



P.- 55.432

Wa 7226 VI-Pat.Abt

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

419817

PATENTE DE INVENCION

en España

por VEINTE años

A nombre de WACKER-CHEMIE GmbH

F.C. 15-9-75

entidad alemana

Int. Cl.: C08F

establecida en Prinzregentenstr. 22, 8 München 22, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSESTERIFICACION CONTINUA DE POLI(ACETATO DE VINILO) O DE COPOLIMEROS QUE CONTIENEN POR LO MENOS 70% EN PESO DE ACETATO DE VINILO" (Clase Internacional C08f)

419817



Para la preparación en modo continuo de poli(alcohol vinílico) y sus derivados por transesterificación alcalina de poli(acetato de vinilo) o copolímeros de acetato de vinilo en presencia de alcoholes, especialmente metanol, ha alcanzado importancia técnica especial el "procedimiento de cinta transportadora" (patentes de los Estados Unidos 2.643.994 y 2.642.419). En este caso se mezcla íntimamente en un mezclador de circulación una solución alcohólica de poli(acetato de vinilo) con una solución de catalizador, por ejemplo metilato de sodio o hidróxido de sodio en metanol. Esta mezcla de reacción es transportada ulteriormente sin mezclado adicional, preferiblemente sobre una cinta transportadora. Sobre ésta tiene lugar la transesterificación, convirtiéndose la mezcla, al comienzo homogénea y viscosa, gradualmente, pasando por un estado pegajoso y semisólido, con salida de disolvente, en un gel firme y gomoso. Después de que se ha alcanzado el deseado grado de hidrólisis, la banda de producto gomosa y tenaz es desmenuzada con útiles cortadores para formar un granulado, es neutralizada, lavada y secada. El ajuste del grado de hidrólisis se efectúa por medio de la concentración de catalizador, de la selección de las temperaturas y del tiempo de permanencia sobre la cinta transportadora. Los grados de hidrólisis importantes en la



práctica se encuentran entre 88 y 100% en moles (índice de saponificación de 140 a 0 mg de KOH/g).

El procedimiento plantea, especialmente en el caso de la realización a gran escala técnica, diferentes dificultades:

5

Cuando pasa a desplazarse sobre la cinta transportadora, la mezcla de reacción es un líquido relativamente móvil, que tiende a desparramarse en todas las direcciones; dado que el grado de hidrólisis, partiendo de este momento, depende predominantemente del tiempo de permanencia, esto conduce a un espectro incontrolable de reparto de los grupos hidroxilo y acetato en el producto final.

10

Además de ello es desventajoso el hecho de que al final de la cinta transportadora resulta un producto muy tenaz y coherente, para cuyo desmenuzamiento se necesitan máquinas muy costosas y pesadas. En instalaciones de producción con elevado caudal de producción esta torta de producto compacta es disgregada en primer término mediante cortadores transversales y longitudinales en trozos grandes, que luego son molidos en un molino cortador para formar el granulado, que forzosamente resulta con una amplia distribución de tamaños de granos. El consumo de fuerza y el desgaste son correspondientemente altos como consecuencia del carácter te-

20

25

419817



naz del producto.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que supera estas dificultades y al mismo tiempo ofrece otras ventajas.

5 Objeto del invento es un procedimiento para la transesterificación continua de poli(acetato de vinilo) o de copolímeros, que contienen por lo menos 70% en peso de acetato de vinilo, para formar poli(alcohol ví-
nílico) por íntimo mezclado de una solución metanólica
10 de poli(acetato de vinilo) o de copolímero de acetato de vinilo con solución alcalina de catalizador, y realización de la reacción sin mezclado adicional sobre una cinta transportadora, así como desmenuzamiento, neutrali-
15 zación, lavado y secado, el cual procedimiento está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en dos etapas, llevándose a cabo en la primera etapa la alcoholí-
lisis en un dispositivo de reacción que consta de una cinta transportadora de compartimentos dividida con ner-
vios transversales, y eventualmente también con nervios
20 longitudinales, hasta llegar a un grado de hidrólisis de por lo menos 55% en moles y como máximo de 80% en moles, la masa obtenida de este modo es molida hasta el tamaño de granos deseado, y en la segunda etapa es llevada a tér-
mino la hidrólisis.

25 Mediante la división de la cinta transportadora

419817



en cajitas o compartimentos, efectuada de acuerdo con el invento se impide el derrame de la mezcla relativamente móvil al comienzo de la reacción. Además se puede ajustar un tiempo de permanencia exacto sobre la cinta transportadora y por consiguiente un tiempo de reacción muy exacto. Además de ello el producto de reacción no se obtiene en forma de una torta gomosa y continua sino en forma de placas, que sin desmenuzamiento previo pueden ser alimentadas directamente a un molino cortador.

5

Por el hecho de que la alcoholólisis sobre la cinta transportadora de compartimentos sólo se lleva a cabo hasta llegar a un grado de hidrólisis de como máximo 80% en moles, la cinta transportadora puede ser construída con poca ocupación de espacio (más corta que cintas transportadoras con un caudal de producción comparable). Además de ello el producto dentro del margen de grados de hidrólisis de 55 a 80% en moles todavía es un gel blando y quebradizo, de manera que puede ser desmenuzado con muy pequeño consumo de fuerza y pequeñas sollicitaciones sobre el dispositivo de molienda para formar un granulado homogéneo con pequeña cantidad resultante de fracciones finas. Además de ello se ha manifestado de modo sorprendente que el granulado así obtenido no es pegajoso y por consiguiente la reacción ulterior se puede llevar a cabo sin precauciones especiales en sencillos aparatos de cir-

10

15

20

25

419817



1973

culación hasta llegar al grado de hidrólisis deseado.

El procedimiento de acuerdo con el invento sirve preferiblemente para la preparación de poli(acetatos de vinilo) parcial y totalmente saponificados (poli(alcohol vinílico) con 88 a 100% de grado de saponificación). No obstante, puede servir también, partiendo de copolímeros de acetato de vinilo, para la preparación de copolímeros de alcohol vinílico, por ejemplo copolímeros de alcohol vinílico con ácido crotonico o ácido acrílico, con acrilamida, con N-metilolacrilamida y etileno. Los comonomeros están contenidos en los copolímeros de acetato de vinilo en una cantidad especialmente hasta de 20% en peso. Las soluciones pueden contener cantidades pequeñas, por ejemplo hasta 1% en peso, de agua.

La transesterificación es catalizada de manera de por sí conocida. En tal caso entran en consideración concentraciones de catalizador de 0,2 a 3% en peso, referido al poli(acetato de vinilo). Ejemplos de catalizadores alcalinos son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, alcoholatos de potasio o de sodio, especialmente los metilatos. El catalizador es disuelto la mayor parte de las veces en alcohol, especialmente metanol o etanol, y como tal solución es añadido a la solución del poli(acetato de vinilo) o al copolímero de acetato de vinilo. La solución de polímero es la mayor parte de las veces una solución al 20 hasta 70% en metanol o etanol. También pue-

419817



den utilizarse conjuntamente otros disolventes, por ejemplo acetato de metilo, acetona y tolueno.

