

439.933

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 15 880-Sp.

Int. Cl.: C08F/C10L; C09J

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COPOLIMERO  
DE ETILENO/ESTER VINILICO.

CONCORDADA

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

2 NOV. 1976

Esta invención se relaciona con un procedimiento  
para preparar copolímeros de etileno/acetato de vinilo que  
tienen pesos moleculares entre 500 y 10.000.

Procedimientos para la preparación de copolímeros

de etileno y acetato de vinilo, que tienen pesos moleculares de 1.000 a 3.000, en donde los monómeros se polimerizan a temperaturas de 138 a 171°C aproximadamente y presiones de 48 a 136 bares, en un medio de polimerización de benceno, y en presencia de iniciadores de polimerización radicalar, ya han sido descritos en DT-AS No. 1.147.799 y en las patentes USA Nos. 3.093.623, 3.126.364, 3.131.168, 3.159.608, 3.254.063 y 3.627.838. Estos copolímeros se emplean como aditivos para propulsores o combustibles hidrocarbonados que tienen gamas de ebullición comprendidas entre 120 y 400°C aproximadamente para rebajar su punto de descongelación y hacer que sean más fácilmente filtrables. Los procesos descritos en las citadas patentes poseen numerosas desventajas. La copolimerización debe efectuarse a temperaturas elevadas, especialmente por encima de 100°C, y en presencia de una cantidad relativamente grande de iniciador de polimerización, especialmente 2 a 5 % en peso, basado en la cantidad de copolímero obtenido, con el fin de obtener pesos moleculares suficientemente bajos.

El empleo de benceno como disolvente, fisiológicamente peligroso, como medio de polimerización, requiere el uso de dispositivos protectores especiales para separar los vapores de disolvente durante el aislamiento del copolímero. Otra desventaja de los procesos mencionados anteriormente, reside en que solamente se pueden efectuar en aparatos especiales y no en las plantas usuales utilizadas para la fabricación de copolímeros de etileno/acetato de vinilo de elevado peso molecular.

En la publicación de patente alemana No. 2.102.469, se ha descrito un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno/acetato de vinilo de bajo peso molecular,

mediante un proceso de polimerización a elevada presión en presencia de reguladores que tienen una constante de transferencia  $C_S$  superior a  $10^{-2}$ , determinada para el etileno a  $130^{\circ}\text{C}$  y 1.360 bares, y en ausencia de disolventes. Este procedimiento requiere una planta de polimerización en la cual se puede llevar a cabo la polimerización a presiones superiores a 1.000 bares aproximadamente.

En la patente alemana No. 1.126.613 también se ha descrito que pueden obtenerse copolímeros de alto peso molecular, conteniendo hasta 35 % en peso de ésteres vinílicos, por polimerización de etileno y acetato de vinilo a presiones superiores a 10 bares y preferiblemente a 100-200 bares en una fase líquida que consiste predominantemente en terc-butanol y que puede contener de 0 a 20 % en peso de agua. Los copolímeros obtenidos por este procedimiento tienen pesos moleculares superiores sustancialmente a 10.000 y su viscosidad, determinada en p-xileno, es sustancialmente superior a 0,5 dl/g.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno/acetato de vinilo que tienen pesos moleculares de 500 a 10.000 y viscosidades intrínsecas determinadas en p-xileno a  $25^{\circ}\text{C}$ , de 0,1 a 0,5 dl/g, por polimerización de etileno y acetato de vinilo en relaciones molares comprendidas entre 20:1 y 1:1, en presencia de iniciadores de polimerización radicalar, a temperaturas de 10 a  $200^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente 30 a  $150^{\circ}\text{C}$  y a presiones de 10 a 700 bares, preferiblemente 50 a 500 bares, en donde la polimerización de etileno y acetato de vinilo se efectúa en un medio de reacción que consiste predominantemente en terc-butanol, en presencia de 0,2 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a

4 % en peso de acetaldehído, basado en la cantidad de los monómeros.

Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo se pueden obtener con cualquier peso molecular deseado comprendido entre 500 y 10.000, por el procedimiento de la invención, mediante la adición de cantidades relativamente pequeñas de acetaldehído. Durante la polimerización, se copolimeriza una proporción considerable del acetaldehído añadido, de modo que la mezcla de disolvente y monómero, recuperada después del aislamiento del polímero, contiene solo pequeñas cantidades de acetaldehído. Al contrario que los numerosos reguladores de peso molecular ya conocidos, que también podrían ser utilizados, el acetaldehído de la mezcla disolvente/monómero puede separarse, si es necesario, en un gran grado, por ejemplo por destilación fraccionada. La mezcla residual así obtenida se puede utilizar entonces para la preparación de copolímeros de etileno/acetato de vinilo de elevado peso molecular.

Resulta sorprendente el hecho de que el acetaldehído es un regulador de peso molecular adecuado, para la preparación de los copolímeros según la invención, puesto que por la patente alemana nº 1.745.570 (equivalente a la patente británica nº 1.226.167) se conoce que la adición de acetaldehído a la copolimerización de etileno y acetato de vinilo, se traduce en productos reticulados, y por lo tanto, incompletamente solubles. Por otra parte, en la patente alemana nº 1.955.471 (equivalente a la patente USA nº 3.506.630), se ha descrito que el acetaldehído es inadecuado para utilizarse como regulador de polimerización, teniendo en cuenta su tendencia para formar paraldehído.

Adicionalmente, el empleo de terc-butanol como medio de polimerización preferido, que tiene una acción reguladora muy débil, y de acetaldehído, que es un poderoso regulador y que puede separarse fácilmente, permite la producción de copolímeros de etileno/acetato de vinilo con grados muy diversos de polimerización en una sola e idéntica planta de polimerización, mientras que la mezcla residual de monómero/  
5 /disolvente, obtenida continuamente del aislamiento del producto, se puede retornar al proceso de polimerización.

Si bien el acetato de vinilo puede ser reemplazado parcial o totalmente por ésteres vinílicos de otros ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos con 3 a 20 átomos de carbono, en el proceso según la invención, por ejemplo propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo,  
10 laurato de vinilo, o benzoato de vinilo, se utiliza preferiblemente el acetato de vinilo.

La relación de los copolímeros puede variar entre amplios límites. Por ejemplo, si se emplea una relación molar de etileno a éster vinílico de 20:1 a 1:1, la cantidad de acetato de vinilo incorporado en el copolímero de etileno/acetato de vinilo, es de 13 a 75 % en peso.  
20

Los iniciadores de la polimerización radicalar, empleados, pueden ser compuestos azoicos, por ejemplo bis-azobutironitrilo, u organoperóxidos o hidroperóxidos, tales como  
25 peróxido de lauroilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoilo o hidroperóxido de terc-butilo. Con preferencia se emplean en cantidades de 0,1 a 1 % en peso, basado en la cantidad de monómeros empleados.

Llevando a cabo la polimerización en terc-butanol como medio de polimerización preferido, es posible utilizar  
30

presiones relativamente bajas del orden de 10 a 500 bares. La temperatura de polimerización usada es con preferencia de 30 a 150°C, de acuerdo con el punto de descomposición del iniciador de polimerización usado.

5 El proceso de polimerización se puede efectuar tanto discontinuamente como continuamente en diversos autoclaves de polimerización dispuestos en serie o en un reactor tubular. La cantidad de acetaldehído usada como regulador, se ajusta con arreglo al peso molecular deseado. Con 10 el fin de obtener pesos moleculares en la región de 500 a 10.000, por ejemplo, es necesario usar de 0,2 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 4 % en peso de acetaldehído, basado en la cantidad empleada de monómeros. El peso molecular  $M_n$  se determina en un aparato Meckrolab (véase HG. Elias, 15 Makromoleküle, 2ª Edición, 1.972, página 237), preferiblemente mediante el método osmométrico de presión de vapor de la solución de polímero en tolueno.

Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, de bajo peso molecular, preparados según la invención, pueden 20 emplearse como adhesivos o como componentes de adhesivos. Los copolímeros que contienen etileno y acetato de vinilo en relaciones molares de 10:1 a 5:1 y que poseen pesos moleculares del orden de 500 a 300, respectivamente viscosidades intrínsecas del orden de 0,1 a 0,25 dl/g se añaden en 25 cantidades de 0,01 a 0,5 % en peso a diversas fracciones de aceite mineral, particularmente a los denominados destilados medios que poseen puntos de ebullición de 120 a 400°C, para rebajar su punto de descongelación y/o mejorar su estabilidad en la filtración. Para preparar estos copolímeros, 30 se añade preferiblemente a los monómeros de 1 a 4 % en peso

de acetaldehído, basado en la cantidad de monómeros utilizados. Otro amplio campo de aplicación disponible para estos copolímeros, consiste en su empleo como plastificantes para diversos polímeros, particularmente para polímeros que tienen un contenido en cloro elevado, tal como cloruro de polivinilo, polietileno rechlorado y caucho clorado así como ésteres de celulosa, ésteres de ácido polimetacrílico. Los productos de saponificación de éstos copolímeros, así como sus productos de reacción con compuestos que son capaces de reaccionar con grupos hidroxilo, tales como isocianatos, anhídridos de ácidos, cloruros de ácidos, aldehídos, cetonas o epóxidos, se pueden emplear también en diversos campos, por ejemplo para la producción de lacas o adhesivos y como plastificantes.

EJEMPLO 1

En un autoclave cuya capacidad es de 30 litros, se introduce una mezcla de 8.000 g de tero-butanol, 2.000 g de acetato de vinilo, 200 g de acetaldehído y 40 g de bis-azo-butironitrilo, el aire se expulsa del autoclave mediante nitrógeno y, desde un cilindro de acero, se fuerzan, bajo presión, 6.000 g de etileno al interior del autoclave. El autoclave se calienta entonces con agitación, primero a 65° durante 3 horas, luego a 70°C durante 3 horas y finalmente a 80°C durante 6 horas. La presión se eleva primero a 220 bares para caer después a 80 bares durante la polimerización. El contenido del autoclave se enfría entonces a 20°C y se libera la presión. Se obtienen 12.300 g de una solución al 34,7 % en peso del polímero. El polímero se aísla por separación de los constituyentes volátiles bajo vacío. Se obtienen 4.300 g de una masa viscosa que solidifica tras

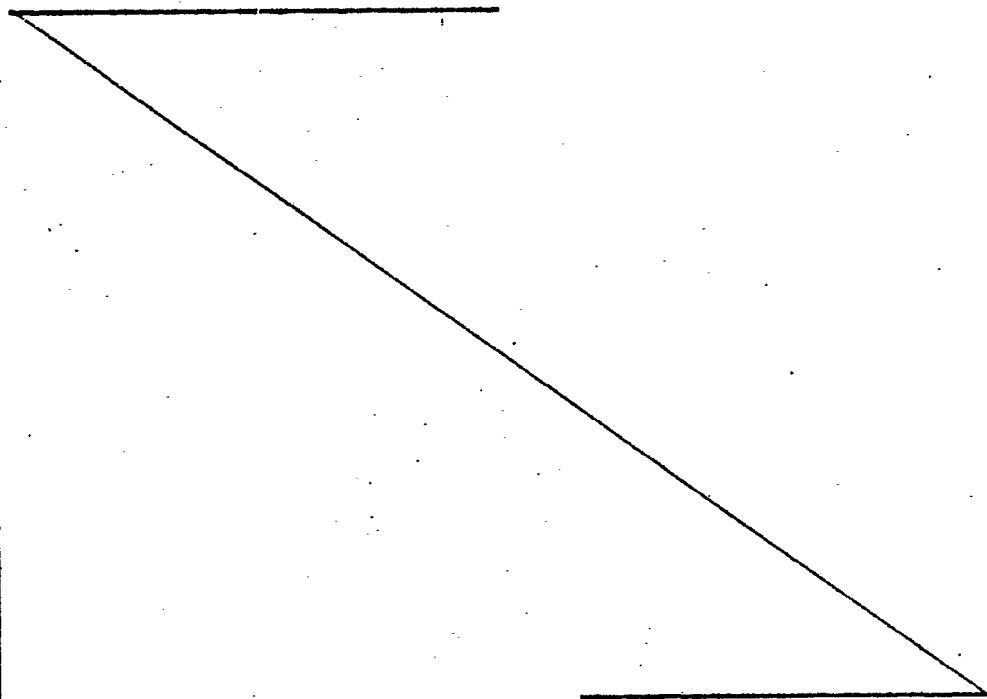
enfriar. La cantidad de acetato de vinilo incorporado en el copolímero, que se determina por el índice de saponificación, es de 28,2 % en peso.

