



442503

P.- 60.892

VI-Pat.Abt.

2390/rei

(Wa 7429)

Memoria descriptiva

Int. Cl.: C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad alemana

con domicilio en Prinzregentenstr. 22, 8 Munich 22,

República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS
DE ACETATO DE VINILO"

4.8.75.

11 NOV



Se conocen numerosos copolímeros de acetato de vinilo que contienen incluidos en la polimerización ácidos y ésteres. Por ejemplo, tales copolímeros consisten en acetato de vinilo, ésteres de ácido maleico y/o ácido crotonico; en acetato de vinilo, ácido crotonico y ésteres vinílicos de ácidos grasos de cadena larga, lineales o ramificados; en acetato de vinilo, ácido crotonico y ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico y/o alcoholviniléteres (véanse DAS 1.645.082, DOS 1.745.214 y DOS 2.138.269). Los productos de este tipo son en general solubles en alcohol y, dependiendo de la cantidad del componente ácido - después de neutralización completa o parcial -, estas soluciones en alcohol son también diluibles con agua. No obstante, la proporción de agua, que puede ser añadida a las soluciones de alcohol sin producir un enturbiamiento de la solución, es muy limitada. El carácter hidrófilo de los copolímeros mencionados puede ser afectado parcialmente por la proporción de ácido crotonico. Debido a la técnica del procedimiento, esta posibilidad de influencia es limitada, ya que en el caso de elevados porcentajes de ácido crotonico no se pueden preparar ninguna resina técnicamente utilizable en la que no se produzcan cambios de color y que tenga un pequeño contenido de monómero residual.

11 NOV. 1975



Fue misión del invento, por lo tanto, poner a disposición nuevos copolímeros de acetato de vinilo, cuyas soluciones alcohólicas o soluciones acuoso-alcohólicas sean diluibles con agua de manera prácticamente ilimitada, después de neutralización total o parcial.

Objeto del presente invento son copolímeros o sales de éstos, que constan de:

- a) 60 - 80% en peso de acetato de vinilo;
- b) 10 - 20% en peso de ésteres dialfólicos de ácido maleico con alcoholes que tienen una longitud de cadena 8 y/o 10 átomos de carbono;
- c) 5 a 20% en peso de un éster una vez insaturado olefinicamente con 6 a 8 átomos de carbono y un grupo hidrófilo;
- d) 3 a 10% en peso, preferiblemente hasta 7% en peso, de ácido crotónico.

De modo sorprendente los copolímeros de acuerdo con el invento, o las sales de los mismos, manifiestan la pretendida solubilidad en mezclas de alcohol y agua. Es decisiva para estas propiedades la proporción bien ajustada de los cuatro comonomeros en el copolímero. A este respecto parece tener gran importancia el éster dialfólico de ácido maleico, ya que en el caso de que se reemplace este éster por otros ésteres, tales como por ejemplo éster dibutílico de ácido maleico,

11 NOV 1972



éster di-2-etilhexílico de ácido maleico, laurato de vinilo, estearato de vinilo o isononato de vinilo, se pierde la buena solubilidad. Tampoco se puede reemplazar el componente c), por ejemplo, por más cantidad de ácido crotónico (componente d), a pesar de que ambos componentes son de naturaleza hidrófila.

Los ésteres alifáticos de ácido maleico, utilizados de acuerdo con el invento, son preparados según procedimientos conocidos a partir de ácido maleico y alcoholes alifáticos. Alcoholes alifáticos son alcoholes producidos a gran escala técnica, que son preparados por polimerización de etileno en presencia de aluminio para formar alcohilos de aluminio, subsiguiente oxidación para formar alcóxidos de aluminio, así como hidrólisis para formar los alcoholes (véase Chemiker-Zeitung 86, año 1962, número 17, página 634). Para el presente invento son apropiadas las fracciones de los alcoholes con longitudes de cadena principalmente de 8 y/o 10 átomos de carbono. Los alcoholes son alcoholes alifáticos primarios de cadena recta, y constituyen líquidos incolores.

Ejemplos de los ésteres una vez insaturados olefinicamente con 6 a 8 átomos de carbono y un grupo hidrófilo (componente c) son ésteres monoalcohílicos de ácido maleico, por ejemplo éster monoetilico de

11 NOV



5 ácido maleico y éster monobutílico de ácido maleico
o éster hidroxialcohílico de ácido acrílico, por ejem-
plo acrilatos de hidroxipropilo, o acrilatos de hidro-
xibutilo. Como un grupo hidrófilo se entienden a este
respecto especialmente grupos OH y grupos COOH, pero
también por ejemplo grupos ceto y otros. El grupo hi-
drófilo puede estar unido tanto como con el componen-
te ácido, como también con el componente alcohol, del
éster, y lo mismo ocurre con el doble enlace. La utili-
10 zación de mezclas de los compuestos mencionados en ca-
lidad de componentes c) es también imaginable.