La solución de catalizador y la solución de polímero deben ser mezcladas muy intensamente. En este caso se emplean de modo conveniente los mezcladores de circulación que se limpian por sí mismos, conocidos del estado de la técnica. Se ha acreditado especialmente un mezclador de circulación de acuerdo con la DOS 1.457.182. La mezcla que ha sido mezclada intensamente es alimentada luego sobre una cinta transportadora de compartimentos. La temperatura de la mezcla de reacción es en este caso en general de 10 a 50°C, preferiblemente de 20 a 40°C.

La cinta transportadora de compartimentos consiste en una cinta transportadora que está delimitada lateralmente. Esto puede efectuarse mediante delimitaciones laterales, que están colocadas longitudinalmente a lo largo de ambos lados de la cinta transportadora o se utiliza una cinta transportadora redondeada en la que mediante el redondeado se forma una especie de cuba. Mediante nervios transversales y eventualmente longitudinales la cinta es dividida en "compartimentos o cajitas" individuales. La cinta transportadora propiamente dicha puede consistir en acero, caucho, materiales sintéticos o telas. Convenientemente está recubierta con un material

419817



que es químicamente inerte con respecto al producto de
reacción y con el que la mezcla de reacción, después de
haber comenzado la sinéresis, no se adhiere y se des-
prende con facilidad. Para ello son apropiados materia-
5 les de recubrimiento no polares o poco polares, tales
como por ejemplo polietileno, polímeros fluorados o po-
lisiloxanos. Lo mismo ocurre con los nervios y delimita-
ciones transversales, que pueden estar adheridos, uni-
dos por vulcanización, unidos por roblonado o unidos
10 por atornillado con la cinta transportadora recubierta.
En general es suficiente que los nervios longitudinales
y transversales se apliquen del modo más denso posible,
pero no estén unidos entre sí. En el caso de cintas
transportadoras grandes es conveniente no obstante que
15 éstos consistan en material mecánicamente resistente y
muy elástico, y estén adheridos entre sí o vulcanizados
conjuntamente, debiendo la construcción tomar en consi-
deración a las sollicitaciones que se producen cuando se
cambia de dirección en el extremo final de la cinta trans-
20 portadora. Se ha acreditado de modo especial una cinta
transportadora de acero recubierta con caucho de sili-
cona o una cinta de caucho barnizada con silicona, ambas
provistas con perfiles angulares adheridos a base de
caucho de silicona para la delimitación lateral y con
25 nervios transversales a base del mismo material con el

419817



fin de dividir la cinta en compartimentos.

La cinta es propulsada por un motor a través de una transmisión variable. Dado que se trabaja con disolventes orgánicos, la cinta transportadora se mueve la mayor parte de las veces en una caja envolvente estanca a los gases en una atmósfera de gas inerte.

El tiempo de reacción en esta primera etapa de reacción es desde 5 minutos hasta 1 hora, preferiblemente desde 6 a 15 minutos. En este caso se alcanza una transesterificación de por lo menos 55% en moles, pero como máximo de 80% en moles.

En el extremo final de la cinta transportadora está dispuesto convenientemente un molino cortador estanca a los líquidos y a los gases de modo tal que las placas formadas en los compartimentos, que se desprenden con facilidad de la cinta transportadora recubierta, caen libremente en su interior. Estas placas pueden ser molidas con mucha facilidad para formar un granulado con el tamaño de granos deseado, lográndose distribuciones de tamaños de granos muy estrechas y permaneciendo pequeña la proporción de polvo fino.

El granulado ahora presente es sometido en una segunda etapa a la reacción ulterior. Por ejemplo el granulado puede ser incorporado directamente desde el molino en una torre de maduración. La torre de maduración consiste en un silo para material húmedo, que está cerrado de modo estanca-

13.9.73

419817



co a los líquidos en el extremo inferior con rueda de
cangilones o celdas y/o un tornillo sin fin de extrac-
ción. La pared del silo está perforada en la parte infe-
rior y a diferentes alturas, de manera que puede ser la-
vada en contracorriente con alcohol, eventualmente con
5 adición de un agente de neutralización (por ejemplo ácido
acético). La torre de maduración es apropiada preferible-
mente para lograr un producto con elevado grado de hidró-
lisis. En lugar de la torre de maduración se puede uti-
lizar para la reacción ulterior también otra cinta trans-
10 portadora, sobre la cual permanece el granulado hasta al-
canzar el deseado grado de hidrólisis. El lavado, la fil-
tración y el secado se efectúan de manera conocida.

El tiempo de permanencia para la segunda etapa
15 de reacción es desde 10 minutos hasta 2 horas, preferible-
mente de 12 minutos hasta 30 minutos.

Descripción de los dibujos.

Con la figura 1 se muestra una cinta transporta-
20 dora de compartimentos que está dividida en compartimen-
tos individuales sólo mediante nervios transversales. La
figura 2 representa una cinta transportadora de compar-
timentos que tiene también nervios longitudinales. Los
nervios longitudinales y las delimitaciones laterales
25 están ondulados con el fin de poder ofrecer mayor resis-

419817



tencia a las sollicitaciones de dilatación y alargamiento
necesarias al cambiar de dirección la cinta transportado-
ra. Las figuras 3 y 4 muestran cintas transportadoras, en
las cuales por medio de una cinta redondeada resultan
5 compartimentos a modo de cuba, los cuales de acuerdo con
la figura 3 están delimitados por paredes separadoras de
dos piezas y de acuerdo con la figura 4 están delimitados
mediante paredes separadoras onduladas de una sola pieza.

En todos los ejemplos se emplea la siguiente
10 cinta transportadora de compartimentos (véase la figura
1).

Una cinta a base de acero inoxidable con una
longitud de trabajo de 5 m y una anchura de 25 cm fue
recubierta con caucho frío de silicona y con el fin de im-
15 pedir un derrame por los lados de la mezcla cargada se
aplica por encolado una cinta perfilada angular a base
de caucho de silicona, con una altura de vástagos de 5 cm,
mediante un pegamento a base de silicona. Cada 22 cm se
aplicaron por encolado sobre la cinta nervios transversa-
20 les a base del mismo material, a saber de manera tal que
éstos topaban en ángulo recto por sus lados frontales con
los dos perfiles angulares, pero no eran fijados. La cin-
ta transportadora estaba dividida por consiguiente en
compartimentos de 22 x 22 cm. Las cintas perfiladas angu-
25 lares laterales son dobladas hacia un lado al pasar por

419817



los rodillos de cambio de dirección, pero sobre la línea
recta son enderezadas de nuevo en ángulo recto. El pro-
ducto de reacción solidificado, al cambiar de dirección
en el extremo final de la cinta transportadora, cae en
5 cada caso en forma de placas individuales de 22 x 22 cm
y un espesor de 4 cm, de modo libre dentro del dispositivo
de molienda.

