

28 NOV. 1975

443051 P. 60.893

VI-Pat. Abt.  
2420/rei  
(Wa 7410)

In: COF

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad alemana

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE  
DISPERSIONES ACUOSAS DE COPOLIMEROS DE ETILENO  
Y ACETATO DE VINILO"

**POOR  
QUALITY**

A partir de la memoria de patente de los Estados Unidos 2.703.794 y de las memorias de publicación alemanas 1.720.467 y 1.900.112 ya se conocen procedimientos para efectuar una polimerización continua en emulsión de etileno con ésteres vinílicos. Estos procedimientos no alcanzan para la polimerización decelerada por el etileno ningún transcurso satisfactorio en lo que se refiere a la velocidad y uniformidad de la polimerización. Además se forman perturbadoras deposiciones sobre las paredes. Las ventajas que pueden esperarse para la polimerización continua con respecto a la polimerización discontinua según un trabajo por cargas, tales como mayor rendimiento de espacio y tiempo o mejor uniformidad y homogeneidad del producto, no se manifiestan por lo tanto en los procedimientos anteriormente conocidos.

Por lo tanto fue misión del invento encontrar y mostrar medidas que hagan posible realizar de modo uniforme y rápido la polimerización, en sí conocida, de etileno y acetato de vinilo, eventualmente junto con otros monómeros, no debiendo adicionalmente aparecer ningún depósito esencial sobre las paredes.

Objeto del invento es un procedimiento para la preparación continua de dispersiones acuosas de copolímeros de etileno y acetato de vinilo por polimeri-

zación de etileno y acetato de vinilo, así como eventual-  
tualmente de otros monómeros  $\searrow$ -olefínicamente insatu-  
rados en emulsión acuosa mediante catalizadores redox  
formadores de radicales, que constan de un agente re-  
5 ductor y de un agente oxidante, así como eventualmen-  
te de sales de metales pesados en presencia de emul-  
gentes y/o de coloides protectores, que está caracte-  
rizado porque.

a) se incorpora dosificadamente en la mezcla de reac-  
10 ción de modo constante un exceso molar de agente re-  
ductor por lo menos dos veces mayor y preferiblemen-  
te tres a diez veces mayor con relación al agente oxi-  
dante; y

b) los monómeros son añadidos dosificadamente de mane-  
15 ra continua a la mezcla de reacción, de modo tal que  
la concentración total de monómeros no exceda jamás  
de 15% en peso, y preferiblemente no exceda de 10% en  
peso, referido a la mezcla de reacción.

Sorprendentemente se ha puesto de manifies-  
20 to que en el caso de la polimerización continua un ex-  
ceso de agente reductor da lugar a una polimerización  
rápida y uniforme. Esto no podía esperarse, ya que el  
exceso de agente reductor tendría que hacer inactivos  
inmediatamente a los radicales que realmente se for-  
25 man. Además de ello debe considerarse como sorprenden

te el hecho de que un gran exceso de monómero influya de modo fuertemente inhibitorio sobre la polimerización.

5 El invento describe un procedimiento continuo de polimerización, es decir que en el reactor se introducen de modo continuo las sustancias de partida tales como monómeros, agua, coloides protectores, emulgentes y eventualmente otras sustancias auxiliares de polimerización y se retira también de modo continuo  
10 una dispersión terminada.

Como reactores pueden utilizarse en este caso diferentes dispositivos conocidos, ya sean reactores con mecanismo agitador, ya sean reactores tubulares, o bien combinaciones de ambos, siempre que junto al lugar de entrada posibiliten una distribución  
15 rápida y completa de las sustancias de partida en dispersión ya polimerizada. En este caso, por ejemplo, pueden pasar a emplearse uno o varios reactores con mecanismo de agitación conectados unos detrás de otros,  
20 un reactor con mecanismo de agitación con reactor de serpentín conectado a continuación, un reactor de discos que comprende varias etapas o escalones, o un reactor de bucles tubulares. El dispositivo de reacción debe estar estructurado de modo tal que haga posible  
25 la introducción de las cantidades necesarias de eti-

leno, es decir que soporte la presión que resulta en tal caso. El sistema de aparatos puede ser llenado totalmente o utilizado con un espacio gaseoso como amortiguador. La presión del sistema puede ser ajustada mediante una válvula de descarga automática, que deja salir de modo continuo la cantidad que es incorporada por bombeo en el sistema de reacción. En una forma de realización ventajosa se ajusta en este caso la presión del sistema de modo correspondiente a la DAS 1.137.216 en un valor 0,2 a 10 atmósferas manométricas mayor que lo que corresponde a la presión de vapor de los monómeros a la temperatura de reacción.

