

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



|       |    |                       |        |       |
|-------|----|-----------------------|--------|-------|
| 19 ES | 11 | NUMERO                | 446593 | 10 A1 |
|       | 21 | FECHA DE PRESENTACION |        |       |
|       | 22 |                       |        |       |

PATENTE DE INVENCION

|                 |              |         |
|-----------------|--------------|---------|
| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA     | 33 PAIS |
| 31 NUMERO       |              |         |
| 564.198         | 1 abril 1975 | U.S.A.  |
| 564.199         | 1 abril 1975 | "       |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | CO8F                           | — — —                                |

|  |
|--|
| 64 TITULO DE LA INVENCION  |
| "Procedimiento para eliminar grupos acetilo de polimeros de etileno-acetato de vinilo" |

|  |
|--|
| 71 SOLICITANTE (S)                           |
| NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION |

|  |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                    |
| 99 Park Avenue, New York, N.Y. 10016, U.S.A. |

|   |
|---|
| 72 INVENTOR (ES)                          |
| Dorothee Maria McClain y Betty Lynne Vest |

|                 |
|-----------------|
| 73 TITULAR (ES) |
|                 |

|                  |
|------------------|
| 74 REPRESENTANTE |
| M. Curell Suñol  |

2382  
EX-US

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de NATIONAL DISTILLERS AND  
CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domici-  
liada en 99 Park Avenue, New York, N.Y. 10016, U.S.A., por  
"Procedimiento para eliminar grupos acetilo de polímeros de  
etileno-acetato de vinilo", con prioridad de las solicitudes  
norteamericanas 564.198 y 564.199 ambas de fecha 1 abril  
1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para  
eliminar grupos acetilo, por ejemplo por hidrólisis, de polí-  
meros de etileno-acetato de vinilo y para constituir simultá-  
neamente un producto en forma finamente dividida, que com-  
prende agitar vigorosamente una dispersión acuosa de dicho  
polímero, en forma fundida y a una temperatura inferior a la  
temperatura de degradación de dicho polímero, con uno de los  
siguientes reaccionantes: ácido hidrolizante, amoníaco y un  
compuesto básico y orgánico de nitrógeno, y en presencia de  
un copolímero en bloques, soluble en agua, de óxido de etile-  
no y óxido de propileno, y subsiguientemente enfriar la mez-  
cla. - - - - -

- Es conocido que pueden convertirse resinas termoplásticas de alto peso molecular, por ejemplo copolímeros de polietileno y etileno, en dispersiones de partículas esféricas que están substancialmente desprovistas de partículas mayores de 25 micras de diámetro y en que el diámetro medio numérico de partícula es inferior a unas 10 micras (a continuación, la expresión "forma finamente dividida" designará a tales partículas esféricas). Así, McClain, en la patente US 3.422.049, enseña que pueden prepararse fácilmente tales dispersiones de partículas finamente divididas por agitación de la resina fundida en mezcla con agua, a elevadas temperaturas y con presión autógena, en presencia de ciertos agentes dispersantes que son copolímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Las partículas esféricas no aglomeradas pueden recuperarse como polvos por enfriamiento de las dispersiones por debajo del punto de fusión de la resina y recogiendo el material suspendido por filtración o centrifugación. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La patente US 3.418.265 enseña además que el tamaño de partícula de tales dispersiones de resinas termoplásticas puede reducirse adicionalmente, hasta el grado submicro, al tiempo que se mantiene la peculiar forma esférica de las partículas, por medio de la inclusión en el proceso de dispersión de un líquido orgánico volátil e inerte que es soluble en la resina termoplástica en una cantidad de entre 0,5 y 20 partes por 100 partes de la resina, después de lo cual se obtiene finalmente un látex estable, acuoso y formador de
- 20.
- 25.

5. película como producto final. Alternativamente, la patente US 3.522.036 enseña que pueden también formarse latices acuos estables formadores de película de polistileno de alto peso molecular por inclusión de un monómero vinílico líquido tal como estireno en el proceso de dispersión. - - - - -

10. Aunque los anteriores procesos de dispersión se realizan convenientemente como procesos sobre cargas intermitentes o lotes, es también conocido producir tales polvos finamente divididos en un proceso de dispersión secuencial y continuo, como se describe en la patente US 3.432.483. - - -

15. La patente US 3.586.654 enseña que es además posible realizar el proceso de dispersión de tal forma que las partículas de polímero puedan transformarse adicionalmente en partículas esféricas de distribuciones controladas de tamaño medio y de tamaño que son iguales, mayores o menores que las partículas de partida. Si se desea, el proceso de dispersión puede modificarse de tal manera que se produzcan partículas esféricas en espuma (patente US 3.432.801) o incorporar dentro de las partículas ciertos colorantes (patente US 3.449.291) y pigmentos (patente US 3.674.736). - - - -

25. Los polvos finos son, debido a su pequeño tamaño de partícula, a su gama estrecha de tamaño de partícula y a su forma esférica, estados peculiares de materia que no pueden prepararse fácilmente por medio de otros procesos convencionales conocidos en la técnica. Las ventajas y la utilidad de tales polvos finos han sido descritas en muchas de las

- descripciones de las mencionadas patentes. Además, se ha hallado que pueden recubrirse varios sustratos por aplicación de las dispersiones anteriormente descritas de polvos finos de poliolefinas en un vehículo inerte, por calentamiento para evaporar el vehículo y por fusión de la poliolefina al sustrato (patente US 3.432.339). Además, la patente US 3.669.922 enseña un procedimiento para preparar polvos poliméricos coloreados que tienen características controladas de carga y de impresión, valiosas como "toners" en la reproducción electrostática. - - - - -
- 5.
- 10.