Ejemplo 1

10 El aparato utilizado constaba de un mezclador
de circulación (DOS 1.457.182), la cinta transportadora de
compartimentos arriba descrita, un molino cortador y una
torre maduradora con lavado en contracorriente. El mezcla-
dor fue alimentado continuamente con 150 kg/hora de una
15 solución al 64% de poli(acetato de vinilo) (a 30°C) en
metanol (índice K del poli(acetato de vinilo), medido en
acetona a 25°C : 30) y 56 litros/hora de una solución me-
tanólica al 2% en volumen de NaOH (a 30°C) (0,7% de Na,
referido al poli(acetato de vinilo)). La mezcla se despla-
20 zaba con una temperatura constante de 32°C sobre la cinta
transportadora de compartimentos, que se movía a una ve-
locidad de 0,5 m por minuto. Por consiguiente, el tiempo
de permanencia era de 10 minutos. En el extremo de la cin-
ta se obtuvieron placas, que teniendo un grado de hidró-
25 lisis de 78% en moles (índice de saponificación 230) se

419817



desprendían con mucha facilidad de los compartimentos y caían libremente dentro del molino. Las placas pudieron ser muy bien molidas. El granulado caía en la torre de maduración, en la cual era levado al mismo tiempo en contracorriente con 100 litros de metal por hora; el granulado fue extraído con una rueda de cangilones de manera tal que se mantuvo un tiempo de permanencia de 40 minutos en la torre. Después de la filtración y del secado se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con una viscosidad de 3 cP (al 4% en agua a 20°C) y un grado de hidrólisis de 98% en moles. El producto tenía un contenido de cenizas de 0,2%; era incoloro, transparente y totalmente soluble en agua; el análisis granulométrico del granulado era:

15	por encima de 2 mm	0 %
	1,5 mm	30 %
	1 mm	35 %
	0,6 mm	27,2 %
	0,3 mm	6,4 %
20	por debajo de 0,3 mm	1,4 %

Ejemplo 2

Se utilizó el mismo aparato que en el Ejemplo 1, pero la segunda etapa de reacción se llevó a cabo sobre una cinta transportadora.

419817



La cinta transportadora de compartimentos fue alimentada de modo continuo con 162 kg/hora de una solución al 64% de poli(acetato de vinilo) (a 25°C) en metanol (índice K 33) y 46,2 l/hora de una solución metanólica al 2% en volumen de NaOH (a 25°C) a través del mezclador (0,53% de Na, referido al poli(acetato de vinilo)). La solución que salía del mezclador tenía una temperatura constante de 27°C. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos sobre la cinta transportadora se había alcanzado un grado de hidrólisis de 76% en moles (índice de saponificación 250); las placas de producto fueron molidas, el granulado no pegajoso fue cargado sobre la cinta de maduración y desde allí, después de un tiempo de permanencia de 11 minutos, fue retirado, neutralizado, separado por filtración y secado. El poli(alcohol vinílico) obtenido era soluble a transparencia sin dejar residuo y tenía en solución acuosa al 4% una viscosidad de 3,1 cP (a 20°C), el grado de hidrólisis era de 88% en moles (índice de saponificación 142), el contenido de cenizas era de 0,8%, y el análisis granulométrico era:

	por encima de 2	mm	0	%
		1,5 mm	12,9	%
		1	53,4	%
		0,75 mm	16,1	%
25		0,5 mm	14,6	%

419817 20



0,4 mm 3 %
a través de 0,4 mm 0

Ejemplo 3

5 Se utilizó el mismo aparato que en el Ejem-
plo 2. La cinta transportadora fue alimentada de modo
continuo con una mezcla íntima (temperatura de salida
constante de 35°C) de 150 kg/hora de una solución al
30% de poli(acetato de vinilo) (a 32°C) en metanol (ín-
dice K 85) y 22,5 litros de una solución metanólica al
10 3,5% en volumen de NaOH (a 32°C) (1% de Na, referido al
poli(acetato de vinilo)). Con un tiempo de permanencia
de 9 minutos sobre la cinta de reacción se logró un
grado de hidrólisis de 70% en moles (índice de saponifi-
cación 300). El producto de reacción fue molido y deja-
do en reposo sobre la cinta de maduración hasta llegar
a un grado de hidrólisis de 88% en moles (durante 15 mi-
15 nutos), a continuación fue neutralizado de modo usual,
lavado y secado. El producto obtenido era soluble a
transparencia, y con una viscosidad de 25 cP tenía un
20 grado de hidrólisis de 88% en moles (índice de saponifi-
cación 138) y su contenido de cenizas era de 0,15%.

La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en República Federal Alemana, con fecha 22 de
25 Octubre de 1.972, bajo el Número P 22 51 603.6, se acoge

13.9.73

419817



a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de
Patente de Invención en España por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la transesterificación
continua de poli(acetato de vinilo) o de copolímeros que
contienen por lo menos 70% en peso de acetato de vinilo,
para formar poli(alcohol vinílico) mediante íntimo mez-
clado de una solución metanólica de poli(acetato de vi-
nilo) o de copolímero de acetato de vinilo, con solución
de catalizador alcalina y realización de la reacción,
sin mezclado adicional, sobre una cinta transportadora
así como desmenuzamiento, neutralización, lavado y secado,
caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en dos

20

25

13.9.73

419817



etapas, llevándose a cabo en la primera etapa la alcoholó-
lisis en un dispositivo de reacción que consiste en una
cinta transportadora de compartimentos dividida con ner-
vios transversales, y eventualmente también con nervios
5 longitudinales, hasta llegar a un grado de hidrólisis
de por lo menos 55% en moles y como máximo 80% en moles,
la masa obtenida de este modo es molida al tamaño de gra-
nos deseado, y en la segunda etapa se lleva a término la
hidrólisis.

10 2ª.- Procedimiento para la transesterificación
continua de poli(acetato de vinilo) o de copolímeros
que contienen por lo menos 70% en peso de acetato de vi-
nilo.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y
para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 OCT. 1973

P.A.