Los monómeros etileno, acetato de vinilo y eventualmente otros monómeros  $\alpha$ -olefínicamente insaturados, especialmente monocolefínicos, son incorporados por bombeo en el reactor igual que la solución acuosa de emulgente y coloide protector en proporciones cuantitativas constantes acomodadas a las necesarias para la reacción. En tal caso es ventajoso mezclar los componentes de partida monómeros, agua, emulgente y coloides protectores, así como eventualmente otros agentes auxiliares de polimerización antes de la entrada en el reactor, del modo más ventajoso en un equipo mezclador especial. En tal caso ya se puede añadir a la mezcla un componente del catalizador.

El otro componente del catalizador, preferiblemente el agente oxidante, es incorporado por bombeo en el reactor por separado de modo correspondiente a la velocidad de reacción. Este reactor está provisto la ma  
5 yor parte de las veces también con sistema de agitación. Si se utilizan varios reactores unos detrás de otros, el sistema de catalizador redox puede ser incorporado por dosificación parcialmente también en los reactores siguientes.

10 La polimerización, dependiendo del contenido de etileno, se lleva a cabo a presiones de 5 a 200 atmósferas manométricas, preferiblemente de 10 a 100 atmósferas manométricas y a temperaturas de 10 a 100°C, preferiblemente de 20 a 70°C.

15 Para el procedimiento de polimerización de acuerdo con el invento pueden utilizarse catalizadores redox solubles en agua, formadores de radicales, de por sí conocidos. Así, en calidad de componente de oxi  
20 dación entran en consideración, por ejemplo, sales de  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  ó  $Mn^{3+}$ , preferiblemente peróxidos solubles en agua, especialmente peróxidos inorgánicos, por ejem  
25 plo peróxido de hidrógeno, persulfatos de metales alcalinos, percarbonatos de metales alcalinos o peróxidos orgánicos y compuestos azoicos, que son solubles en agua por lo menos parcialmente, por ejemplo hidro-

peróxido de ter.-butilo o clorhidrato de 2'-azo-bis-  
-(2-amidinopropano). Ejemplos de los componentes de  
reducción son sulfitos, bisulfitos, ditionitos, di-  
tionatos, tiosulfatos, formaldehidosulfoxilatos de  
5 metales alcalinos o alcalino-térreos, y sol de metal  
noble/hidrógeno (especialmente sol de paladio). Como  
metales pesados, que son empleados la mayor parte de  
las veces en forma de sales, se mencionarán a modo de  
ejemplo hierro, cobre, cobalto, níquel, manganeso, la  
10 mayor parte de las veces en cantidades de 0,1 a 50 ppm  
referido al metal y al monómero. Preferiblemente, el  
catalizador redox consta de sulfitos y de hidroperó-  
xido de ter.-butilo.

En el caso de emplearse este sistema redox  
15 de un modo conocido, es decir con un déficit molar has-  
ta de una proporción molar de agente reductor, referi-  
do a agente oxidante, se obtienen grados de conversión  
por polimerización irregulares, y lentos considerados  
en conjunto. La concentración de monómero en el siste-  
20 ma de reacción está sometida por lo tanto a intensas  
oscilaciones. Además de ello se forman intensas depo-  
siciones sobre las paredes. A diferencia de este esta-  
do de la técnica, se pone de manifiesto que con el mo-  
do de trabajo de acuerdo con el invento se obtienen  
25 velocidades de polimerización muy elevadas además de

un transcurso constante de la polimerización. La cantidad ponderal que se necesita de agente oxidante en tal caso, referido a la cantidad de monómero, es la ma yor parte de las veces de 0,01 a 2% en peso, y la que se necesita de agentes reductores es el múltiplo molar correspondiente que arriba se indica. La mayor parte de las veces la concentración de agente reductor es de 0,05 a 4% en peso. Por ejemplo, si en el caso de una carga de reacción de acuerdo con el invento, permaneciendo constante la cantidad de agente reductor, se aumente la cantidad de agente oxidante por encima de los límites de acuerdo con el invento, el grado de conversión se hace irregular y la reacción se decele-  
ra hasta la práctica detención de la polimerización.