- La hidrólisis de los polímeros de etileno que contienen unidades copolimerizadas hidrolizables, por ejemplo unidades de acetato de vinilo, es también conocida en la técnica. Usualmente, la hidrólisis de tales polímeros se logra por medio del procedimiento de alcoholisis o de transesterificación en un medio alcohólico en presencia de un catalizador ácido o básico, con lo que se recupera como subproducto el éster acético del alcohol empleado. Los procesos de alcoholisis en disolución, es decir en los cuales la reacción se realiza en un disolvente mixto de un hidrocarburo aromático y de un alcohol primario inferior, requieren el uso de grandes volúmenes de disolvente y de alcohol y de grandes reactores o calderas. El producto acabado debe recuperarse de la disolución y lavarse con alcohol adicional. El tiempo requerido para disolver la resina antes de la hidrólisis es largo y el proceso de recuperación es también largo. Además, las mezclas de disolvente-alcohol deben separarse y reciclarse para su reutilización. Se incurre en pérdidas de di-
- 15.
- 20.
- 25.

solvente que son indeseables desde el punto de vista de la contaminación del aire y también por razones económicas. Los peligros inherentes de incendios en cualquier proceso que implique disolventes orgánicos es otra desventaja de una alcoholisis en disolución y, además, los déficits de disolventes pueden también plantear problemas. - - - - -

5.

10.

15.

Un procedimiento diferente, en el que el copolímero de etileno-acetato de vinilo en forma de gránulos se hidrolisa por alcoholisis en la fase sólida hinchada, en unos medios de alcoholisis substancialmente similares, se describe en la patente US 3.510.463. La alcoholisis a presión en presencia de hidróxido sódico en hexano-metanol y metanol solo a temperaturas de hasta 230°C ha sido también revelada (patente JA 70 33.065, 4 Octubre 1970; Chem. Abstrs. 74, 32375v y patente JA 70 33.066; Chem. Abstrs. 74, 54620y). -

20.

25.

Menos comunmente, la hidrólisis de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo se logra por medio del procedimiento de saponificación, por ejemplo en una emulsión acuosa, en que se requiere por lo menos una cantidad estequiométrica de una base fuerte tal como hidróxido sódico o potásico para la hidrólisis de un número dado de moles de unidades combinadas de acetato de vinilo en el copolímero. Véase, por ejemplo, la patente US 2.467.774. Sin embargo, en general, la saponificación de copolímeros de etileno-acetato de vinilo es un proceso lento a temperaturas ambiente. Así, Davies y Reynolds, J. Applied Polymer Sci. 12, No. 1, 47 (1968), han indicado que a 25°C, se requieren 24 horas para efectuar una

saponificación del 18,1% de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que contenga 50,8% en peso de acetato de vinilo. -

- Thieme et al., en la patente alemana (DDR) 88.404, describen una dispersión y saponificación en una etapa de co
5. polímeros de etileno-acetato de vinilo. Este procedimiento se realiza en un medio acuoso a 100°-260°C, bajo presión autógena, en presencia de una a dos veces la cantidad estequiométricamente requerida de hidróxido sódico o potásico, opcionalmente en presencia de un agente reblandecedor inerte, y en
10. presencia de un agente de actividad superficial tal como un alquilsulfonato, un alquilarilsulfonato, un derivado acilo de N-metiltaurina o una sal de alcalino de un ácido carboxílico superior o un surfactante no iónico basado en óxido de etileno (alcohol graso etoxilado). La patente alemana (DDR)
15. no revela la gama de tamaño de partícula del producto cuando el procedimiento se realizó sin la adición de agente reblandecedor o surfactante alguno. De hecho, el producto se molía en realidad antes de la clasificación e incluso después del
20. molido la gama de tamaño de partícula del producto molido que daba predominantemente (97%) dentro de la gama de 125-1252 micras. Cuando se utilizaba un surfactante, el producto clasificado no molido era aún relativamente grueso. En el caso más favorable revelado, empleando un agente de actividad superficial a base de N-alquilsulfonato, el 78,3% de las partí
25. culas tenía diámetros de la gama de 125-1000 micras, mientras que sólo el 21,7% de las partículas tenía diámetros inferiores a 125 micras. - - - - -

5. Resulta evidente de la patente alemana (DDR) que el producto denominado "finamente granulado" producido en aquélla es mucho más grueso que los polvos finamente divididos producidos, por ejemplo, en la mencionada patente de McClain 3.422.049. - - - - -

10. Se ha hallado ahora que, cuando se realiza el procedimiento de dispersión y saponificación de la patente alemana (DDR) utilizando los copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno descritos en la patente US 3.422.049, no se obtienen dispersiones finamente divididas del copolímero hidrolizado. Desde luego, las partículas tienen dimensiones de 100 micras o más y se halla que una porción de las partículas es de forma irregular (fibras cortas, aglomerados). Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que pueden obtenerse las dispersiones deseadas finamente divididas de producto hidrolizado utilizando copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno como agente dispersante cuando se emplea un ácido hidrolizante, amoníaco o un compuesto básico y orgánico de nitrógeno, es decir un derivado básico y orgánico de amoníaco, en vez de una base inorgánica fuerte en una reacción que es esencialmente la misma que se emplea en la mencionada patente DDR 88.404. El presente procedimiento proporciona un producto polimérico compuesto por partículas substancialmente esféricas que tienen un tamaño medio de partícula de unas 10 micras o menos y que están substancialmente desprovistas de partículas mayores de unas 25 micras de tamaño. - - - - -

15.

