. A 750 ml de xileno, seco por paso a través de tamices moleculares activados, se les añadieron, durante 1/2 hora y a 70-75°C, 375 g de resina de etileno-vinilacetato. Después de 15 minutos más de agitación y calentamiento, la resina se había disuelto completamente. La solución se enfrió a 55-60°C y se añadieron 750 ml de metanol de un contenido nominal de agua de 0,1%, durante 1/2 hora. A esto siguió la adición, durante otra 1/2 hora, de una solución de catalizador de metóxido sódico, preparada disolviendo 1,81 g de sodio metálico (79 mM de metóxido sódico) en 525 ml de metanol de la misma calidad. -

La reacción se prosiguió durante otras 4 horas a 55-60°C y la temperatura se elevó hasta el reflujo. Durante



la siguiente hora se añadieron 2.250 ml de metanol que contenía 9,3 ml (163 mM) de ácido acético glacial, a reflujo para precipitar el producto hidrolizado. El producto se recogió por filtración, se lavó tres veces con agua y tres veces con metanol y se secó al vacío. - - - - -

5.

Este experimento se repitió; los dos productos in coloros y granulares obtenidos se comparan en la Tabla 6: -

TABLA 6

<u>Experi</u> <u>mento</u> <u>Nº</u>	<u>Peso g</u>	<u>Vinilacetato %</u> <u>(Saponificación)</u>	<u>Caudal en</u> <u>Fusión</u> <u>g/10 min</u>	<u>Na<sup>+</sup> Residual</u> <u>ppm</u>
6-1	256	6,9	28	50
6-2	257	8,0	29	40

EJEMPLO 7

15. Este ejemplo ilustra la reproducibilidad obtenida en cuatro experimentos en que una resina de etileno-vinilacetato que tenía un caudal en fusión de 8,1 g/10 min y que contenía 19,8% de vinilacetato por saponificación, se alcoholizó parcialmente en solución de xileno-metanol. - - - -

20. La alcoholólisis se realizó de la manera y en el reactor descritos en el Ejemplo 1. A 1.500 ml de xileno, se cado por paso a través de tamices moleculares activados y calentado a 75-80°C, se les añadieron, con agitación y durante 1/2 hora, 375 g de la resina. Después de otra 1/2 hora de agitación para acabar la disolución de la resina, la

25.



5. solución se enfrió a 55-60°C y se añadió una alícuota de 60 ml de una solución de catalizador en un periodo de otra 1/2 hora. La solución de catalizador se había preparado disolviendo 1,92 g de sodio metálico en 100 ml de metanol de un contenido nominal de agua de 0,1% (50 mM de metóxido sódico). La reacción de alcoholisis se prosiguió durante otras 3 horas a 55-60°C y el producto se precipitó a esta temperatura por adición de 1.050 ml de metanol que contenía 2,25 ml (40 mM) de ácido acético glacial en un periodo de 1 hora.

10. Después de enfriar a 30°C, la suspensión de copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato se filtró y el producto se lavó una vez con metanol, dos con agua y tres veces más con metanol. El producto, después de secado al vacío a aproximadamente 60°C, era un sólido incoloro y granular. - -

15. El proceso anterior se repitió otras tres veces. Los productos obtenidos se describen en la Tabla 7: - - - - -

TABLA 7

20.	<u>Experi- mento Nº</u>	<u>Peso g</u>	<u>Vinilacetato Residual % (Saponificación)</u>	<u>Caudal en Fusión g/10 min</u>	<u>+ Na Residual ppm</u>
	7-1	355,7	12,5	8,3	-
	7-2	354,2	12,2	10	68
	7-3	352,4	11,5	9,6	80
	7-4	355,5	13,0	10	-

25. EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la hidrólisis parcial de un co-



polímero de etileno-vinilacetato que tiene un caudal en fusión de 8,9 y que contiene 9,5% de vinilacetato por saponificación. - - - - -

- La alcoholólisis se realizó de la manera y en el reactor descritos en el Ejemplo 1. A 1.500 ml de xileno, secado como se ha descrito en el Ejemplo 4 y calentado a 50-55°C, se les añadieron, con agitación y en un período de 1/2 hora, 285,5 g de la resina. Después de otra 1/2 hora de calentamiento y agitación, la resina se había disuelto y la solución se enfrió a 70°C. Durante los siguientes 10 minutos se añadió una alícuota de 60 ml de una solución de 1,2 g de grageas de hidróxido sódico en 100 ml de metanol de un contenido nominal de agua de 0,1%. La reacción se prosiguió durante otras 4 horas a 70°C y, durante un período de 1 hora, se añadieron 1.100 ml de metanol que contenían 1,5 ml de ácido acético glacial para precipitar el producto copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato y destruir el catalizador. La suspensión resultante se enfrió a 30°C y se filtró. El producto aislado se lavó una vez con metanol, dos veces con agua y tres veces más con metanol y se secó al vacío. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se realizaron otros cuatro experimentos en los que no se variaron ni el proceso ni los materiales utilizados. Los productos copolímero parcialmente hidrolizado de etileno-vinilacetato de cada caso eran polvos blancos que se comparan en la Tabla 8: - - - - -

25.