5 La viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) determinada en p-xileno a 25°C, resulta ser de 0,17 dl/g. El peso molecular del producto, determinado por osmometría de presión de vapor en tolueno, es de 2.580.

EJEMPLOS 2 A 10

10 Se preparan otros copolímeros de etileno/acetato de vinilo, de bajo peso molecular, que tienen diversas composiciones y pesos moleculares, con diferentes relaciones de monómeros y diferentes adiciones de acetaldehído, mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos relativos de éstos ejemplos se ofrecen en la siguiente tabla 1.

15 Las viscosidades intrínsecas y los pesos moleculares se determinan como se ha indicado en el ejemplo 1.



T A B L A 1

Ejemplo No.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Terc-butanol (g)	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	9000
Acetato de vinilo (g)	2400	2400	2400	3000	3200	3200	3200	4000	4950
Etileno (g)	5600	5600	5600	5000	4800	4800	4800	4000	4050
Bis-azo-isobutironitrilo (g)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Acetaldehído (g)	120	200	300	200	200	300	200	300	43.7
basado en la cantidad de monómero introducido en el proceso (% en peso)	1.5	2.5	3.75	2.5	2.5	3.75	2.5	3.75	0.5
Presión máxima (bar)	80	75	80	72	72	72	65	65	58
Presión final (bar)	73	62	70	58	60	58	49	48	38
Contenido en sólidos de la solución (% en peso)	31.9	38.8	30.8	35.0	37.2	35.1	39.2	35.2	42.0
Contenido en acetato de vinilo del polímero (% en peso)	36.3	37.0	36.1	42.5	45.5	45.6	54.0	55.1	59.5
Viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) (dl/g)	0.210	0.150	0.115	0.150	0.155	0.114	0.130	0.115	0.380
Peso molecular $M_n$	3770	2410	1820	2730	2910	2040	2910	2050	7400

T A B L A 1

Ejemplo No.	2	3	4
Terc-butanol (g)	8000	8000	8000
Acetato de vinilo (g)	2400	2400	2400
Etileno (g)	5600	5600	5600
Bis-azo-isobutironitrilo (g)	40	40	40
Acetaldehído (g)	120	200	300
basado en la cantidad de monómero introducido en el proceso (% en peso)	1.5	2.5	3.75
Presión máxima (bar)	80	75	80
Presión final (bar)	73	62	70
Contenido en sólidos de la solución (% en peso)	31.9	38.8	30.8
Contenido en acetato de vinilo del polímero (% en peso)	36.3	37.0	36.1
Viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) (dl/g)	0.210	0.150	0.115
Peso molecular $M_n$	3770	2410	1820