20.

25.

Según la presente invención, el interpolímero de etileno-acetato de vinilo en cualquier forma conveniente, por ejemplo en forma de gránulos, se coloca primero en un au toclave, agitado y resistente a la presión, con agua, que forma una fase continua de la dispersión y que contiene usualmente el agente dispersante disuelto. Después de ello se aña den el agente o los agentes requeridos para producir la reacci ón. El agente dispersante es un copolímero en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno que contiene preferente-mente por lo menos 30% en peso de óxido de etileno. El reacci onante elegido, es decir el ácido hidrolizante, etc., se utiliza en una cantidad por lo menos estequiométricamente igual a la cantidad de grupos de acetato de vinilo copolimeri zados a saponificar. - - - - -

Los interpolímeros de etileno-acetato de vinilo que se saponifican y dispersan por medio del procedimiento de esta invención son bien conocidos en la técnica. Los inte rpolímeros contienen, de manera general, de unos 1 a 70% en peso de acetato de vinilo y oscilan, por lo que se refiere al peso molecular medio numérico, entre unos 1.000 y 200.000. Los interpolímeros de etileno-acetato de vinilo pude n contener opcionalmente hasta 20% en peso de un tercer como nómero copolimerizable con el etileno y el acetato de vinilo. Son termonómeros ilustrativos el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de propilo, el metacrilato de propilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de butilo, el itacna-

te de dimetilo, el itaconato de dietilo, el glutarato de dimetil-2-metileno, el glutarato de dietil-2-metileno, el maleato de dimetilo, el fumarato de dietilo, el fumarato de dibutilo y similares. - - - - -

5. Los agentes dispersantes empleados en el presente procedimiento son copolímeros en bloques, solubles en agua, de óxido de etileno y óxido de propileno. Tales compuestos son a la vez estables y eficaces como agentes de dispersión a las temperaturas empleadas en el presente procedimiento.
10. Son representativos de tales compuestos varios de los agentes de actividad superficial no iónicos vendidos por la Wyandotte Chemicals Co. preparados (véase "Fluoronic Grid Approach", Volumen 11, Wyandotte Chemicals Co., 1957) por polimerización de óxido de etileno en los extremos de una base polimérica preconstituida, de polioxipropileno. Tanto la longitud como el peso molecular de la base de polioxipropileno y de los segmentos finales de polioxi-etileno pueden cambiarse para proporcionar una amplia variedad de productos. - - -

20. Cuando el reaccionante empleado es amoníaco o un derivado orgánico básico de amoníaco, se prefiere utilizar copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno de pesos moleculares superiores a 3.500 y que contengan por lo menos 50% en peso de óxido de etileno. Por ejemplo, uno de los compuestos que ha resultado ser adecuado es el
25. Fluoronic F-98, en el cual se polimeriza un polioxipropileno de peso molecular medio de 2.700 con óxido de etileno para dar un producto de un peso molecular de unos 13.500. Este

producto puede describirse como conteniendo 20% en peso de óxido de propileno y 80% en peso de óxido de etileno. Otros agentes dispersantes adecuados son Pluronic P-105 (PM 6.500, 50% de óxido de propileno, 50% de óxido de etileno), P-88 (PM 11.250, 20% de óxido de propileno, 80% de óxido de etileno), P-108 (PM 16.250, 20% de óxido de propileno, 80% de óxido de etileno) y P-85 (PM 4.500, 50% de óxido de propileno, 50% de óxido de etileno). - - - - -

10. Cuando el reaccionante empleado es un ácido hidrolizante, se prefiere utilizar copolímeros en bloques tales que el peso molecular sea de por lo menos 2.900 y el contenido de óxido de etileno sea de por lo menos 30%. Preferentemente, tales copolímeros deben tener un peso molecular máximo de unos 5.400 y menos de 50% de óxido de etileno en peso.

15. Los ejemplos de otros agentes dispersantes preferidos incluyen Pluronic P-104 (PM 5.400, 60% de óxido de propileno, 40% de óxido de etileno), Pluronic P-94 (PM 4.600, 60% de óxido de propileno, 40% de óxido de etileno), Pluronic P-84 (PM 4.200, 60% de óxido de propileno, 40% de óxido de etileno), Pluronic L-64 (PM 2.900, 60% de óxido de propileno, 40% de óxido de etileno) y Pluronic L-103 (PM 4.600, 70% de óxido de propileno, 40% de óxido de etileno). - - - - -

25. El compuesto básico y orgánico de nitrógeno empleado como reaccionante es cualquiera de las bases orgánicas de nitrógeno conocidas hasta ahora como eficaces para provocar la sustitución de un grupo acetoxi en el polímero por un

grupo hidroxilo. Los ejemplos de las bases orgánicas de nitrógeno que pueden emplearse incluyen las bases orgánicas fuertes tales como hidróxido de tetrametilamonio y tetraetilguanidina y las bases orgánicas más débiles de nitrógeno, tales como piperidina, alquilaminas, tales como metilamina, dimetilamina, trietilamina, etilamina, dietilamina y trietilaminas, alcoholesaminas, tales como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y diaminas tales como etilendiamina y trietilendiamina. Se prefiere que el compuesto básico y orgánico de nitrógeno sea soluble en agua. - - - - -

Desde luego, cuando se emplea amoníaco como reactivo puede utilizarse ya sea en forma gaseosa o en forma de una disolución acuosa, es decir hidróxido amónico, de cualquier concentración conveniente, suficiente para proporcionar el nivel deseado de amoníaco en la mezcla de reacción. -