Como segunda medida de acuerdo con el invento, según el procedimiento reivindicado la concentración de monómeros en el sistema de reacción se mantiene por debajo de 15% en peso, preferiblemente por debajo de 10% en peso, referido a la mezcla de reacción. Esto se ajusta por un lado mediante una adecuada concentración de catalizador y por otro lado mediante la introducción de monómeros de nueva aportación correspondiente al grado de conversión y por inmediata distribución eficaz de los monómeros introducidos en la dispersión ya polimerizada en la parte de entrada del

reactor. La limitación de la concentración de monó-  
meros en el espacio de polimerización garantiza,  
conjuntamente con el exceso de agente reductor de acuer-  
do con el invento, un transcurso rápido y constante  
5 de la polimerización y una evitación amplia de depo-  
siciones sobre las paredes. La concentración de monó-  
meros en el sistema de reacción puede ser mantenida  
en el margen deseado y gobernada con ayuda de dife-  
rentes magnitudes características, tal como por ejem-  
10 plo por determinaciones del contenido de monómeros y  
de sustancia sólida, o por medición del calor de po-  
limerización o de la densidad.

Con el procedimiento de acuerdo con el in-  
vento se logran elevados rendimientos de espacio y  
15 tiempo, además de elevados grados de conversión. Es-  
tos se encuentran en valores esencialmente más elevados  
que en el caso de dispersiones producidas según el mo-  
do de trabajo discontinuo. Los tiempos de permanencia  
son la mayor parte de las veces de 0,3 hasta 5 horas.  
20 Otra ventaja más del procedimiento reivindicado consis-  
te en que se logran elevados rendimientos de etileno,  
con lo cual las dispersiones, después de haber salido  
del reactor, forman sólo una pequeña cantidad de espu-  
ma. El contenido restante de monómeros, presentes en  
25 pequeñas cantidades, puede ser eliminado con facili-

dad por puesta en vacío.

Como monómeros, además de etileno, cuya proporción ponderal es la mayor parte de las veces de 4 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 40% en peso, y además de acetato de vinilo (la mayor parte de las veces en proporción de 40 a 96% en peso, preferiblemente de 60 a 90% en peso, referido a resina sólida) se utilizan conjuntamente otros monómeros  $\alpha$ -olefínicamente insaturados, la mayor parte de las veces en proporciones hasta de 40% en peso de la porción de acetato de vinilo, y preferiblemente hasta de 20% en peso de la porción de acetato de vinilo. Ejemplos de tales comonomeros son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta y ramificada, por ejemplo con 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono en los ésteres vinílicos, por ejemplo formiato de vinilo, propionato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, isononato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos versáticos, mezclas de estos ésteres; halogenuros de vinilo y de vinilideno, por ejemplo fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno; ésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados con alcoholes alifáticos que tienen una longitud de cadena de 1 a 18, preferiblemente 1 a 8, átomos de carbono, tales

como los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, 2-etilhexílicos de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de ácido crotónico; monoésteres o diésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, por ejemplo de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico; ésteres de los alcoholes ya mencionados; olefinas con 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo propileno, butileno, penteno; estireno; acrilonitrilo y mezclas de los monómeros mencionados. Estos monómeros han de ser designados como monómeros solubles en aceite. No obstante, se pueden incorporar en la polimerización también monómeros monoolefínicos solubles en agua, la mayor parte de las veces en cantidades hasta de 5% en peso, referido a la cantidad total de monómeros. Ejemplos de tales monómeros solubles en agua son ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -olefínicamente insaturados, que contienen preferiblemente 3 a 5 átomos de carbono, por ejemplo los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, maleico, fumárico e itacónico; derivados de los ácidos mencionados, por ejemplo amidas, tales como acrilamida, N-metilolacrilamida; vinilpirrolidona; y sales de ácido vinilsulfónico, así como mezclas de los monómeros mencionados.