TABLA 8

<u>Experi- mento Nº</u>	<u>Peso g</u>	<u>Vinilacetato Residual % (Saponificación)</u>	<u>Caudal en Fusión g/10 min</u>	<u>Na<sup>+</sup> Residual ppm</u>
5. 8-1	255,1	4,1	8,4	-
8-2	340,4 <sup>1</sup>	4,5	8,6	2
8-3	241,4	4,3	9,1	-
8-4	338,9 <sup>1</sup>	4,2	8,9	-
8-5	240,8	4,0	8,9	1

10. 1. Estas operaciones se corrigieron por un factor de 33%. - - - - -

EJEMPLO 9

15. Este ejemplo ilustra la alcoholólisis más pronunciada o exhaustiva de un copolímero de etileno-vinilacetato que contiene 26% de vinilacetato en peso y que tiene un caudal en fusión de 2-3 g/10 min. - - - - -

20. Un matraz de reacción, de vidrio, de 5 litros y 3 cuellos, se equipó de un agitador de paletas accionado mecánicamente, condensador de reflujo, un embudo de adición, baño de aceite de calentamiento y entrada de nitrógeno. El matraz se lavó con nitrógeno antes de iniciar la reacción de alcoholólisis y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno en el mismo durante toda la reacción. - - - - -

Al matraz se le añadieron 1.500 ml de xileno, secado por paso a través de tamices moleculares activados, bajo



- nitrógeno. Después de calentar el xileno a 60-65°C, se añadieron lentamente 375 g de la resina con agitación. Cuando la resina estuvo del todo añadida la mezcla se calentó durante 15 minutos más, cuando la solución fue completa. La
5. solución que contenía la resina se enfrió entonces a 55-60°C y, durante un período de 1/2 hora, se añadieron a la misma 525 ml de metanol que contenía 1,67 g de sodio metálico disueltos en el mismo (0,39 g, 0,0725 mol de metóxido sódico). La alcoholólisis se prosiguió durante 3 1/2 horas a 4 horas
10. más por agitación y calentamiento a 55-60°C, después de lo cual la temperatura se aumentó hasta el reflujo y, durante un período de 1 hora, se añadieron gradualmente, a la temperatura de reflujo, 1.500 ml de metanol. Después de otros 15 minutos a reflujo, la suspensión fina que se había formado se enfrió a 30°C y el sólido contenido en la misma se
15. recogió por filtración. Después de lavar dos veces con agua (250 ml) y dos veces con metanol (250 ml), la torta del filtro se secó al vacío aproximadamente a 55°C. El producto era un polvo blanco; pesaba 325,7 g. - - - - -
20. Cuando, en otro experimento, la etapa de precipitación se realizó por debajo de la temperatura de reflujo, el producto precipitado era de naturaleza muy gelatinosa y se halló una considerable dificultad para sacarlo del reactor, filtrarlo y lavarlo. En cambio, cuando se precipitó como se
25. ha indicado, el producto se obtenía como una suspensión fluida que no presentaba dificultades para sacarlo del



reactor y que era fácil de filtrar y de lavar. El color de la suspensión permanecía en el líquido filtrado. - - - - -

5. El anterior proceso de repitió varias veces para obtener suficiente material para el examen de las propiedades físicas (Tabla 9A). Las propiedades físicas de una mezcla de este copolímero hidrolizado de etileno/vinilacetato aparecen en la Tabla 9B: - - - - -

TABLA 9A

Alcoholólisis Exhaustiva de Copolímeros de Etileno-Vinilacetato

10. Composición del copolímero: 26% de vinilacetato  
 Caudal en fusión del copolímero: 2 g/10 min  
 $\eta_{inh}$  del copolímero: 0,67 dl/g /1  
 Copolímero cargado: 37,5 g

Producto Hidrolizado de Resina

15. Experimento Nº	g	$\eta_{inh}^1$	Vinilacetato Residual % <sup>2</sup>	Na <sup>+</sup> Residual ppm <sup>4</sup>
9-1	218,0 <sup>3</sup>	0,66	1,0 ± 0,5	106
9-2	325,77	0,64	1,0 ± 0,5	170
20. 9-3	325,3	0,65	1,0 ± 0,5	84
9-4	320,2	0,64	1,1 ± 0,5	95
9-5	325,7	0,65	1,1 ± 0,5	100

1. La viscosidad inherente,  $\eta_{inh}$ , de una solución de polímero es definida como el logaritmo natural de la viscosidad relativa dividido



5. por la concentración en g/decilitro (W.R. Sorenson y T.W. Campbell, "Preparative Methods of polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, p. 35). En estos experimentos la viscosidad inherente se determinó sobre la base de 0,50 g del producto hidrolizado de resina/100 ml en ciclohexanona a 75°C.
2. Análisis de película por infrarrojos, calibrado por saponificación.
  3. La carga de reaccionantes en este experimento se redujo en un tercio.
10. 4. Análisis por absorción atómica.