La cantidad de amoníaco o base orgánica de nitrógeno empleada es por lo menos estequiométrica con respecto a la cantidad de unidades de acetato de vinilo que se desea saponificar. El grado de saponificación obtenido puede ser cualquier cantidad deseada de unos 1-98%, siendo un grado de saponificación preferido el de unos 15-80%. Se prefiere utilizar un exceso estequiométrico de base. Aunque puede utilizarse tanto como veinte veces de base por cada mol de unidades de acetato de vinilo combinadas a saponificar, se prefiere utilizar unos 1,1-3 moles de base por mol de unidades combinadas de acetato de vinilo. - - - - -

El ácido hidrolizante empleado es cualquiera de los ácidos orgánicos o inorgánicos fuertes conocidos hasta ahora como eficaces para catalizar la substitución de un grupo acetoxi del polímero por un grupo hidroxilo. Son ejemplos de tales catalizadores de ácido fuerte, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido bencensulfónico y el ácido p-toluenosulfónico. El agente se utiliza en una cantidad catalítica para la reacción, que varía en general desde unos 0,1-10% en peso basado en el peso del interpolímero y preferentemente es de unos 1-5% en peso. El grado de hidrólisis obtenido puede ser cualquier cantidad deseada desde unos 1 a 98%. Se prefiere un grado de hidrólisis de unos 15-30%. - - - - -

La cantidad de agente dispersante será en general de unas 0,5-25 partes en peso y preferentemente de unas 2-10 partes en peso, por cada 100 partes del copolímero normalmente sólido. Las cantidades mayores de agente dispersante no presentan una influencia significativa en la finura de la dispersión y tienden a hacer más difícil la subsiguiente separación del agente dispersante respecto al polímero. - - -

El interpolímero de etileno-acetato de vinilo a dispersar y a reaccionar se carga en un reactor adecuado junto con agua, el agente dispersante y el reactivo elegido. La cantidad de agua utilizada es en general de unas 0,33 a 9 partes en peso por parte del interpolímero normalmente sólido y preferentemente de entre unas 0,8 y 4 partes de agua por parte de polímero. Cuando se preparan las dispersio

nes más diluidas, es usualmente más económico diluir una dispersión más concentrada. Las dispersiones que contienen más de unos 75% de polímero son en general bastante viscosas y difíciles de manipular. En un grado limitado, la dispersión se hace más fina a medida que aumenta la concentración de polímero, permaneciendo constantes las demás condiciones. --

La operación de dispersión se realiza a cualquier temperatura por encima del punto de fusión del copolímero de etileno-acetato de vinilo y por debajo de su temperatura de degradación. La temperatura de dispersión será en general de unos 115°-300°C, prefiriéndose temperaturas de unos 130-230°C. La presión empleada durante el procedimiento de esta invención será la presión autógena a las temperaturas particulares. - - - - -

El aparato o dispositivo de dispersión puede ser cualquier dispositivo capaz de producir por lo menos una cantidad moderada de acción de cizalladura bajo temperaturas y presiones elevadas en una mezcla líquida. Por ejemplo, son adecuados autoclaves convencionales provistos de agitadores convencionales con hélices. Las hélices diseñadas para impartir una mayor cizalladura a la mezcla tienden a mejorar el rendimiento recuperado de polímero pulverulento pero tienen poco efecto sobre el tamaño de partícula y su distribución. El tamaño y la distribución de partícula dependen en cierto grado del régimen o velocidad de agitación originando las mayores velocidades de agitación dispersiones más finas y de gama más estrecha hasta que se alcanza una velocidad óptima

- por encima de la cual se produce poco cambio. El régimen de recuperación total del polímero finamente dividido depende de la duración de la agitación. Para un tipo y para un régimen dado de agitación, existe un período de agitación dentro del cual se origina un rendimiento recuperable máximo de resina finamente dividida. Tanto los períodos más cortos como los más largos de cisalladura originan menores rendimientos recuperables. Los períodos de agitación pueden variar desde tan poco como 1 segundo a tanto como 2 horas, siendo los períodos de agitación preferidos de unos 1-30 minutos. Se sobrentenderá, sin embargo, que los regímenes y períodos de agitación dependerán del tipo de equipo utilizado. Además, se comprenderá que si bien el régimen o velocidad y la duración de la agitación afectan al tamaño y a la distribución de partículas y a los rendimientos recuperables, estas variables pueden optimizarse fácilmente para cualquier sistema dado por medio de simple experimentación rutinaria. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Al final del proceso de dispersión, la mezcla de reacción se enfría a cualquier temperatura conveniente por debajo del punto de reblandecimiento de la resina, preferentemente por debajo de unos 100°C, y las partículas resultantes finamente divididas pueden separarse y recuperarse de cualquier forma conveniente, por ejemplo por filtración, centrifugación o decantación. - - - - -
- 20.

- Las peculiares partículas esféricas finamente divididas de los copolímeros hidrolizados de estileno-acetato de vinilo producidos según esta invención son de valor en muchas
- 25.