Además de ello puede ser conveniente con fre

cuencia incorporar en la polimerización hasta 5% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de monómeros varias veces insaturados. Ejemplos de dichos monómeros son acrilato de alilo, crotonato de vinilo, cianurato trialílico y adipato divinílico.

5

Como agentes auxiliares de dispersión pueden emplearse todos los emulgentes y coloides protectores usualmente utilizados en el caso de la polimerización por emulsión. En este caso pueden utilizarse coloides protectores sólo, emulgentes sólo, y también mezclas de emulgentes iónicos y/o no iónicos con coloides protectores. Ejemplos de coloides protectores son poli(alcohol vinílico), poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados con hasta 40% en moles de grupos acetilo, derivados de celulosa solubles en agua, tales como por ejemplo hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa; éteres de almidón solubles en agua; poli(ácido acrílico) o copolímeros solubles en agua de poli(ácido acrílico) con acrilamida y/o con ésteres acrílicos; compuestos poli-N-vinílicos de amidas de ácidos carboxílicos de cadenas abiertas o cíclicas. Los coloides protectores son empleados la mayor parte de las veces en cantidades de 0,3 a 10% en peso, referido a la cantidad total de monómeros.

10

15

20

25

En cuanto a emulgentes pueden emplearse emulgentes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Emulgentes aniónicos apropiados son, por ejemplo, sulfatos de alcohol, monosulfatos de alcoholes divalentes con más de 10 átomos de carbono, alcoholilsulfonatos, alcoholilarilsulfonatos, alcoholildisulfonatos y alcoholilarildisulfonatos tales como por ejemplo tetrapropilbenzenosulfonatos, sulfatos y fosfatos de alcohol- y alcoholilaril-polietoxialcoholes, así como ésteres de ácido sulfosuccínico con 9 a 20 átomos de carbono en cada radical alcohol. Emulgentes catiónicos apropiados son, por ejemplo, sales de alcoholamonio, de alcoholfosfonio y de alcoholisulfonio. Como emulgentes no ionógenos entran en consideración, por ejemplo, productos de reacción por adición de 5 a 50 moles de óxido de etileno con alcoholes alcohílicos de cadena recta y ramificada con 6 a 22 átomos de carbono, con alcoholfenoles, con ácidos carboxílicos, con amidas de ácidos carboxílicos, con aminas primarias y secundarias así como polímeros por bloques de óxido de propileno con óxido de etileno. Los emulgentes pasan a emplearse la mayor parte de las veces en cantidades de 0,05 a 6% en peso, referido a la cantidad total de monómeros.

El valor del pH puede ser regulado durante

la polimerización por adición de sustancias tampón, por ejemplo acetatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, de lejías, por ejemplo lejía de sosa, hidróxido de amonio, o ácidos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido acético, ácido fórmico. Este valor debe encontrarse en el margen de 2 a 8. Preferiblemente se polimeriza con un valor de pH de 3 a 6. Eventualmente se pueden utilizar conjuntamente los agentes reguladores usuales para ajustar el peso molecular, tales como aldehidos, hidrocarburos clorados o mercaptanos. También pueden añadirse disolventes, por ejemplo monoalcoholes o glicoles.

Según el procedimiento de acuerdo con el invento pueden prepararse dispersiones estables, libres de porciones cuaguladas, con diferentes tamaños de partículas y con un contenido de sustancia sólida hasta de 65% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, que se secan para formar películas flexibles con elevada resistencia mecánica. Son excelentemente apropiadas para pegamentos, como aglutinantes para pinturas y enlucidos sobre mampostería y madera, como aglutinantes para materiales fibrosos (velos textiles, fibras celulósicas, fibras de cuero), y además para la producción de materiales de revestimiento, por ejemplo, so-

bre papel, cuero, madera, masas amortiguadoras del ruido, masas de emplastecido, así como en calidad de aditivos a masas que se endurecen hidráulicamente tales como cemento, hormigón o mortero, y para consolidar la tierra. Las dispersiones pueden ser secadas también para formar polvos redispersables.

#### Ejemplos.

Descripción general de un sistema de aparatos de polimerización.