TABLA 9B

Efecto de la Hidrólisis Exhaustiva sobre las Propiedades Físicas de los Copolímeros de Etileno/Vinilacetato

<u>Resina</u>	<u>No hidrolizada</u> <sup>1</sup>	<u>Hidrolizada</u> <sup>2</sup>
15. Caudal en fusión, g/10 min	3	5,94
Contenido de acetato de vinilo, % en peso	26 - 28	1,0 ± 0,5
Densidad, g/cc	0,950	0,9648
Resistencias a la tracción, psi <sup>3</sup>		
En el límite elástico,	480	2570
20. En la ruptura,	1750	1980
Alargamiento, %	710	200
Módulo de elasticidad a tracción, psi <sup>5</sup>		
1% módulo secante	2990	70,500
2% módulo secante	-	58,200
25. Rigidez a la torsión, psi	2500	71,900
Rigidez a la flexión, psi	1700	68,931
Dureza Shore D	28	60
Punto de reblandecimiento Vicat, °C	47	105,0
Fragilidad a bajas temperaturas, F/50, °C	< -76	< -76



Grieta de esfuerzos, F/50, h <sup>4</sup>	-	1,0
Resistencia a la abrasión, Taber		
Pérdida de peso/1.000 ciclos, g		0,0379
(Ruedas H-18, 1.000 g)		

- 
- 5.
    - 1. Se dan las propiedades típicas de esta resina.
    - 2. Mezcla de las 5 resinas hidrolizadas substancialmente de forma completa de la Tabla 9A.
    - 3. Muestra D-412; separación de las crucetas 12 pulgadas/min (aprox., 304 mm/min; 1 psi = 0,07 kg/cm<sup>2</sup>).
  - 10.
    - 4. Muestras no recocidas antes del ensayo.
    - 5. Método ASTM D638-67T.

EJEMPLO 10

15. Este ejemplo ilustra la alcoholisis exhaustiva de un copolímero de etileno/vinilacetato que contiene 39% de vinilacetato en peso y que tiene un caudal en fusión de 5,8 g/10 min.-----

20. Los experimentos de alcoholisis se realizaron en el aparato y de la manera descritos en el Ejemplo 9, excepto que se utilizaron 2 l de metanol para la precipitación. Los resultados de cuatro experimentos idénticos se indican en las Tablas 10A y 10B:-----

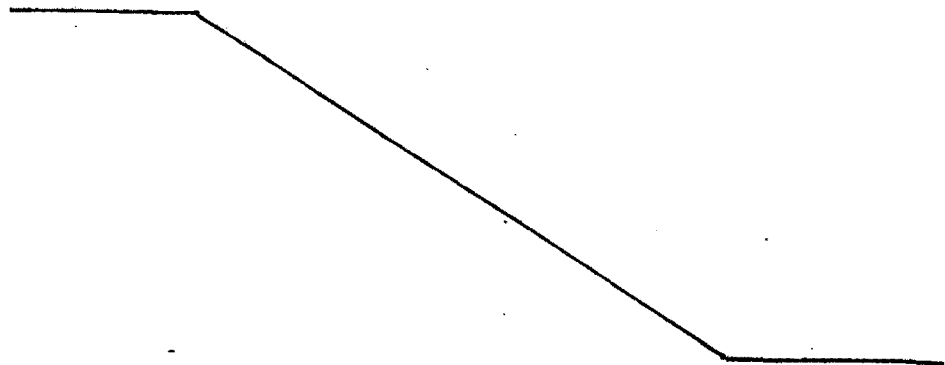




TABLA 10A

Alcoholisis Exhaustiva de Copolímeros de Etileno/Vinilacetato

Composición del copolímero: 39,1% de vinilacetato en peso  
 Caudal en fusión del copolímero: 5,8 g/10 min  
 5.  $\eta_{inh}$  del copolímero: 0,69 dl/g<sup>1</sup>  
 Copolímero cargado: 375 g

Producto Hidrolizado de Resina

Experi- mento	g	$\eta_{inh}$ <sup>1</sup>	Acetato de Vinilo Residual % <sup>2</sup>	Na <sup>+</sup> Residual ppm <sup>3</sup>
10. 10-1	288,5	0,72	1,2 ± 0,6	70
10-2	282,2	0,71	1,3 ± 0,8	60
10-3	277,4	0,73	1,3 ± 0,8	30
10-4	284,7	0,71	1,5 ± 0,6	50

1. 0,500 g/100 ml, ciclohexanona, 75°C.  
 15. 2. Análisis de película por infrarrojos, calibrado por saponifi-  
 cación.  
 3. Absorción atómica.