- aplicaciones. Son de la mayor importancia entre éstas las del campo de recubrimiento con polvos, por ejemplo como recubrimientos duros, transparentes y adheridos sobre superficies de metal y de vidrio. El estado finamente dividido favorece la facilidad de aplicación por métodos de recubrimiento electrostático en que se considera que la forma esférica de las partículas fomenta un mayor control del proceso de recubrimiento debido a una distribución más uniforme de la carga. Además, el tamaño ultrafino de partículas es una clara ventaja debido a que favorece la deposición de recubrimientos de espesor mínimo y, por consiguiente, la obtención de costos mínimos de recubrimiento. Otras ventajas de los polvos finos de etileno-acetato de vinilo hidrolizados preparados según esta invención incluyen las gamas relativamente estrechas de tamaños de partícula que pueden producirse sin clasificación. La clasificación es un proceso particularmente difícil con polvos que tienen tamaños de partícula tan bajos como de 10 micras. En general, la producción de polvos finos por medio de la presente invención es un proceso más simple y menos caro que las operaciones alternativas de formación de polvo tales como el molido y el secado por atomización. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los siguientes Ejemplos se dan para ilustrar adicionalmente la invención. En toda esta memoria y reivindicaciones todas las partes y porcentajes lo son en peso y todas las temperaturas se dan en grados centígrados a menos que se especifique de otra forma. - - - - -

25.

EJEMPLOS 1 - 10

- En un reactor agitado y resistente a la presión, calentado externamente por medio de un calefactor eléctrico movible, se cargaron 300 g de una disolución acuosa al 9% en peso de Pluronic F-108 y 300 g de Elvax-150, un copolímero sólido de estileno-acetato de vinilo que contenía 32-34% en peso de acetato de vinilo. El reactor se calentó rápidamente a 200°C después de lo cual el agitador se puso en marcha y tuvo lugar agitación a 5.000-10.000 rpm y calentamiento durante 7 minutos a 200°C. Entonces se bajó la velocidad de agitación y el reactor se dejó enfriar a 120°C, después de lo cual se acabó la agitación. Después de que la temperatura hubo bajado a 90°C, se vació el reactor, se recuperó el producto por filtración, se lavó con agua varias veces y se secó. Se determinó el tamaño de partícula del producto por medio de un contador Coulter o microscópicamente. Se realizaron varios experimentos similares bajo condiciones similares variando la temperatura y la resina utilizada con el intento de efectuar la hidrólisis y la dispersión simultáneas de los copolímeros de estileno-acetato de vinilo utilizados, sin la adición de un agente o catalizador de hidrólisis. Los resultados se indican en la Tabla I. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

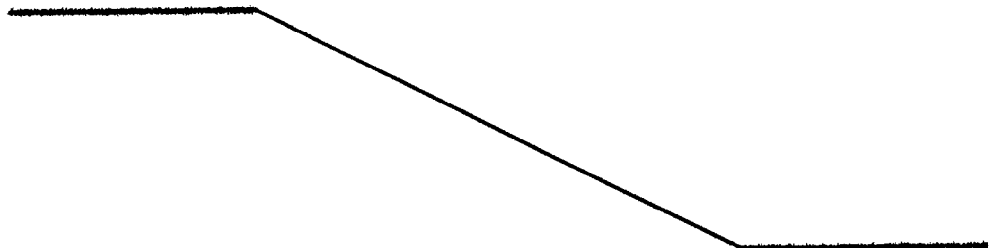


TABLA I

| Designación | COPOLIMERO                  |  | ADICION DE DISPERSION |            | PRODUCTO           |                     |
|-------------|-----------------------------|--|-----------------------|------------|--------------------|---------------------|
|             | % en peso acetato de vinilo |  | Temp. °C              | Tiempo/min | Finamente dividido | % en peso hidróxido |
| Elvax-150   | 32-34                       |  | 200                   | 7          | sf                 | 0,22                |
| Elvax-250   | 27-29                       |  | 200                   | 7          | sf                 | 0,09                |
| Elvax-150   | 32-34                       |  | 225                   | 7          | sf                 | 0,62                |
| Elvax-150   | 32-34                       |  | 250                   | 7          | sf                 | 1,51                |
| Elvax-220   | 27-29                       |  | 200                   | 7          | sf                 | 0,51                |
| Elvax-220   | 27-29                       |  | 250                   | 7          | sf                 | 2,51                |

Los resultados anteriores demuestran que podría obtenerse un producto finamente dividido, es decir que tuviera un tamaño de partícula medio de 10 micras o menos, en un medio acuoso a elevadas temperaturas bajo las condiciones de la presente invención pero que el grado de hidrólisis es muy pequeño en ausencia de un agente de saponificación o un catalizador de hidrólisis. Cuando se utiliza una base inorgánica fuerte como agente de saponificación, como en la mencionada patente DDR, puede obtenerse un grado importante de saponificación pero el producto no está finamente dividido como se ilustra en la siguiente Tabla II. - - - - -

5.

10.