15 Todos los componentes a) hasta d) pueden ser
dispuestos previamente de modo total o parcial en la
polimerización, y asimismo pueden ser añadidos dosifi-
cadamente en su totalidad.

La preparación de los copolímeros de acuer-
do con el invento puede efectuarse según los conocidos
procedimientos de polimerización en masa, en solución,
en suspensión o en emulsión.

20 Para la iniciación de la polimerización entran
en consideración agentes formadores de radicales peroxí-
dicos, solubles en agua o solubles en aceite; dependien-
do del modo de polimerización, por ejemplo solubles en
aceite tales como diacilperóxidos, por ejemplo diacetyl-
25 peróxido, dilauroilperóxido, dibenzoilperóxido; peréste-



res, por ejemplo perésteres de alcoholes ramificados con ácidos grasos lineales o ramificados, por ejemplo peroctoato de ter.-butilo, perpivalato de ter-butilo, perisononato de ter-butilo; peróxido de di-ter.-buti
5 lo; y solubles en agua, tales como por ejemplo peróxi
do de hidrógeno, persulfatos de sodio, potasio y amo
nio, e hidroperóxido de ter.-butilo, eventualmente jun
to con agentes reductores tales como, por ejemplo, for
maldehido, sulfoxilato sódico, sales de hierro divalen
10 te, ditionito de sodio, hidrógenosulfito de sodio, sul
fito de sodio, tiosulfato de sodio, o soles de paladio
con hidrógeno. Todos los catalizadores que entran en
consideración deben ser apropiados para catalizar la
polimerización de acetato de vinilo, por sí sólos, en
15 el margen de temperaturas de 30 a 140°C. Las cantida
des empleadas de catalizador se encuentran en un mar
gen de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente de 0,1 a
0,6% en peso, referido al monómero total. Se pueden
combinar también varios de los peróxidos mencionados
20 y se les puede disponer previamente así como también
se les puede añadir dosificadamente. Como peróxido
adicional además de los peróxidos solubles en aceite
es ventajoso algunas veces utilizar 2,2-bis-(ter.-bu
tilperoxi)-butano. Los agentes reductores son emplea
25 dos la mayor parte de las veces en cantidades de 0,01

11 NOV



a 1% en peso, referido al contenido total de monómeros. Estos pueden también ser dispuestos previamente o añadidos dosificadamente.

5 La temperatura de polimerización se encuentra en general entre 30 y 140°C, preferiblemente entre 50 y 120°C. Usualmente la polimerización se lleva a cabo a presión normal en recipientes con mecanismo de agitación, susceptibles de ser calentados y refrigerados, que eventualmente están provistos con refrigerantes de reflujo.

10 El grado de polimerización de los copolímeros puede ser ajustado en amplios límites de manera conocida con ayuda de agentes reguladores, la mayor parte de las veces en cantidades de 0,1 a 2% en peso, referido a los monómeros totales, por ejemplo aldehidos, tales como acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, hidrocarburos clorados, mercaptanos así como alcoholes y ésteres alifáticos inferiores. Así, el índice K, que ha de ser considerado como medida del grado de polimerización, debe encontrarse en el margen de aproximadamente 20 a 70:

20 La medición de la viscosidad relativa, necesaria para la determinación del índice K (véase Fikentscher en "Cellulosechemie", volumen 13, anualidad 1932, página 58 y siguientes) se efectúa en una solución al



11

1% en peso en acetona con el viscosímetro capilar de Ubbelohde a 20°C.

Preferiblemente, la preparación de los copolímeros se realiza en masa en presencia de peróxidos solubles en aceite y con agentes reguladores del peso molecular, a temperaturas de 30 a 140°C. Como peróxidos solubles en aceite entran en consideración en este caso los ya mencionados, pero especialmente peroxidicarbonatos de dialcoholo, en cantidades de 0,01-1% en peso, preferiblemente de 0,1-0,6% en peso, referido al contenido total de monómeros.

La preparación de los copolímeros en emulsión y en suspensión se efectúa en general en fase acuosa en presencia de agentes emulgentes y/o de coloides protectores, en las cantidades conocidas para la polimerización del acetato de vinilo. La temperatura es en este caso de aproximadamente 30 a 100°C.

Con el fin de poder llegar a las sales de los copolímeros, éstos son neutralizados con ayuda de bases inorgánicas, tales como por ejemplo lejía de sosa, lejía de potasa o amoníaco, o de bases orgánicas. La mayor parte de las veces se utilizan, como bases orgánicas, aminas, frecuentemente con 2 a 8 átomos de carbono y sustituidas eventualmente con grupos OH (aminoalcoholes). Ejemplos de éstas son dimetilamina, etila



mina, dietilamina, aminoetilamina, etanolamina, mono
isopropanolamina, 2-amino-2-metil-propanol-(1), 2-ami
no-2-metil-propanodiol-(1,3) y dietilaminoetanol. Pa
ra la neutralización, las bases o las mezclas de las
5 mismas son utilizadas la mayor parte de las veces en
cantidades de 50 a 150% de la cantidad teóricamente
necesaria para la neutralización.