TABLA 10B

20. Efecto de la Hidrólisis Exhaustiva sobre las Propiedades Físicas de los Copolímeros de Etileno-Vinilacetato

Resina	No hidrolizada <sup>1</sup>	Hidrolizada <sup>2</sup>
Caudal en fusión, g/10 min	5 - 9	7,09
Contenido de acetato de vinilo, % en peso	38 - 41	1,3 ± 0,8



	Densidad, g/cc	0,970	0,9876
	Resistencia a la tracción, psi <sup>3</sup>		
	En el límite elástico,	-	2690
	En la ruptura,	-	2680
5.	Alargamiento, %	-	460
	Módulo de elasticidad a tracción, psi <sup>3</sup>		
	1% módulo secante	600	67,600
	2% módulo secante	-	59,200
10.	Rigidez a la torsión, psi	800	82,350
	Rigidez a la flexión, psi	-	65,500
	Dureza Shore D	13	62
	Punto de reblandecimiento Vicat, °C	38	101,5
15.	Fragilidad a bajas temperaturas, F/50, °C	<-76	<-76
	Grieta de esfuerzos, F/50, h <sup>4</sup>	-	48
	Resistencia a la abrasión, Taber		
	Pérdida de peso/1.000 ciclos, g	-	0,0418

- 
1. Se dan las propiedades típicas de esta resina.
  20. 2. Mezcla de las 4 resinas hidrolizadas substancialmente de forma completa de la Tabla 10A.
  3. Muestra D-412; separación de las crucetas 12 pulgadas/min (aprox., 304 mm/min; 1 psi = 0,07 kg/cm<sup>2</sup>).
  4. Muestras no recocidas antes del ensayo.
  25. 5. Método ASTM D638-67T.
-



EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la alcoholisis exhaustiva de un copolímero de etileno-vinilacetato que contiene 32,4% de vinilacetato en peso (saponificación) y que tiene un caudal en fusión de 15 g/10 min, para producir un copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato en forma de un polvo blanco de libre fluencia cuyo 94% está formado por partículas que tienen tamaños del orden de 75 a 300 micras, tamaño de partículas interesante para las aplicaciones de recubrimiento de polvo. - - - - -

En un autoclave agitado de 50 galones (aprox., 188 l) y con camisa de agua, bajo nitrógeno, se introdujeron 175 libras (aprox., 79,4 kg) de xileno y se disolvieron en el mismo 54,0 libras (aprox., 24,5 kg) del anterior copolímero de etileno-acetato de vinilo. La solución de resina se ajustó a 140°F (aprox. 60°C) y se añadió, durante un período de 1/2 hora a 140°F (aprox., 60°C), una solución de metóxido sódico constituida por disolución de 101 g de sodio metálico en 55,5 libras (aprox., 25,2 kg) de metanol bajo nitrógeno. La reacción se prosiguió durante 3 horas a 146-152°F (aprox., 63-66°C) con agitación. En este momento el producto hidrolizado se precipitó por medio de la adición gradual de 238,0 libras (aprox., 108 kg) de metanol que contenía 363 ml de ácido acético glacial a 148-154°F (aprox., 64-68°C) durante un período de 1/2 hora. - - - - -

Se prosiguió el reflujo durante otro período de 1/2



5. hora y el contenido del autoclave se agitó durante la noche sin aplicación de calor. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con metanol y agua y se secó. El producto fueron 38,0 libras (aprox., 17,2 kg) de un polvo de libre fluencia; vinilacetato residual 1,3%; caudal en fusión 30,5 g/10 min; ion de sodio residual 10 ppm. El análisis en tamiz del polvo dió los resultados siguientes: - - - - -

TABLA 11

10.	<u>Serie U. S. Tamiz No. (Gama)</u>	<u>Designación, Micras</u>	<u>Porcentaje mayor</u>
	+ 50	+297	2,2
	+100, - 50	+149, - 297	52,6
	+140, - 100	+105, - 149	29,1
	+200, - 140	+ 74, - 105	12,1
15.	-200	- 74	4,0

EJEMPLO 12

20. Este ejemplo ilustra la alcoholólisis parcial de un copolímero de etileno-vinilacetato que contiene 44,3% de vinilacetato en peso y que tiene un caudal en fusión de 31 g/10 min, en el cual el producto copolímero parcialmente hidrolizado se aísla como un grumo del tipo caucho por medio de las sucesivas etapas de (1) lavar con agua la mezcla de reacción acabada para eliminar el alcohol no utilizado,



5. el metilacetato y los residuos de catalizador, (2) eliminar solvente benceno por medio de destilación al vapor, en presencia de un agente superficialmente activo no iónico y (3) enfriar la dispersión acuosa del grumo de copolímero hidrolizado hasta que pueda filtrarse sin coagulación. - - -

10. En un matraz de reacción, de vidrio y de 2 litros, bajo nitrógeno, se sometieron 125 g del copolímero anterior a alcoholólisis en una mezcla de 500 ml de benceno y 125 ml de etanol, habiéndose secado anteriormente ambos solventes por paso a través de tamices moleculares activados, bajo nitrógeno. Los 125 ml de etanol contenían catalizador de etóxido sódico, preparado in situ disolviendo en los mismos 0,13 g de sodio metálico (5,6 mm, 0,30 g de etóxido sódico) que se añadieron durante un período de 25 minutos al copolímero disuelto en el benceno a 62°C. La mezcla de reacción se agitó a 58-60°C durante otras 5 horas y entonces se añadieron 4,0 ml (70 mm) de ácido acético glacial para destruir el catalizador. - - - - -