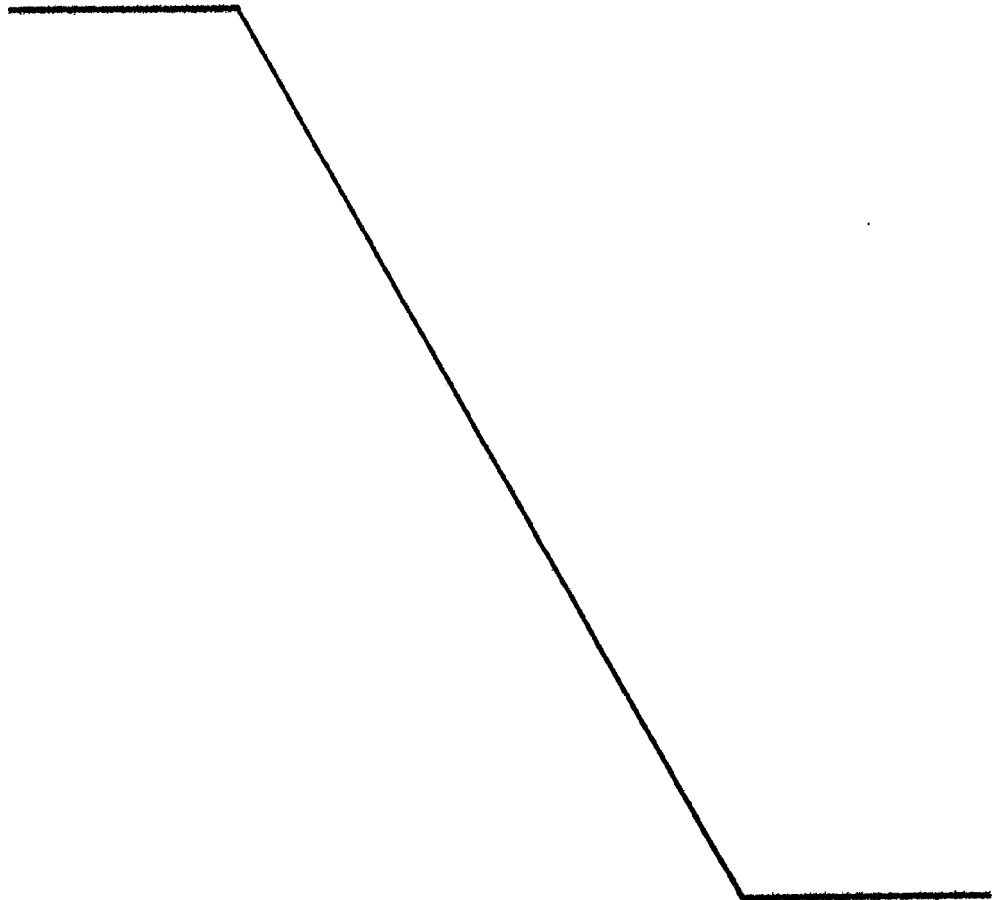


TABLA II

| Copolímero |       | Agente de saponificación |         |                        | Condiciones # |                  |        |                 | Producto    |                    |                                |     |
|------------|-------|--------------------------|---------|------------------------|---------------|------------------|--------|-----------------|-------------|--------------------|--------------------------------|-----|
| Nombre     | Amt/g | Agua dest., ml           | P-108/g | Fórmula                | Amt/g         | Agitación rápida |        | Agitación lenta |             | Finamente dividido | % saponificación               |     |
|            |       |                          |         |                        |               | Tiempo, min      | r.p.m. | Tiempo/°C       | Tiempo, min |                    |                                |     |
| Elvax-220  | 150   | 273                      | 18      | LiOH·2H <sub>2</sub> O | 39            | 200              | 7      | <10,000         | 200         | 90                 | No                             | 90  |
| Elvax-150  | 300   | 271                      | 27      | NaOH                   | 2             | 218-250          | 7      | 10,000 a 100    | 200         | ---                | (1 gran bloque de tipo caucho) | --- |
| Elvax-220  | 150   | 135                      | 15      | NaOH                   | 10            | ---              | ---    | ---             | 200         | 90                 | No                             | --- |
| Elvax-220  | 150   | 137                      | ---     | NaOH                   | 10            | ---              | ---    | ---             | 200         | 90                 | No                             | --- |

# La secuencia normal de operaciones implicaba un rápido calentamiento a dicha temperatura, una agitación a alta velocidad (cuando se utilizaba) a dicha temperatura, una agitación más lenta a dicha temperatura durante el tiempo indicado y entonces una agitación más lenta mientras se enfriaba desde dicha temperatura a 150°C, y finalmente un enfriamiento a 90°C y el vaciado (las últimas dos etapas no se indican en la Tabla).

EJEMPLOS 11-18

Estos Ejemplos ilustran la saponificación y la dispersión simultáneas de copolímeros de etileno-acetato de vinilo en forma finamente dividida cuando se realiza el procedimiento en presencia de una fase orgánica de nitrógeno o amoníaco como agente de saponificación. - - - - -

5.

El procedimiento utilizado para preparar los polímeros saponificados de la Tabla I se repitió en presencia de además, cantidades variables de una base de nitrógeno. Los resultados se resumen en la Tabla III. - - - - -

10.