Ord. de Elizabitu
[Handwritten signature]

N
1

13.9.73/RTA.-

2002 419817

419817

419817

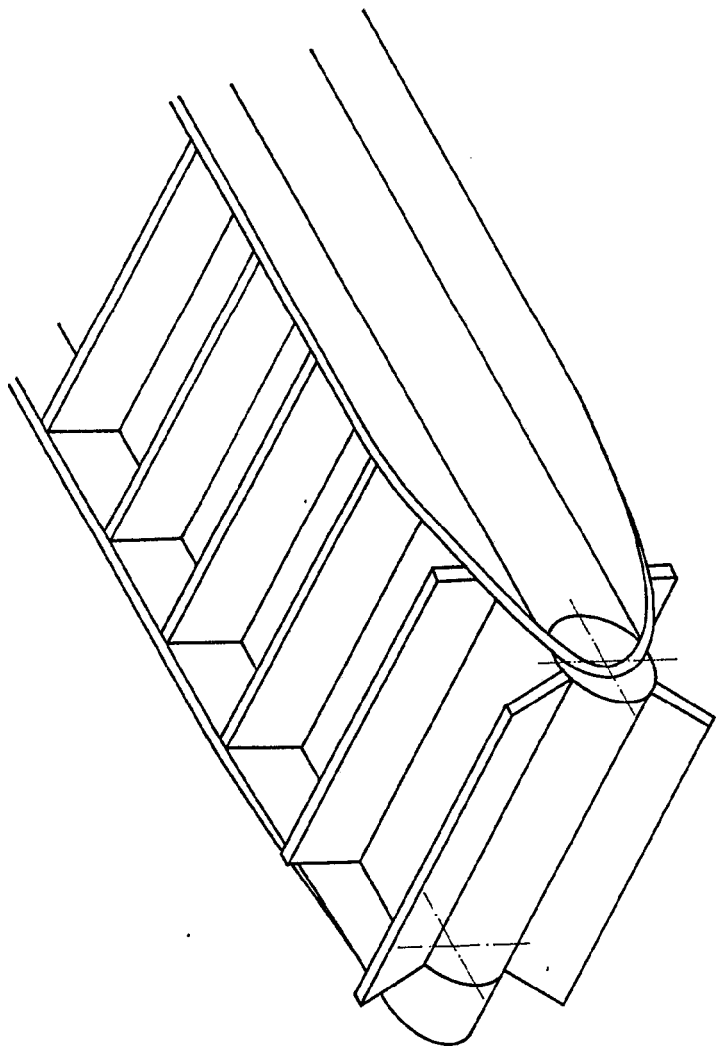


FIG.1

Patent
Attorney

419817

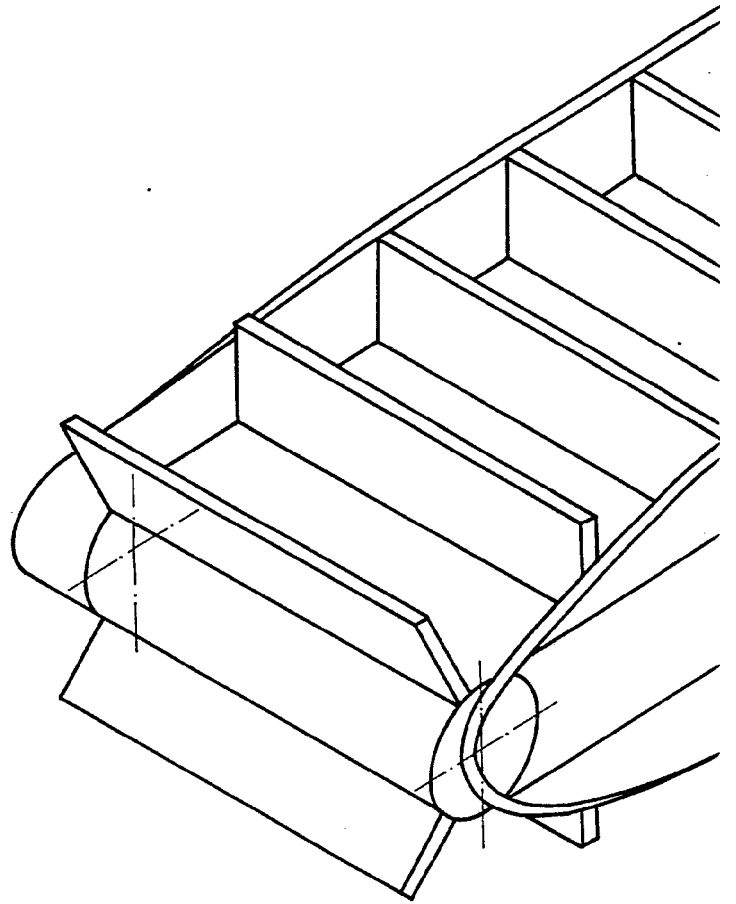


FIG. 1

419817

20
20
1973

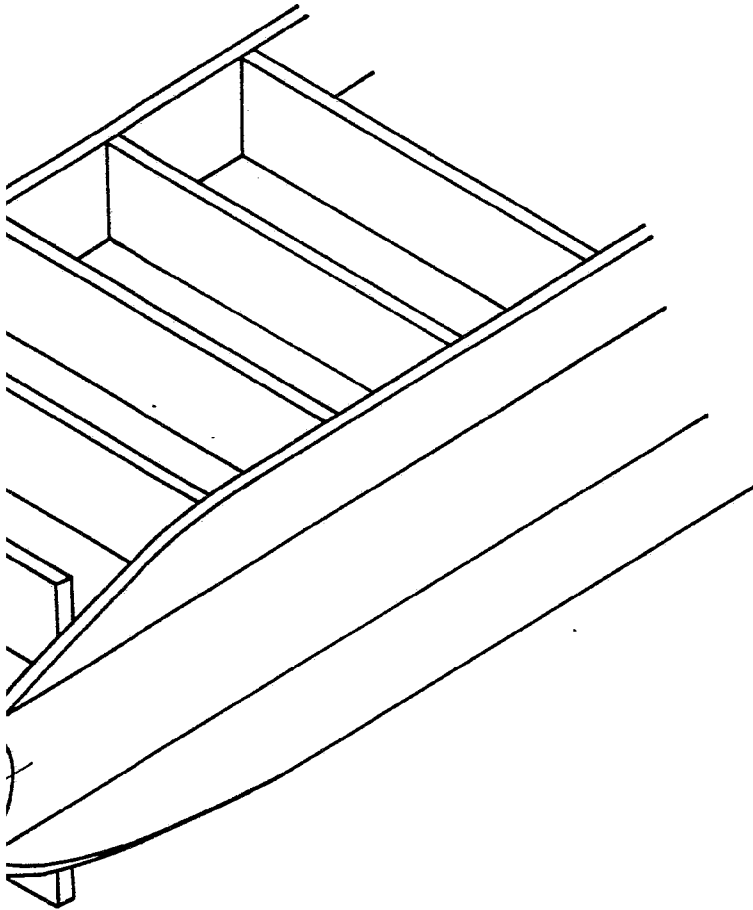