20. A la mezcla de reacción se le añadieron 300 ml de agua. Una emulsión formada con la misma no se escindió al reposar durante la noche. A 600 ml (547 g) de esta emulsión se les añadieron entonces 600 ml de agua adicional. Se separaron entonces limpiamente las capas orgánica y acuosa. La capa orgánica se lavó de nuevo con agua y se sacaron de la misma muestras de 66 g para los experimentos de formación de grumo. - - - - -

25.



5. Cada experimento de formación de grumo se realizó añadiendo gradualmente la parte de 66 g de la capa orgánica lavada que contenía el copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato a 500 ml de agua hirviente en un aparato de destilación al vapor en el cual se introdujo simultáneamente vapor. En cada uno de los experimentos se añadió previamente al agua, para fomentar la formación de grumos, una cantidad diferente de agente superficialmente activo. - - -

10. Los resultados de los experimentos indican que la adición de aproximadamente 0,07% en peso de Pluronic F-98, un surfactante no iónico del tipo polialquilenoóxido, es deseable para proporcionar una buena formación de grumos del producto copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato. Se prefiere también enfriar la dispersión acuosa del grumo antes del filtrado para evitar la aglomeración en el filtro.

15.

TABLA 12

Experi- mento Nº	Concentración de Pluronic F-98 en agua, %	Naturaleza del producto precipitado
12-1	0,007	sin espuma; el producto coagula
20. 12-2	0,014	" "
12-3	0,023	espumación; se forma algún grumo pero el producto coagula
25. 12-4	0,07	espumación; el producto forma grumos, pero se aglomeran en el filtro cuando se filtra en caliente (> 50°C)
30. 12-5	0,07	espumación; el producto forma grumo; el grumo se recoge por filtración después de enfriado (< 50°C)



1. Un surfactante no iónico compuesto por un copolímero en bloque que contiene unidades repetitivas de óxido de etileno y de óxido de propileno, obtenible comercialmente de la Wyandotte Chemicals Corp.

5.

EJEMPLO 13

- Este ejemplo ilustra la alcoholólisis parcial de un copolímero de etileno-vinilacetato, que contiene 44,3% de vinilacetato en peso y que tiene un caudal en fusión de 31 g/10 min, en la cual se aísla el producto copolímero parcialmente hidrolizado como grumo del tipo caucho por medio de las etapas sucesivas de (1) hacer entrar en contacto, con cuidado, la mezcla acabada de reacción de alcoholólisis con alcohol precipitante bajo condiciones de mínima agitación o sin agitación, (2) dejar que la mezcla así obtenida permanezca en contacto sin aplicar agitación durante períodos de 10-20 minutos y (3) aplicar finalmente agitación para precipitar el copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato producto como un grumo del tipo caucho.-
- 10.
- 15.

- En un matraz de reacción, de vidrio y de 2 litros, bajo nitrógeno, se sometieron 125 g del anterior copolímero a alcoholólisis en una mezcla de 500 ml de xileno y 175 ml de una solución metanólica de catalizador de metóxido sódico. Se prepararon los 175 ml de solución metanólica de catalizador disolviendo 0,574 g de sodio metálico en 175 ml de metanol, extrayendo 18 ml de los mismos (2,6mM de metóxido sódico) y diluyéndolos con 157 ml de metanol nuevo. La solución catalizadora resultante se añadió a la
- 20.
- 25.



reacción en un período de 30 minutos a 55-60°C. La mezcla de reacción se agitó a 55-60°C durante otras 3,5 horas y luego se añadieron 0,2 ml (3,3 mM) de ácido acético glacial para destruir el catalizador. - - - - -

5. A 800 ml de metanol, en un matraz de 2 litros provisto de agitador, se les añadieron con cuidado 400 ml de la solución acabada de reacción. El contenido del matraz se dejó reposar en contacto durante 10 minutos sin agitación. La agitación se inició entonces y el producto copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato se separó como tacos muy pequeños que no se pegaron a la paleta del agitador. El producto se recuperó por filtración, se lavó con metanol y se secó a 40°C al vacío. Se retuvo la forma de grumo granular.
10. El producto final contenía 29,0% de vinilacetato residual por saponificación y tenía un caudal en fusión de 34,7 g/10 min. Cuando la solución de reacción acabada se vertió simplemente en un exceso de metanol con agitación inmediata, el producto polimérico se separó como una masa sólida que se pegó a la paleta del agitador y que no podía romperse para
15. formar un grumo. - - - - -
- 20.