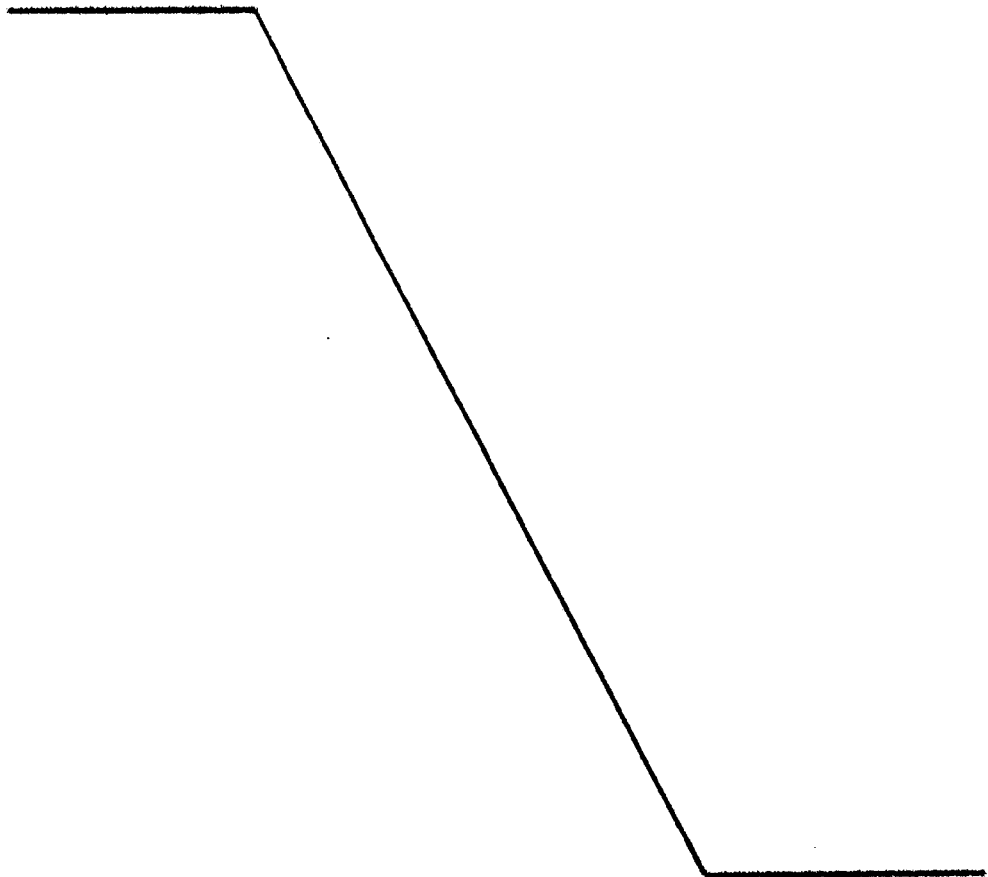


TABLA III

| <u>Copolímero</u> | <u>Agente de saponificación</u> | <u>Cantidad añadida, moles</u> | <u>Temp. proceso, °C</u> | <u>Finamente dividido</u> | <u>Producto</u> | <u>% en peso saponificación</u> |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------------|
| Elvax 150         | NH <sub>4</sub> OH              | 0,05                           | 185-200                  | Sf                        |                 | 4,0                             |
| Elvax 150         | NH <sub>4</sub> OH              | 0,05                           | 210-250                  | Sf                        |                 | 4,5                             |
| Elvax 150         | NH <sub>4</sub> OH              | 0,50                           | 210-250                  | Sf                        |                 | 39,4                            |
| Elvax 150         | NH <sub>4</sub> OH              | 0,50                           | 210-250                  | Sf                        |                 | 40,0                            |
| Elvax 150         | Dimetilaminoetanol              | 0,50                           | 214-250                  | Sf                        |                 | 4,2                             |
| Elvax-220         | Dimetilaminoetanol              | 0,50                           | 210-250                  | Sf                        |                 | 7,1                             |
| Elvax-220         | Piperidina                      | 0,50                           | 200 *                    | Sf                        |                 | 13                              |
| Elvax-220         | Tetrametilguanidina             | 0,46                           | 200 *                    | Sf                        |                 | 21,4                            |

\* Mantenido durante 90 minutos a 200°C con agitación lenta después del período inicial de 7 minutos de agitación rápida.

EJEMPLOS 19-24

- La reacción simultánea de hidrólisis-dispersión se realizó como se ha descrito en los Ejemplos 1-10 utilizando ácido p-toluensulfónico como agente de hidrólisis y una disolución acuosa al 9% en peso de Pluronic F-108 (80% de óxido de etileno) o Pluronic F-104 (40% de óxido de etileno) como dispersante. Los resultados se resumen en la Tabla IV. - - -
- 5.