FIG. 1

Georg de Eitzaburu
FOR POUCH



20

419817

419817

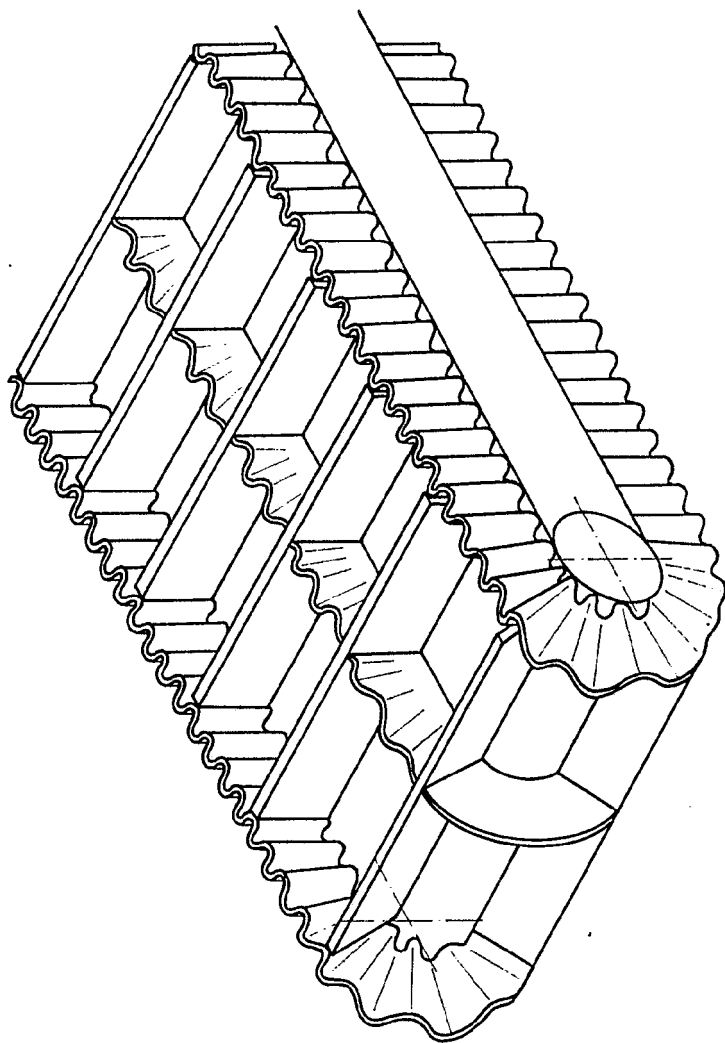


FIG. 2

Richard W. ...

419817

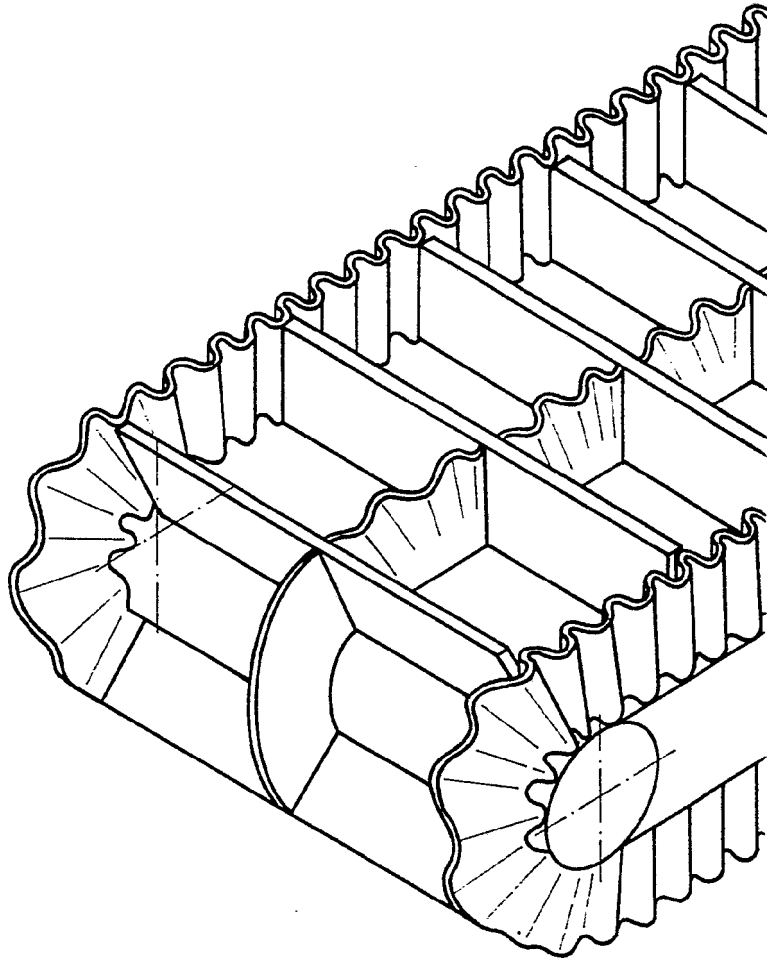


FIG. 2

419817

20

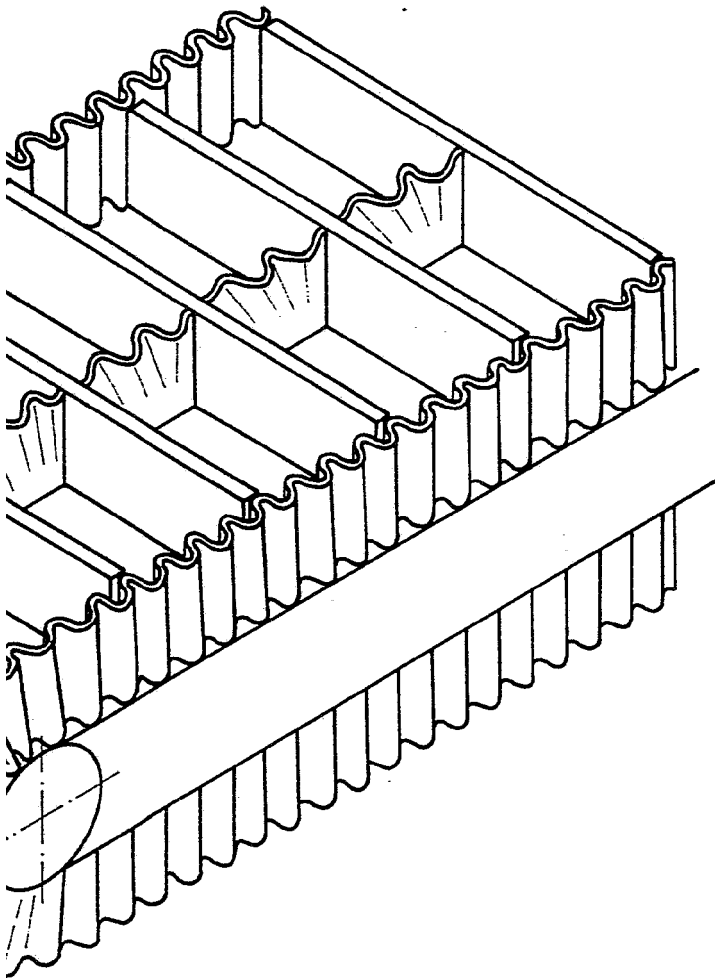


FIG. 2

Oscar de Zizabury
N. H. S.