EJEMPLO 14

25. Este ejemplo ilustra el efecto de la concentración de catalizador de metóxido sódico sobre el curso de la alcoholólisis de un copolímero de etileno-vinilacetato que contiene 39,1% en peso de vinilacetato (saponificación) y que tiene un caudal en fusión de 5,8 g/10 min, en que la



cantidad de metanol utilizada para la alcoholisis es aproximadamente igual a la cantidad estequiométrica requerida para el grado deseado de alcoholisis. - - - - -

5. En este ejemplo y en el Ejemplo 14, los suministros de benceno y de metanol utilizados en la reacción de alcoholisis contenían 254 y 245 ppm de agua, respectivamente, según el análisis de Karl Fischer y se almacenaron en recipientes metálicos cerrados bajo nitrógeno para asegurarse de que el nivel de agua permanecía relativamente constante de una operación a otra. Los análisis de agua fueron de 215 y 607 ppm en los reactivos correspondientes después de acabados los experimentos de este ejemplo y del Ejemplo 14. - - - - -

15. En un matraz de reacción, de vidrio, de 2 litros y de 3 cuellos, provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo, embudo de goteo y baño de calentamiento se introdujeron, bajo nitrógeno, 300 ml de benceno, después de lo cual se añadieron y disolvieron, con calentamiento y agitación a 75-80°C, 125 g del copolímero de etileno-vinilacetato. Después de ello, se añadió, a 75°C, una solución de 100 ml de benceno adicional y 11,2 ml de solución de catalizador de metóxido sódico, en un período de 25 segundos. La solución de catalizador se había preparado disolviendo y haciendo reaccionar 1,39 g de sodio metálico, acabado de cortar, en 56,8 ml de metanol (0,375 mol de meta-

20.

25.



nol, 0,0125 mol de metóxido sódico). - - - - -

5. La reacción prosiguió con calentamiento y agitación a 68-72°C durante un periodo total de dos horas. El medio de reacción se hizo amarillo y algo menos viscoso después de la adición de la solución de catalizador. La reacción se acabó añadiendo 1,1 ml de ácido acético glacial para destruir el catalizador y la mezcla líquida de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se embotelló. - - - - -

10. El anterior proceso se repitió otras dos veces para proporcionar un juego de tres experimentos de reproducibilidad. - - - - -

15. En una segunda serie de tres experimentos se repitió de nuevo el anterior proceso excepto que se utilizaron 11,2 ml de la solución metanólica de catalizador de metóxido sódico, que se había preparado a partir de 3,61 g de sodio y 56,8 ml de metanol (0,262 mol de metanol, 0,33 mol de metóxido sódico). En estas alcoholisis, la solución se hizo extraordinariamente viscosa después de la adición del catalizador y la mayor viscosidad desapareció sólo después de añadir 2,9 ml de ácido acético glacial para terminar la reacción después del periodo de reacción de 2 horas. - - -

20. Se pesó cada uno de los productos acabados de la reacción de alcoholisis y la mitad de la cantidad total se extrajo y diluyó con aproximadamente la mitad de su volumen de benceno adicional. La solución diluída resultante se

25.



5. destiló entonces al vapor añadiéndole gradualmente hasta aproximadamente 1 litro de agua a través de la cual se hizo pasar vapor vivo. Antes de empezar esta operación se añadió 0,72 g de Pluronic F-98 al agua para favorecer la separación del producto copolímero de etileno-vinilacetato como grumo del tipo caucho. - - - - -

10. De cada una de las seis soluciones acabadas de alcoholisis se recuperó el copolímero hidrolizado de etileno-vinilacetato como un grumo blancuzco, del tipo caucho, que se lavó con agua y se secó al vacío a 45°C. La caracterización de estos productos aparece en la siguiente tabla: - -

TABLA 14

<u>PRODUCTO</u>							
<u>Contenido de Vinilacetato</u>							
15.	<u>Exp. No</u>	<u>Metanol<sup>4</sup> mol</u>	<u>NaOCH<sup>4</sup> mol</u>	<u>Cantidad g</u>	<u>Rendimiento %<sup>2</sup></u>	<u>Cal. Hallado<sup>3</sup></u>	<u>CF g/10 min</u>
	14-1	0,275	0,0125	No detdo.	-	22,3	10,0
	14-2	"	"	100,2	93,6	"	5,4
	14-3	"	"	103,0	91	"	5,45
20.	14-4	0,262	0,033	91,0	78,5	23,0	0,23
	14-5	"	"	101,2	88	"	0,72
	14-6	"	"	106,0	91,5	"	0,85

1. Doble del peso del producto aislado.



- 2. Los rendimientos inferiores reflejaban probablemente pérdidas superficiales que tenían lugar en la manipulación de soluciones viscosas.
- 3. Saponificación.
- 5. 4. Se estableció una curva que relaciona la densidad de soluciones de metóxido sódico con los gramos de sodio disueltos por mililitro de metanol utilizado para prepararlas. Suponiendo que la reacción de sodio y metanol es cuantitativa, se definieron puntos derivados que daban mM de metanol y de metóxido sódico contenidos por ml de solución en función de los gramos de sodio disueltos por ml de metanol utilizado para preparar la solución.
- 10.