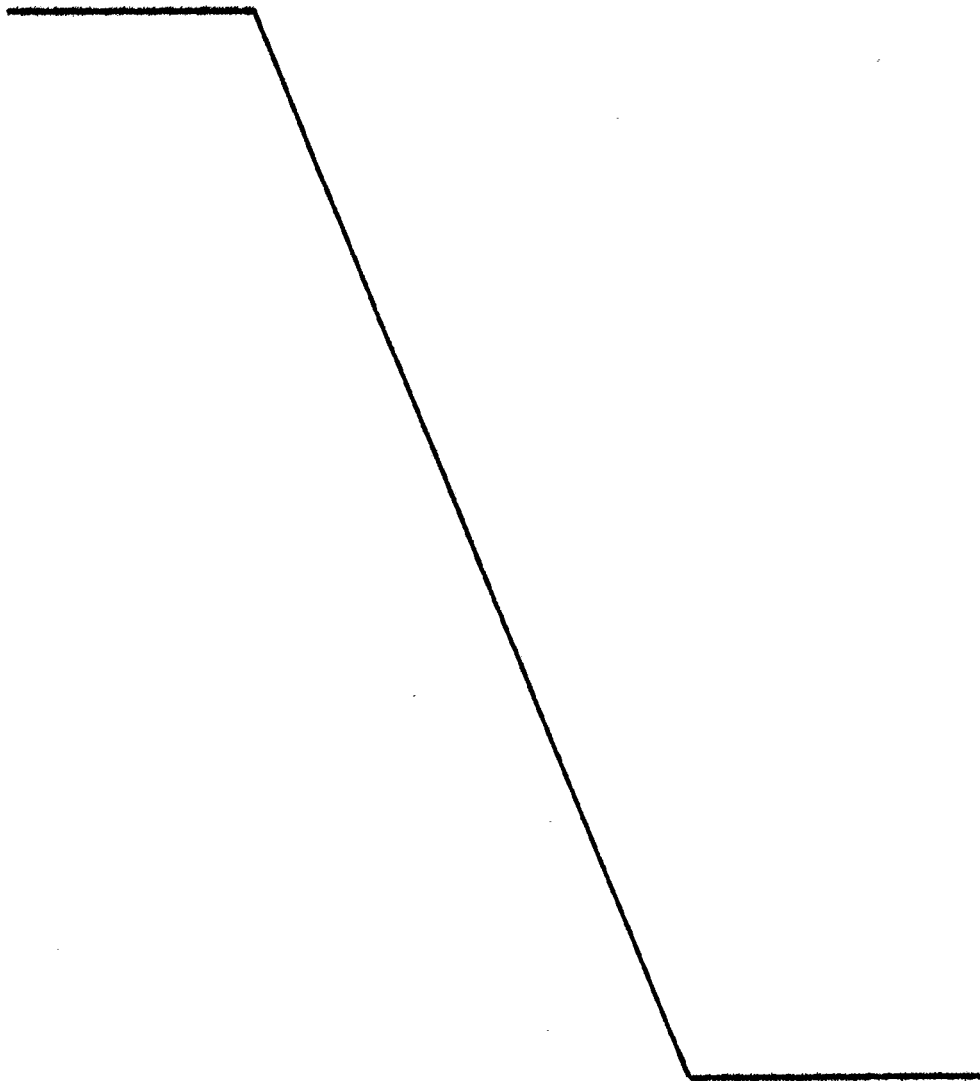


TABLA IV

| Copolímero |                                | Agente dispersante Pluronic |        | Acido añadido, |         | Condiciones |                    | Producto           |  |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|--------|----------------|---------|-------------|--------------------|--------------------|--|
| Número     | % en peso de acetato de vinilo | Nombre                      | % peso | moles          | Temp/°C | Tiempo/min  | Finamente dividido | % peso hidró lisis |  |
| Elvax-220  | 27-29                          | F-108                       | 9      | 0,006          | 200     | 7           | Sí                 | 22                 |  |
| Elvax-220  | 27-29                          | F-108                       | 9      | 0,006          | 200     | 37          | Sí                 | 14                 |  |
| Elvax-220  | 27-29                          | F-108                       | 9      | 0,013          | 200     | 7           | Sí                 | 16                 |  |
| Elvax-220  | 27-29                          | F-104                       | 9      | 0,013          | 200     | 7           | Sí                 | 28                 |  |
| Elvax-150  | 32-34                          | F-104                       | 9      | 0,013          | 200     | 7           | Sí                 | 32                 |  |

La Tabla IV demuestra que aunque pueden emplearse agentes dispersantes que contengan 50% o más de óxido de etileno, se obtienen resultados algo mejores utilizando agentes dispersantes que contienen menos de 50% de unidades de óxido de etileno. - - - - -

N O T A

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

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Procedimiento para eliminar grupos acetilo de polímeros de etileno-acetato de vinilo, constituyendo simultáneamente un producto en forma finamente dividida, caracterizado porque comprende agitar vigorosamente una dispersión acuosa de dicho polímero en forma fundida a una temperatura inferior a la temperatura de degradación de dicho polímero con uno de los siguientes reaccionantes: un ácido hidrolizante, amoniaco o un compuesto básico y orgánico de nitrógeno, en presencia de un copolímero en bloques, soluble en agua, de óxido de etileno y óxido de propileno, y enfriar substancialmente la mezcla. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero en bloques tiene un peso molecular superior a unos 2.900 y contiene por lo menos 30% en peso de óxido de etileno. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero en bloques tiene un peso molecular superior a unos 3.500 y contiene por lo menos 50% en peso de óxido de etileno. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero en bloques tiene un peso molecular de unos 2.900 a unos 5.400 y contiene por lo menos 30% en peso de óxido de etileno. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto básico y orgánico de nitrógeno es por lo menos un miembro del grupo elegido de entre hidróxido de tetrametilamonio, tetrametilguanidina, amoníaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, piperidina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina o trietilendiamina. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto básico y orgánico de nitrógeno es soluble en agua. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto básico y orgánico de nitrógeno es amoníaco. - - - - -

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque un compuesto básico y

orgánico de nitrógeno se halla presente en por lo menos una cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de grupos acetilo a eliminar. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ácido es ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bencensulfónico o ácido p-toluensulfónico. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido es ácido p-toluensulfónico. - -

10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque se halla presente por lo menos una cantidad catalítica de ácido. - - - - -

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el ácido se halla presente en una cantidad desde unos 0,1 a 10% en peso basado en el peso de polímero. - - - - -

20. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la dispersión contiene de unas 0,33 a unas 9 partes en peso de agua por parte de polímero y de unas 0,5 a unas 25 partes en peso del copolímero en bloques por 100 partes de polímero. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la dispersión contiene de 0,8 a 4 partes de agua por parte de polímero y de 2 a 10 partes de copolímero

ro de bloques por 100 partes de polímero. - - - - -

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la temperatura es de 115° a 300°C. - - - - -

5. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura es de 130 a 230°C. - - - - -

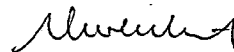
10. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la resina resultante solidificada y finamente dividida se recupera de la dispersión y se libera substancialmente de partículas de tamaño superior a unas 25 micras, tiene un tamaño de partícula medio numérico inferior a unas 10 micras y es substancialmente esférica. - - - - -

15. 18.- "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR GRUPOS ACETILO DE POLIMEROS DE ETILENO-ACETATO DE VINILO". - - - - -

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

MADRID - 1 ABR. 1976

P. A. M. CUREA SUÑOL



maf.