Los copolímeros de acuerdo con el invento,
o las sales o mezclas de los mismos, son importantes
10 para muchas utilidades técnicas, tal como se cono
cen según el estado conocido de la técnica para copo
límeros comparables.

Tiene interés especial en el presente caso
la propiedad de las soluciones alcohólicas de copolí
15 mero de ser diluibles de modo prácticamente ilimitado
con agua después de neutralización total o sólo par
cial de los grupos hidrófilos con álcalis o con amino
alcoholes o bien con aminas (por ejemplo para barni
ces solubles en agua).

Además de ello, los copolímeros se disuel
ven también de buena manera en disolventes usuales
para barnices. Las películas elásticas y transparen
tes que se pueden obtener a partir de estas solucio
nes no son pegajosas, asimismo tienen un pequeño ca
25 rácter higroscópico y poseen una buena capacidad de



adherencia sobre papel, madera, metal, vidrio, cuero y materiales similares.

Ejemplo 1.

5

En un reactor de 2 litros, que está equipado con agitador, refrigerante de reflujo y tubo para introducción de nitrógeno, se incorporan 250 g de acetato de vinilo, 46 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico (longitud de cadena de los alcoholes 8-10), 10 g de éster monobutílico de ácido maleico, 8 g de ácido crotonico, 9,5 g de acetaldehido y 1 g de peroxidicarbonato de diisopropilo.

10

15

Luego se calienta con agitación y bajo una débil corriente de nitrógeno hasta la iniciación del reflujo, que se efectúa a 64°C. 10 minutos después del comienzo del reflujo se añade dosificadamente al reactor, con ayuda de una bomba dosificadora, en el transcurso de 5 horas, una mezcla que consta de 334 g de acetato de vinilo, 50 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico, 70 g de éster monobutílico de ácido maleico, 32 g de ácido crotonico y 4 g de peroxidicarbonato de diisopropilo. La calefacción ha de ser regulada durante este tiempo de manera que se conserve el reflujo a 64°C.

20

25



Después de terminada la adición, se prosigue la polimerización todavía durante 2 a 2½ horas más con aumento gradual de la aportación de calor y con adición de sendas porciones de 1 g de peroxidicar
5 bonato de diisopropilo a intervalos de 30 minutos cada vez. La temperatura interna ha llegado después de este tiempo a alrededor de 82°C y el reflujó en desaparición muestra el final de la reacción. Después de corta separación por destilación de pequeñas cantidades de restos de monómeros se puede retirar en forma
10 de masa fundida el copolímero transparente e incoloro.

El copolímero posee la siguiente composición:

	Acetato de vinilo	73	por	cien	en	peso
	Ester dialfólico-810 de					
15	ácido maleico	12	"	"	"	"
	Ester monobutílico de					
	ácido maleico	10	"	"	"	"
	Acido crótónico	5	"	"	"	"

El índice K, medido al 1% en acetona a 20°C,
20 es de 30. Índice de acidez = 68 mg de KOH/g.

Una solución al 8% en peso del copolímero en isopropanol puede ser diluída con agua de modo prácticamente ilimitado, después de previa neutralización al 90% de los grupos hidrófilos con 2-amino-2-metilpropanodiol-(1,3).
25



11

Ejemplo 2.

En las mismas condiciones que se describen en el ejemplo 1, se disponen previamente en el reactor 250 g de acetato de vinilo, 60 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico, 16 g de éster monobutílico de ácido maleico, 20 g de ácido crotonico, 6,5 g de acetaldehído y 1 g de peroxidicarbonato de diisopropilo y se calienta a 68°C hasta el comienzo del reflujo. Después de 10 minutos más se añade dosificadamente la mezcla de adición que consta de 334 g de acetato de vinilo, 60 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico, 24 g de éster monobutílico de ácido maleico, 36 g de ácido crotonico y 5 g de peroxidicarbonato de diisopropilo en el transcurso de 5 horas. Después de otras operaciones correspondientes a las del Ejemplo 1 se obtiene un polímero incoloro y transparente de la composición:

	Acetato de vinilo	73	por	cien	en	peso
20	Ester dialfólico-810 de ácido maleico	15	"	"	"	"
	Ester monobutílico de ácido maleico	5	"	"	"	"
	Acido crotonico	7	"	"	"	"

El índice K es de 37, el índice de acidez es de 63,4 mg de KOH/g. La solución al 10% en peso de resina polimera en etanol es totalmente transparente, tras



añadir 0,5% en agua, y puede ser diluída a deseo con agua después de haber neutralizado en 80% con amoníaco los grupos hidrófilos.