En un mezclador M, que es un autoclave con sistema de agitación susceptible de ser refrigerado de 1 litro de capacidad, se incorporan por bombeo, en proporción constante, etileno procedente de un depósito de almacenamiento A, éster vinílico, eventualmente en mezcla con otros monómeros, procedente de un depósito de almacenamiento B, la solución acuosa de emulgente procedente de un depósito de almacenamiento C, y la solución acuosa del componente de reducción procedente de un depósito de almacenamiento D. Desde el mezclador, la emulsión previa fluye dentro del reactor de polimerización R<sub>1</sub>, que es un autoclave de 16 litros con agitador y envolvente susceptible de ser refrigerada y calentada. En el reactor se incorpora por bombeo procedente del depósito de almacenamiento E, en una

corriente separada, la solución del componente de oxidación. En la misma cantidad en que se incorporan por bombeo en el reactor los componentes penetra dispersión en el reactor posterior  $R_2$ , que es un tubo de 2,5 cm de diámetro y 5 litros de capacidad. El tubo termina en una válvula de descarga V gobernada neumáticamente, con la que se puede ajustar la presión en el sistema de reacción. La dispersión sale a través de esta válvula en la misma medida en que se bombean los componentes de partida en el reactor, para pasar dentro del recipiente de disminución de presión F. Junto al tubo de reacción  $R_2$  pueden estar colocados lugares de incorporación por dosificación para efectuar una dosificación posterior de catalizadores.

15

Ejemplo 1.

Los reactores  $R_1$  y  $R_2$  fueron cargados con una dispersión, que había sido preparada según la misma receta por el procedimiento discontinuo. La temperatura interior de  $R_1$  fue ajustada a 50°C, la agitación fue regulada a 150 r.p.m. y el sistema automático de la válvula de descarga V fue ajustado a 36 atmósferas manométricas. La polimerización fue iniciada mediante incorporación por bombeo en M de las siguientes corrientes parciales: 500 g/hora de etileno proce-

20

25

dente de A, 4500 g/hora de acetato de vinilo procedente de B, 4500 g/hora de una solución al 4,5% en peso de un poli(alcohol vinílico) con un índice de saponificación 140 y 25 cps. para una solución acuosa al 4% en peso procedente de C, 200 g/hora de una solución al 10% en peso de sulfito de sodio procedente de D, así como 200 g/hora de una solución al 0,75% en peso de hidroperóxido de ter.-butilo en metanol-agua 1:1 procedente de E, todo ello en  $R_1$ . En el reactor  $R_2$  se incorporaron por bombeo adicionalmente también 100 g/hora de una solución al 5% en peso de sulfito de sodio y 100 g/hora de solución al 0,5% en peso de hidroperóxido de ter.-butilo. A medida que se incorporaron por dosificación las corrientes parciales salieron aproximadamente 10 kg de dispersión/hora por la válvula de descarga, en forma de dispersión estable exenta de porciones coaguladas. En el reactor  $R_1$  el contenido de monómero era de 3% en peso, y el contenido de sustancia sólida era de 47% en peso. En el recipiente de disminución de presión F se obtiene, por aplicación de un ligero vacío, rápidamente la dispersión exenta de espuma y libre de porciones coaguladas. El contenido de acetato de vinilo, medido antes de la puesta en vacío, era de aproximadamente 0,6% en peso, y el contenido de sustancia sólida de la dispersión se encon-

traba en 50% en peso. El polímero tenía un contenido de etileno de 9,8% en peso, y el contenido residual de acetato de vinilo era de 0,2% en peso. El rendimiento de espacio y tiempo, referido al contenido de los dos reactores de polimerización  $R_1$  y  $R_2$ , era de 4,9 kg/hora. Después de un transcurso, constante e ininterumpido durante 8 días, de la polimerización, se hizo cesar ésta y se abrió el sistema de aparatos. Las deposiciones sobre las paredes en el reactor  $R_1$  tenían un espesor de sólo 0 - 2 mm y en el reactor  $R_2$  eran prácticamente nulas. Además de ello, pudieron ser eliminadas con facilidad.

#### Ejemplo comparativo 1.

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se añadió dosificadamente en el reactor  $R_1$  la misma cantidad molar de agente oxidante que de agente reductor, es decir 200 g/hora de una solución al 7% en peso de hidróperóxido de ter.-butilo. Ciertamente, la polimerización se inició vigorosamente, pero pasó a detenerse casi totalmente en el espacio de 15 minutos, se volvió a establecer después de otros 30 minutos durante aproximadamente 15 minutos y luego pasó a detenerse prácticamente. El contenido de monómeros en el reactor subió en este caso rápidamente a más de 20% en peso.