2012

419817

419817

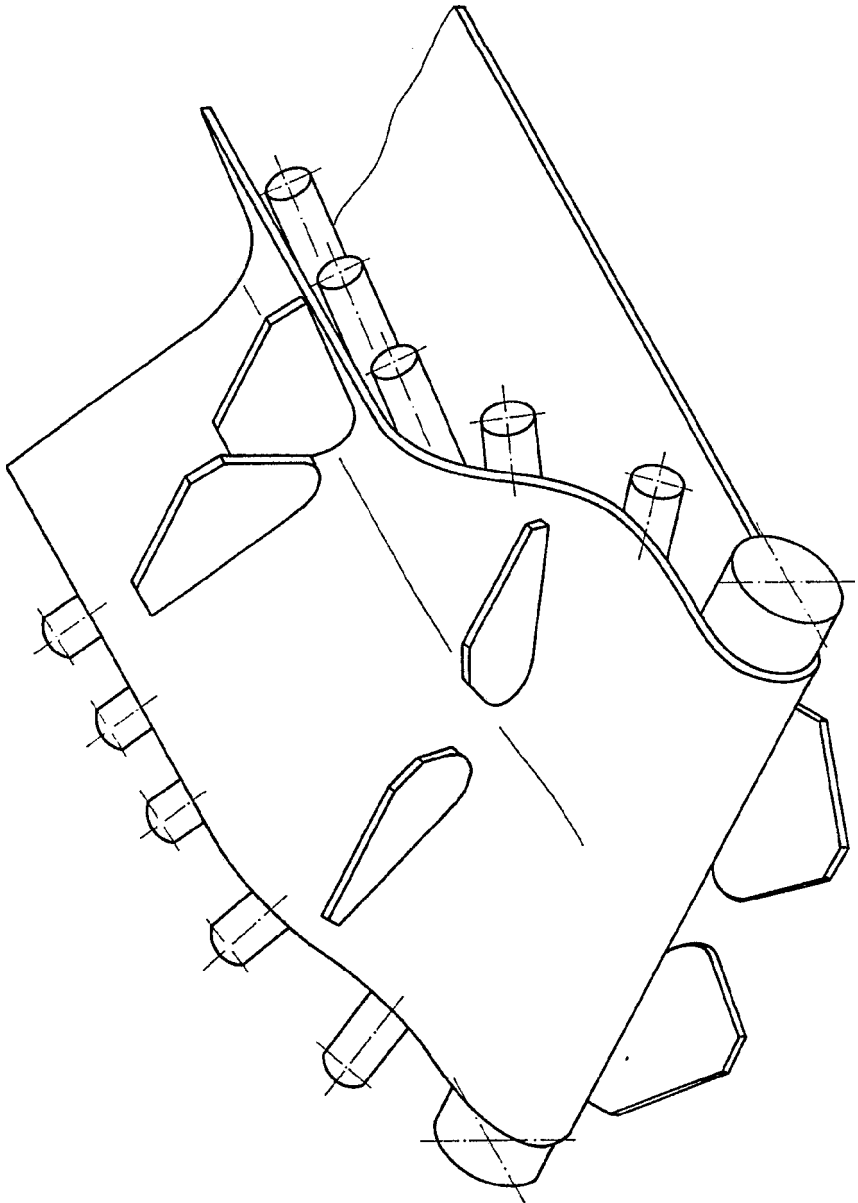
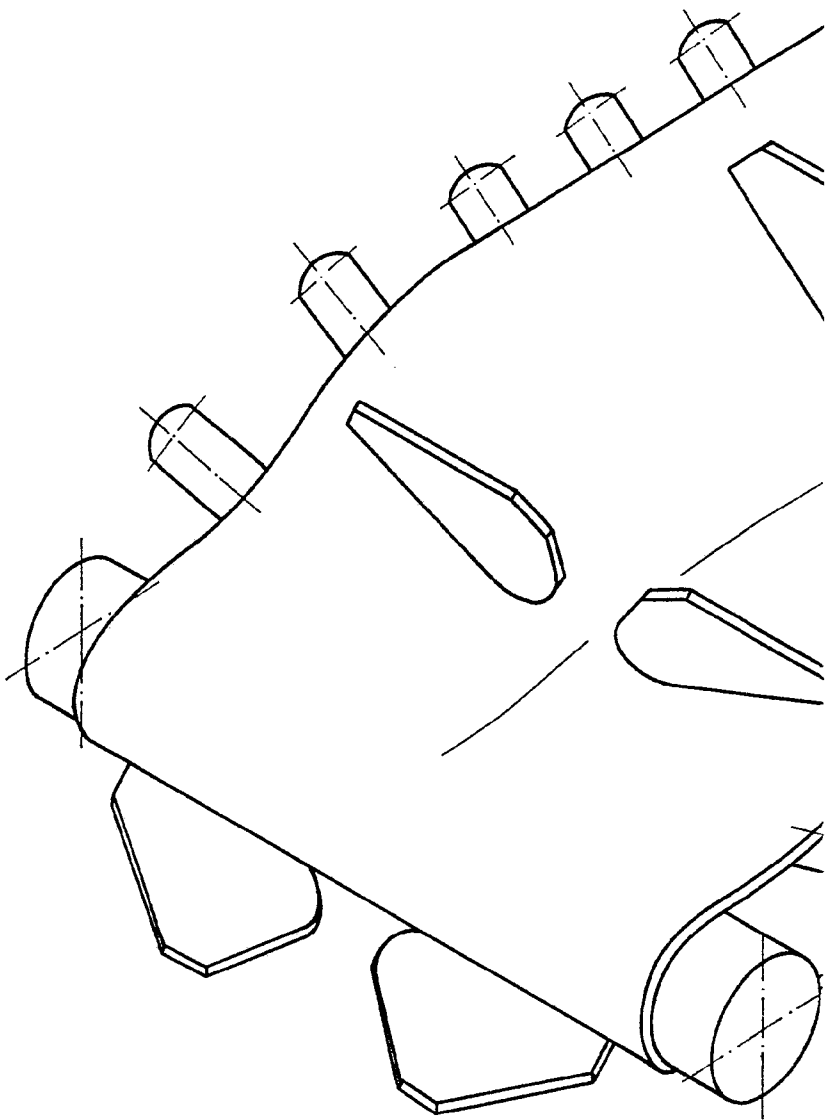


FIG. 3

Patent
Attorney
F. C. S. S. S.