5 Ejemplo 3.

En el sistema de aparatos descrito en el ejemplo 1 se disponen previamente 250 g de acetato de vinilo, 50 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico, 10 g de acrilato de hidroxipropilo, 8 g de ácido crotónico, 5,5 g de acetaldehído y 1 g de peróxido carbonato de diisopropilo, y se calientan hasta que se inicia el reflujo a alrededor de 67°C. Después de 10 minutos más se añade dosificadamente una mezcla que 15 consta de 310 g de acetato de vinilo, 70 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico, 70 g de acrilato de hidroxipropilo, 32 g de ácido crotónico y 4 g de peróxidocarbonato de diisopropilo en el transcurso de 6 horas. Según el mismo modo de procedimiento que se 20 describe en el ejemplo 1, la polimerización está terminada aproximadamente 2 $\frac{1}{2}$ horas después de haberse terminado la adición, al llegarse a una temperatura interna de aproximadamente 90°C. Se obtiene un copolímero transparente e incoloro de la composición:

25



Acetato de vinilo	70	por cien en peso
Ester dialfólico-810 de ácido maleico	15	" "
Acrilato de hidroxipropilo	10	" "
Acido crotónico	5	" "

5 Índice K = 36, índice de acidez 35 mg de KOH/g.

La solución al 8% en peso de la resina en iso propanol puede ser diluída de modo prácticamente ilimitado con agua, tras neutralizar en 90% con dietilamino-etanol.

10

Ejemplo 4.

En las mismas condiciones que en el ejemplo 1 se incorporan en el reactor 220 g de acetato de vinilo, 30 g de éster dialfólico-810 de ácido maleico, 20 g de éster monobutílico de ácido maleico, 10 g de ácido cro-
 15 tónico, 1,6 g de acetaldehído y 1 g de peroxidicarbona-
 to de diisopropilo. 10 minutos después del comienzo del
 reflujo a una temperatura interna de 65°C se añade dosi-
 ficadamente de modo homogéneo en el espacio de 5 horas
 20 una mezcla de 284 g de acetato de vinilo, 50 g de éster
 dialfólico-810 de ácido maleico, 140 g de éster monobu-
 tilico de ácido maleico, 46 g de ácido crotónico y 4 g
 de peroxidicarbonato de diisopropilo. Si se sigue pro-
 25 cediendo ulteriormente de acuerdo con el ejemplo 1, la



reacción está terminada 3 horas después de la terminación de la adición de monómeros. La temperatura interna llega a aproximadamente 85°C. La resina polímera transparente e incolora tiene los siguientes datos ca racterísticos.

5

Acetato de vinilo	63	por	cien	en	peso
Ester dialfólico-810 de ácido maleico	10	"	"	"	"
Ester monobutílico de ácido maleico	20	"	"	"	"
Acido crotonico	7	"	"	"	"

10

Indice K 52, índice de acidez 113 mg de KOH/g.

La solución al 15% en peso de esta resina en isopropanol puede ser diluída a deseo con agua después de neutralización en 90% con 2-amino-2-metilpropanodiol-(1,3).

15

Los datos de los peróxidos en gramos se refieren en todos los ejemplos a soluciones al 20%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 12 de Noviembre de 1974, bajo el N° P 24 53 655.8, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se

5.8.75.

11 NOV 1975

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:

5 1ª.- Procedimiento para la preparación de copolí-
meros o sales de los mismos, que constan de a) 50 a 80%
en peso de acetato de vinilo; b) 10 a 20% en peso de éster
dialfólico de ácido maleico con alcoholes que tie-
nen una longitud de cadena de 8 y/o 10 átomos de carbono;
10 c) 5 a 20% en peso de un éster una vez insaturado
olefínicamente con 6 a 8 átomos de carbono y un grupo
hidrófilo; d) 3 a 10% en peso, preferiblemente 7% en pe-
so, de ácido crotónico, caracterizado porque la polime-
rización se efectúa en masa en presencia de peróxidos
solubles en aceite y con agentes reguladores del peso
15 molecular, a una temperatura de 30 a 140°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque en calidad de peróxidos solu-
bles en aceite se emplean peroxidicarbonatos de dial-
coholo en cantidades de 0,01 a 1% en peso referido al
20 contenido total de monómeros.

3ª.- Procedimiento para la preparación de
copolímeros de acetato de vinilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

10-11-75

- 16 -





antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 NOV. 1975

P. A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'F. Elizaburu', written over a horizontal line.

5.8.75.
MJP/.

A handwritten signature in dark ink, consisting of several stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke at the bottom.