### Ejemplo 2.

Se procedió como en el ejemplo 1, pero a una temperatura de reacción de 25°C se incorporaron dosificadamente en el reactor R<sub>1</sub> las siguientes corrientes parciales: 1100 g/hora de etileno procedente de A, 1500 g/hora de acetato de vinilo procedente de B, 2200 g/hora de una solución al 5% en peso de poli(alcohol vinílico) con un índice de saponificación de 140 procedente de C, 200 g/hora de una solución al 10% en peso de formaldehidosulfoxilato de sodio procedente de D, así como 200 g/hora de una solución al 0,75% en peso de peróxido de hidrógeno. En el reactor R<sub>1</sub> el contenido de monómeros era de 4% en peso. La presión en el sistema de reacción fue ajustada a 48 atmósferas manométricas mediante la válvula V. La polimerización transcurrió de manera uniforme. De modo correspondiente a las cantidades incorporadas por dosificación salieron por V de manera continua 5200 g/hora. La dispersión saliente era estable y estaba exenta de porciones coaguladas. El contenido de acetato de vinilo de la dispersión saliente era de 0,8% en peso y se redujo hasta por debajo de 0,3% en peso durante la puesta en vacío. El contenido de etileno del polímero era de 38% en peso, y el índice K, medido en acetona, era de 86. Después de un tiempo de funcionamiento

to constante durante tres días, el reactor estaba libre de deposiciones sobre las paredes.

Ejemplo 3.

5                   Se procedió como en el ejemplo 1, pero a una  
temperatura de polimerización de 65°C con las siguientes corrientes parciales: 900 g/hora de etileno procedente de A, 4100 g/hora de acetato de vinilo procedente de B, 4000 g/hora de una solución acuosa, que  
10                   contiene 1,0% en peso de hidroxietilcelulosa con una viscosidad de 100 cps., 2,3% en peso de nonilfenolpoli(óxido de etileno)éter con 20 moles de óxido de etileno y 0,7% en peso de vinilsulfonato, procedente de C, 200 g/hora de una solución al 10% en peso de sulfito de sodio procedente de D, así como 200 g/hora de  
15                   una solución al 0,6% en peso de hidroperóxido de *tert*-butilo en metanol-agua 1:1 procedente de E. La polimerización transcurrió de modo uniforme. Durante la polimerización existió un contenido de monómeros de  
20                   5% en peso en el reactor R<sub>1</sub>. La dispersión finamente dividida, exenta de porciones coaguladas, que salía por V, tenía un contenido de sustancia sólida de 54,5% en peso y un contenido residual de acetato de vinilo, tras haber puesto en vacío y enfriado, inferior a 0,2% en peso. El contenido de etileno del polí-

25

mero era de 17% en peso.

Ejemplo comparativo 2.

5 Se procedió como en el ejemplo 3, pero en  
calidad de agente reductor se utilizaron 200 g/hora  
de una solución al 0,85% en peso de sulfito de sodio  
(cantidad equimolar). La polimerización se inició só-  
lo con lentitud. A igualdad de velocidad de adición  
10 dosificada de los monómeros, el contenido de monóme-  
ros en el reactor  $R_1$  subió rápidamente. Tampoco un  
aumento de la cantidad de peróxido mediante incorpo-  
ración dosificada de solución al 5% en peso de hidró-  
peróxido de ter.-butilo en lugar de la solución al 0,6%  
en peso, aportó un transcurso de polimerización ni más  
15 uniforme ni más rápido.

Ejemplo 4.

Se procedió como en el ejemplo 3 pero con  
una temperatura de polimerización de 45°C y se añadie-  
ron dosificadamente 1000 g/hora de etileno. La veloci-  
20 dad de salida fue ajustada a 45 atmósferas manométri-  
cas. Como agente reductor se utilizaron 200 g/hora de  
una solución al 8% en peso de formaldehidosulfoxilato  
sódico/hora, que contenía 10 ppm de  $FeCl_3$ , calculado  
25 sobre hierro, referido al total de los monómeros. La

polimerización transcurrió uniformemente, y en el reactor  $R_1$  se estableció un equilibrio estacionario de monómeros de 4% en peso, la dispersión estable, exenta de porciones coaguladas, que salía por V tenía, después de una ligera puesta en vacío, un contenido residual de acetato de vinilo de 0,3% en peso. El contenido de etileno en el polímero fue de 18,5% en peso.