419817



F I

419817

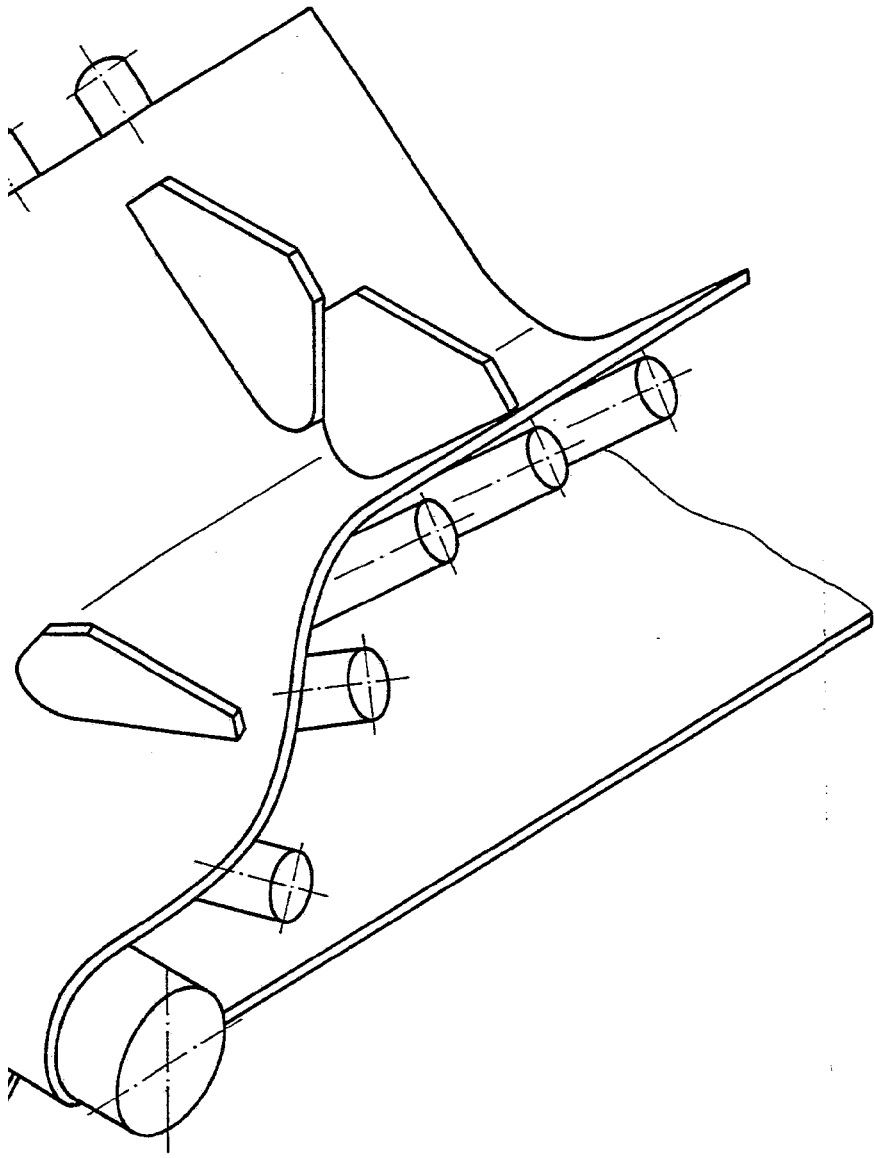


FIG. 3

Carroll de Elizaburu
Per. P. 55.432



419817 2000

419817

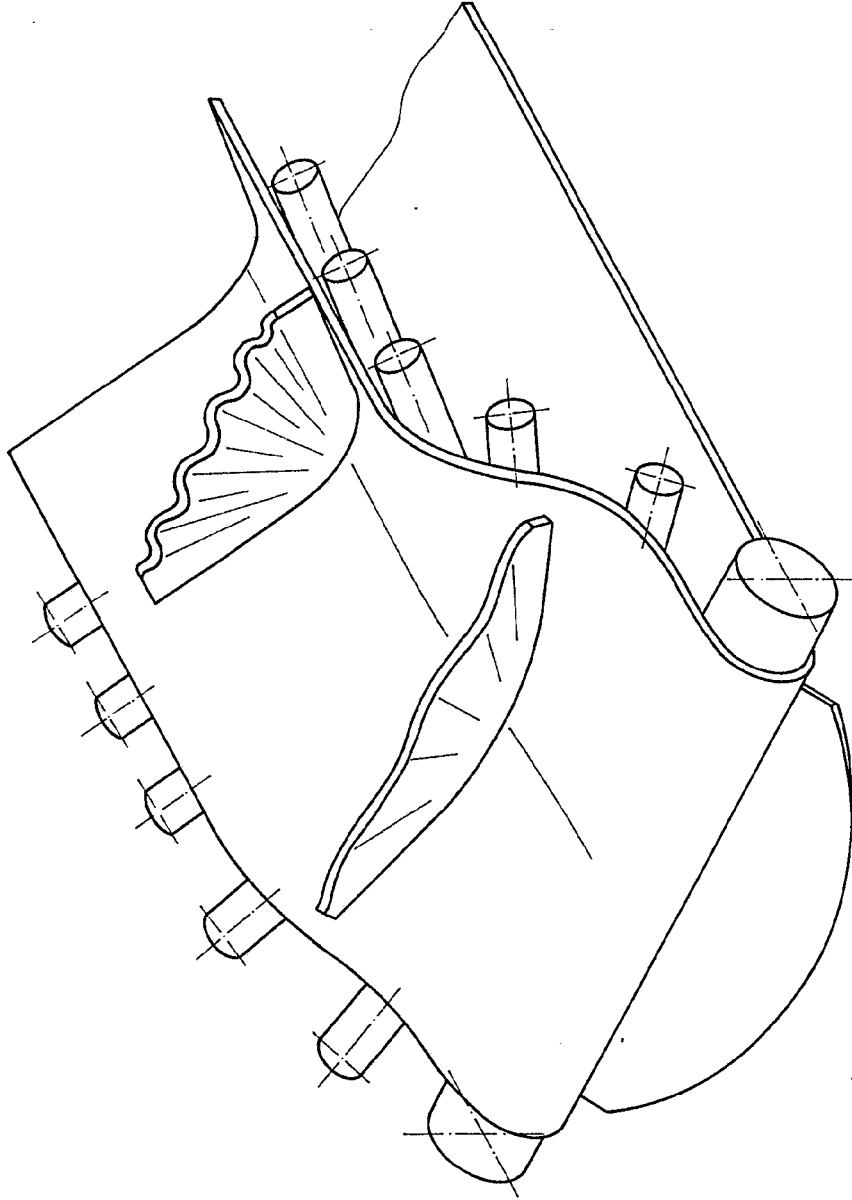