El examen de los datos de la tabla anterior revela que la alcoholisis de este copolímero particular de etileno-vinilacetato se hizo realmente estequiométrica, con excelente reproducibilidad de operación a operación en el contenido de vinilacetato residual, sólo con el nivel superior de catalizador. Esto se aprecia óptimamente respecto a un punto del vinilacetato residual contra la concentración de catalizador para los anteriores datos, del que resulta que el contenido residual de vinilacetato del producto varía con la concentración del catalizador al nivel inferior del catalizador, pero no al nivel superior del catalizador. - - -

Es también evidente, de la tabla anterior, que los caudales en fusión de los tres polímeros obtenidos con el nivel superior de catalizador son inferiores que los observados para los polímeros en el nivel inferior de catalizador. Todos los polímeros son solubles en tolueno y, por tanto, no están reticulados. - - - - -



EJEMPLO 15

5. Este ejemplo ilustra el efecto del tiempo de reacción sobre el curso de la alcoholólisis de un copolímero de etileno-vinilacetato que contiene 40,8% en peso de vinilacetato y que tiene un caudal en fusión de 6,8 g/10 min. La relación de catalizador de metóxido sódico a metanol presentes durante la alcoholólisis es substancialmente la de los tres últimos experimentos del Ejemplo 14, pero la cantidad total de disolvente benceno se aumentó hasta que el contenido inicial de sólidos del copolímero se redujo desde 10. aproximadamente 25% a aproximadamente 15% para facilitar la agitación, la manipulación y la destilación al vapor, así como el aislamiento del producto. - - - - -

15. Esencialmente de la manera y con el aparato descritos en el Ejemplo 14, se disolvieron 125 g de la resina de etileno-vinilacetato (40,8% de contenido de vinilacetato, CF o caudal en fusión de 6,8) en 600 ml de benceno a partir del mismo suministro utilizado en el Ejemplo 14. A esta solución se le añadió rápidamente, a 75°C, una mezcla de 100 20. ml del mismo benceno y una alícuota de 13,4 ml de una solución de metóxido sódico preparada disolviendo y haciendo reaccionar 3,61 g de sodio metálico en 56,8 ml del metanol procedente del suministro descrito en el Ejemplo 14 (0,310 mol de metanol, 0,039 mol de metóxido sódico). La reacción 25. se prosiguió con calentamiento y agitación a 68-70°C durante un período total de 2 horas, después de lo cual se



acabó por adición rápida de 2,9 g de ácido acético glacial. El producto polimérico se aisló por destilación al vapor como se ha descrito en el Ejemplo 14. - - - - -

5. El anterior proceso se repitió otras tres veces pero el tiempo de reacción de alcoholisis se mantuvo en los experimentos independientes a 40, 20 y 5 minutos. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 15: - - - - -

TABLA 15

PRODUCTO							
Vinilacetato Residual,							
<u>%</u>							
Exp. No	Tiempo Reacción min	Cantidad g	Rendimiento %	Calc. <sup>2</sup>	Hallado <sup>3</sup>	CF g/10 min	
10.	15-1	120	113	101	21,7	21,5	4,86
15.	15-2	40	105	94,5	"	21,4	4,39
	15-3	20	103	92,5	"	21,3	7,30
	15-4	5	116	103	"	21,8 <sup>4</sup>	9,1

1. Calculado a partir de la cantidad de producto aislado por destilación al vapor de una alícuota del producto de reacción.

20. 2. Se tomaron varias libras del copolímero de etileno-vinilacetato de una caja de suministro de 1.000 libras y se mantuvieron en el laboratorio en una bolsa de polietileno. Hacia el final de este estudio la muestra de laboratorio contenía 40,8% de vinilacetato por saponificación; una parte sacada del suministro del laboratorio y secada durante la noche al vacío (~5 mm) a 45°C no presentó una pérdida apreciable de peso y contenía 41,4% de vinilacetato. 25. Varias muestras subsiguientes, tomadas de la gran caja de suministro



tro contenían aproximadamente 42,5% de vinilacetato; aparentemente estas diferencias reflejan la heterogeneidad de la resina de etileno-vinilacetato. En el cálculo se utiliza el valor de 40,8%.

3. Saponificación.

- 5. 4. Puede utilizarse benceno del mismo tipo procedente de un nuevo suministro; 327 ppm de agua.