4	5	6	7	8	9	10
8000	8000	8000	8000	8000	8000	9000
2400	3000	3200	3200	4000	4000	4950
5600	5000	4800	4800	4000	4000	4050
40	40	40	40	40	40	40
300	200	200	300	200	300	43.7
3.75	2.5	2.5	3.75	2.5	3.75	0.5
80	72	72	72	65	65	58
70	58	60	58	49	48	38
30.8	35.0	37.2	35.1	39.2	35.2	42.0
36.1	42.5	45.5	45.6	54.0	55.1	59.5
0.115	0.150	0.155	0.114	0.130	0.115	0.380
1820	2730	2910	2040	2910	2050	7400

EJEMPLO 11

Una mezcla de 59,5 kg de terc-butanol, 26,8 kg de acetato de vinilo, 0,475 kg de acetaldehido y 0,45 kg de bis-azo-isobutironitrilo, se introduce en un autoclave a presión que tiene una capacidad de 190 litros y que está dotado de 5  
agitación. El aire del autoclave se expulsa por nitrógeno. Se fuerzan entonces al interior del autoclave, bajo presión, desde cilindros de acero, 32,8 kg de etileno. El contenido del autoclave se calienta a 65°C durante 3 horas, a 70°C durante 3 horas y a 80°C durante 6 horas. La presión sube desde 10  
120 bares a 310 bares en el transcurso del calentamiento y desciende a 40 bares en el transcurso de la polimerización. Se obtienen 109,3 kg de una solución de polímero al 45,4 %. La mezcla de polímero asciende a 83 %, basado en la cantidad de monómeros introducidos en el proceso. La viscosidad intrínseca es de 0,38 dl/g y el peso molecular, determinado por 15  
osmometría de presión de vapor, es de 7.300.

EJEMPLO 12

Una mezcla de 1.000 g de terc-butanol, 300 g de acetato de vinilo, 25 g de acetaldehido, 5 g de bis-azo-isobutironitrilo y 700 g de etileno, se bombea por hora, de abajo arriba, al interior de 2 autoclaves de 5 litros, unidos para formar una cascada, que están calentados a 65°C y 90°C, respectivamente. Después de pasar a través de los dos autoclaves, la mezcla de polimerización se libera periódicamente de presión mediante una válvula de presión en exceso que está ajustada a 200 bares. El tiempo medio de residencia de la mezcla de polimerización en el autoclave, es de unas 3 horas. El experimento se detiene después de 60 horas. La solución de polimerización obtenida en el periodo comprendido 25  
30

entre las horas 50 y 60, tiene un contenido en sólidos del 29 % en peso. El rendimiento en volumen/tiempo es de 400 g/l aproximadamente. El polímero, libre de constituyentes volátiles, tiene 30,3 % en peso de acetato de vinilo polimerizado y posee una viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), determinada en p-xileno como disolvente a 25°C, de 0,172 dl/g. El peso molecular, determinado en tolueno por osmometría de presión de vapor, es de 2.550.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 37 490.1 de 3 de agosto de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COPOLIMERO DE ETILENO/ESTER VINILICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de un copolímero de etileno/éster vinílico, con un peso molecular de 500 a 10.000 y viscosidades intrínsecas de 0,1 a 0,5 dl/g, determinadas en p-xileno a 25°C, caracterizado porque comprende polimerizar radicalmente etileno y éster vinílico a una temperatura de 10 a 200°C y a una presión de 10 a 700 bares, en presencia de 0,2 a 5 % en peso de acetaldehído, basado en la cantidad de los monómeros iniciales.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster vinílico es un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático o aromático con 2 a 20 átomos de carbono.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de etileno al éster vinílico es de 20:1 a 1:1.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el éster vinílico es acetato de vinilo.

10

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa en un medio de reacción que consiste esencialmente en *tert*-butanol.

15

6.- Procedimiento para la producción de un copolímero de etileno/éster vinílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

1 AGO. 1975  
I. GOMEZ ACEBO Y MODET

D. P. Firmado: J. Suarez Diaz

*Jesús Suarez Diaz*