Ejemplo 5.

Se trabajó como en el ejemplo 1, a una temperatura de polimerización de 50°C y una presión en el reactor de 45 atmósferas manométricas con las siguientes corrientes parciales: 500 g/hora de etileno procedente de A, 2500 g/hora de una mezcla que constaba de 9 parte en peso de acetato de vinilo y 1 parte en peso de cloruro de vinilo procedente de B, 2500 g/hora de una solución acuosa de 2,0% en peso de hidroxietilcelulosa con una viscosidad de 250 mPa s para la solución al 2% en peso, de 2,0% en peso de nonilfenolpoli(óxido de etileno) - eter con 20 moles de óxido de etileno, 0,2% en peso de vinilsulfonato y 0,5% en peso de ácido acrílico, procedente de C, 200 g/hora de una solución al 7,5% en peso de sulfito de sodio procedente de D, y 200 g/hora de una solución al 0,75% en peso de hidroperóxido de ter.-butilo en metanol-

-agua 1:1 procedente de E. En el reactor  $R_1$  se estableció un equilibrio de monómeros de 6% en peso.

5 En el reactor  $R_2$  se incorporaron dosificada-  
mente de modo adicional 50 g/hora de la solución de  
sulfito de sodio y 25 g/hora de la solución de hidro-  
peróxido de ter.-butilo. La polimerización transcu-  
rrió de modo uniforme. Junto a la válvula de salida  
el contenido residual de acetato de vinilo era de 1%  
en peso. En el recipiente de disminución de presión  
10 F el contenido residual de acetato de vinilo se redu-  
jo a 0,20% en peso. La dispersión era estable y esta-  
ba exenta de porciones coaguladas. La temperatura mí-  
nima de formación de películas fue de + 29C.

15 La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en la República Federal Alemana, el 29 de  
Noviembre de 1974, bajo el número P 24 56 576.2, se  
acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Es-  
tatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten 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  
10  
15  
20

1ª.- Procedimiento para la preparación continua de dispersiones acuosas de copolímeros de etileno y acetato de vinilo por polimerización de etileno y acetato de vinilo, así como eventualmente otros monómeros  $\alpha$ -olefinicamente insaturados en emulsión acuosa mediante catalizadores redox formadores de radicales, que constan de un agente reductor y un agente oxidante, así como eventualmente sales de metales pesados en presencia de emulgentes y/o coloides protectores, caracterizado porque a) se incorpora dosificadamente en la mezcla de reacción de modo constante un exceso molar de agente reductor por lo menos dos veces mayor y preferiblemente tres a diez veces mayor con relación al agente oxidante; y b) los monómeros son añadidos dosificadamente de manera continua a la mezcla

de reacción, de modo tal que la concentración total de monómeros no exceda jamás de 15% en peso, y preferiblemente no exceda de 10% en peso, referido a la mezcla de reacción.

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los monómeros, el agua, los emulgentes y/o los coloides protectores, así como eventualmente otras sustancias auxiliares de polimerización, son mezclados, antes de efectuar la incorporación dosificada en la mezcla de reacción.

10

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque en calidad de agente reductor se emplean sulfitos y en calidad de agente oxidante se emplea hidróperóxido de ter.- butilo.

15

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque adicionalmente se polimeriza conjuntamente hasta 5% en peso, referido a los monómeros totales, de monómeros varias veces insaturados olefínicamente.

20

5ª.- Procedimiento para la preparación continua de dispersiones acuosas de copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

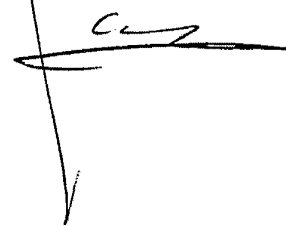
• Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 NOV. 1975

J. A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder.



26-7-75  
JAR.