10. Los resultados indicados en la tabla demuestran que (1) la reducción de la concentración de resina durante la alcoholólisis desde 25% de sólidos (Exps. 13-4, -5 y -6) a 15% de sólidos, como anteriormente, aumenta el caudal en fusión de 0,2 - 0,9 a 4,86; (b) la reacción de alcoholólisis, cuando se realiza con cantidades substancialmente estequiométricas de alcohol, es notoriamente rápida y se acaba en 5 minutos y tal vez en un tiempo incluso más corto; y (c) 15. el caudal en fusión baja cuando aumenta el tiempo de reacción. - - - - -

20. Debe sobreentenderse que pueden realizarse varios cambios en los parámetros específicos de las realizaciones preferidas del procedimiento de alcoholólisis controlada descrito anteriormente sin salir del alcance de la presente invención. Según ello, se pretende que la descripción anterior se considere ilustrativa y no limitativa. - - - - -

N O T A

25. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la alcoholólisis de un interpolí-  
 mero de etileno-viniléster, en un medio de reacción que com-  
 prende un disolvente hidrocarburo, un alcohol de bajo punto  
 5. de ebullición y un catalizador alcalino o ácido, en que el  
 contenido total inicial de agua del medio se halla dentro  
 del orden de 1 a 10.000 ppm, caracterizado porque comprende  
 regular dicho contenido de agua durante toda la reacción y  
 durante cualesquiera operaciones sucesivas de reacción de  
 10. modo que no varíe en más del 50% de su contenido inicial,  
 para obtener un interpolímero parcialmente hidrolizado de  
 etileno-viniléster que tiene un contenido residual predeter-  
 minado de viniléster. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-  
 zado porque el disolvente hidrocarburo es una parafina lineal  
 15. o ramificada, un hidrocarburo cicloalifático o un hidrocarburo  
 aromático. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracte-  
 rizado porque el alcohol de bajo punto de ebullición es  
 20. un alcohol monohídrico que tiene de uno a cuatro átomos de  
 carbono. - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicacio-  
 nes 1 a 3, caracterizado porque el catalizador es un alcóxi-  
 do de metal alcalino o de metal alcalinotérreo cuyo grupo



alcoxi corresponde al del alcohol de bajo punto de ebullición, un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo o un ácido mineral u orgánico fuerte. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación en peso de interpolímero de etileno-viniléster a catalizador varía entre 10.000:1 y 1:1. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación en peso del disolvente hidrocarburo al alcohol de bajo punto de ebullición varía de 1:50 a 1.000:1. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación en peso del interpolímero a la mezcla líquida de dicho disolvente hidrocarburo y dicho alcohol de bajo punto de ebullición varía de 1:1.000 a 100:1. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el alcohol de bajo punto de ebullición incorporado en el medio de reacción se halla presente en la cantidad de 100 a 150% de la cantidad molar requerida para la hidrólisis estequiométrica de los grupos éster a convertir en grupos hidroxilo en dicho interpolímero. - - - - -

9.- procedimiento según la reivindicación 8, caracteri-



zado porque el alcohol de bajo punto de ebullición se halla presente en la cantidad de 100 a 110% de la cantidad molar requerida para la hidrólisis estequiométrica. - - - -

5. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el contenido total inicial de agua se halla dentro del orden de 50 a 500 ppm. -

10. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el contenido de agua se ajusta dentro del 20% del contenido inicial de la misma. - - - - -

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el interpolímero parcialmente hidrolizado contiene por lo menos 15% en peso de viniléster residual. - - - - -

15. 20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el producto parcialmente hidrolizado en la mezcla de reacción se extrae con agua para eliminar el alcohol de bajo punto de ebullición, el subproducto éster de dicho alcohol y los residuos del catalizador y luego se destila al vapor en presencia de un surfactante para eliminar disolvente hidrocarburo a fin de producir una suspensión acuosa del interpolímero parcialmente hidrolizado en forma de partículas. - - - - -

25. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el producto parcialmente hidrolizado en la



mezcla de reacción se extrae con agua para eliminar el alcohol de bajo punto de ebullición, el subproducto éster de dicho alcohol y los residuos del catalizador y después se evapora para producir el interpolímero parcialmente hidrolizado deseado. - - - - -

5.

15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el producto parcialmente hidrolizado del medio de reacción se recupera por adición de una cantidad adicional del alcohol de bajo punto de ebullición a la mezcla de reacción, aproximadamente a la temperatura de reflujo de la mezcla y bajo condiciones no turbulentas, permitiendo que la mezcla repose sin aplicar agitación durante un período de tiempo y agitando después la mezcla para precipitar el producto parcialmente hidrolizado a la manera de un grumo de tipo caucho. - - - - -

10.

15.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el interpolímero parcialmente hidrolizado contiene menos de 15% en peso de viniléster residual y porque el producto parcialmente hidrolizado se recupera por adición de una cantidad adicional de dicho alcohol de bajo punto de ebullición a la mezcla de reacción, aproximadamente a la temperatura de reflujo de dicha mezcla, precipitando el producto desde la misma en forma de partículas finamente divididas. - - - - -

20.

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el interpolímero de

25.



etileno-viniléster contiene por lo menos 20% del vinilés-  
ter. - - - - -

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones 1 a 17, caracterizado porque el viniléster es vi-  
nilacetato. - - - - -

5.

19.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ALCOHOLISIS DE UN INTER-  
POLIMERO DE ETILENO-VINILESTER". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de setenta hojas, foliadas  
y mecanografiadas por una sola de sus caras.

10.

MADRID, 5 SET. 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

nsc