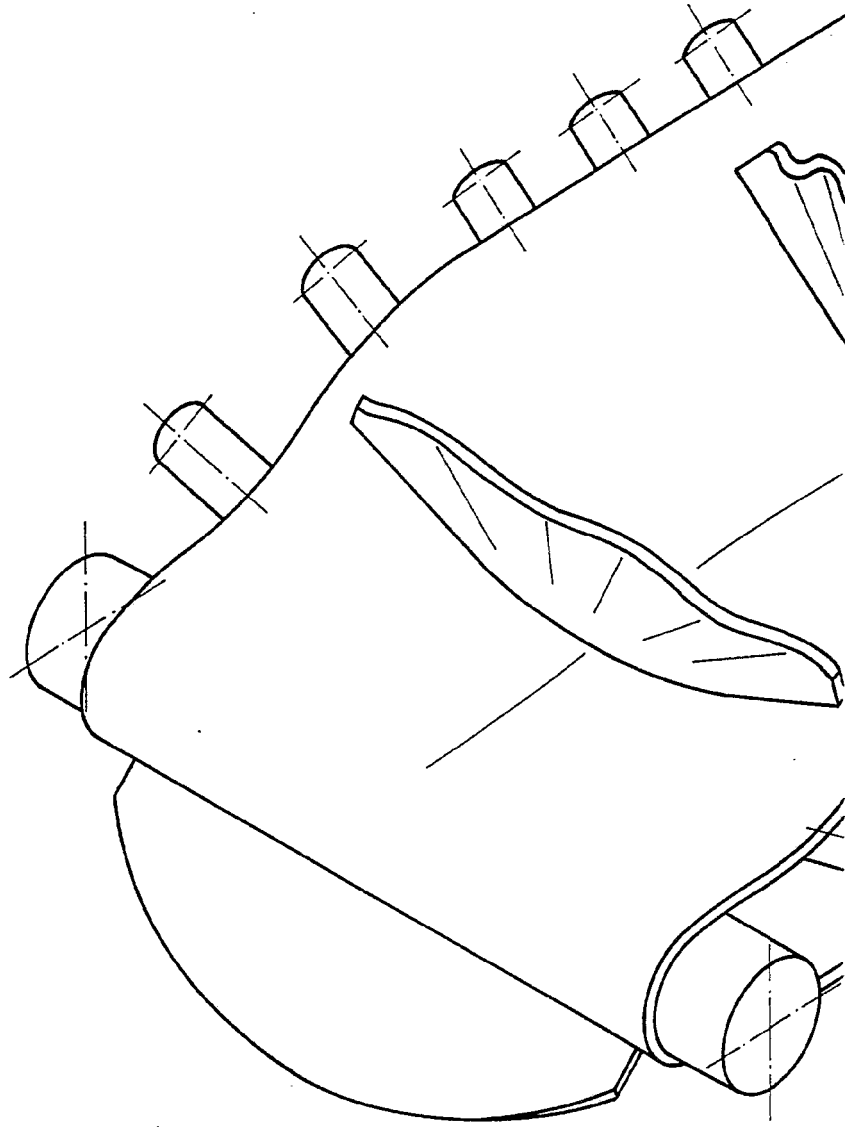


FIG. 4

Copyright © 2000
Pat. No. 4,198,177

419817



FIG

419817

2000

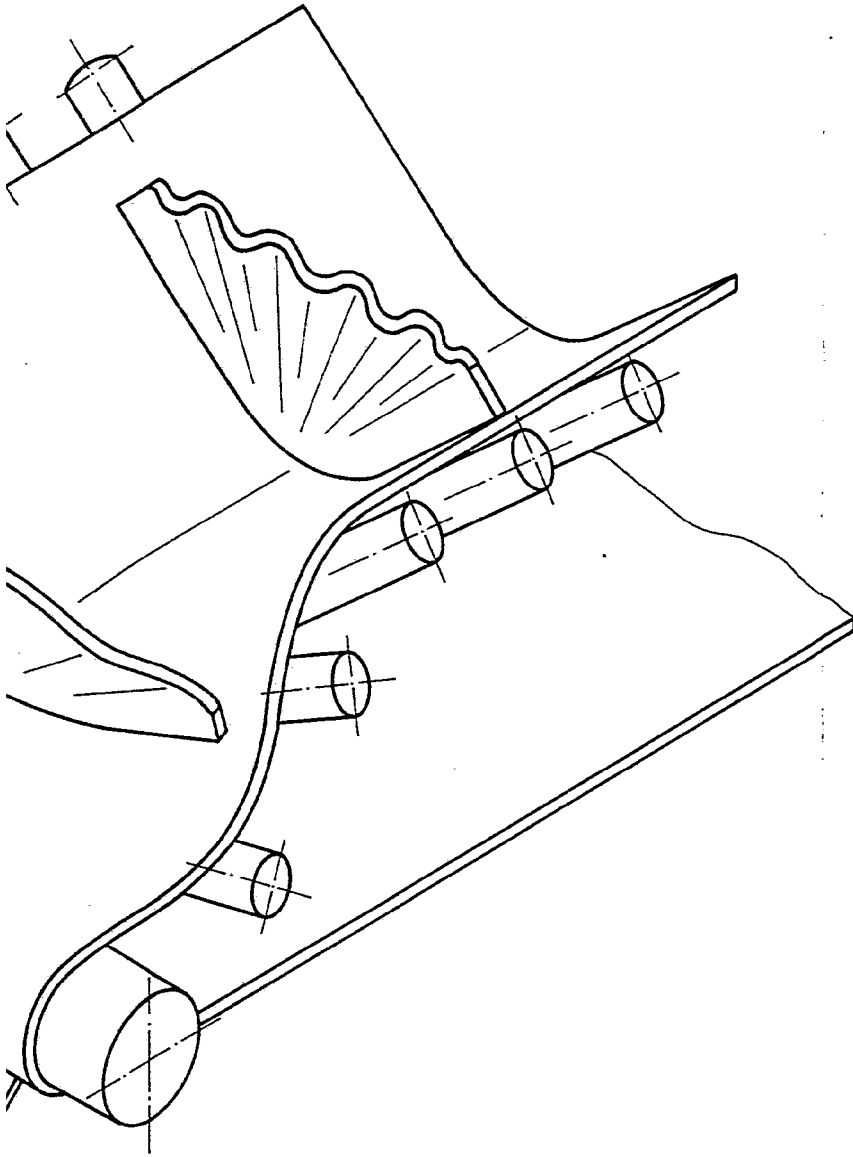


FIG. 4

Carroll de Vizeo
Per. Peter.