



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 454.198	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 14-Diciembre-1976	

PATENTE DE INVENCION

11 OCT. 1977

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 57 557.9	(32) FECHA 20-Diciembre-1.975	(33) PAIS República Federal Alemana
---------------------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL CO8F -CO8L - CO9D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	-------------------------------------------------------	----------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PELICULAS Y RECUBRIMIENTOS CON CONTENIDO DE POLIALCOHOL VINILICO Y DE HIDROSOLUBILIDAD REDUCIDA"

(71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -

(72) INVENTOR (ES)

1) Dr. Hermann Schindler
2) Dr. Wolfgang Zimmermann

1) a 2) de nacionalidad alemana han cedido sus derechos a la solicitante.
(Ley alemana de 25-7-1.957)

(73) TITULAR (ES)

El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE

D. Pablo Agudo Obregón

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PELICULAS Y RECUBRIMIEN
TOS CON CONTENIDO DE POLIALCOHOL VINILICO Y DE HIDROSOLUBILI
DAD REDUCIDA".

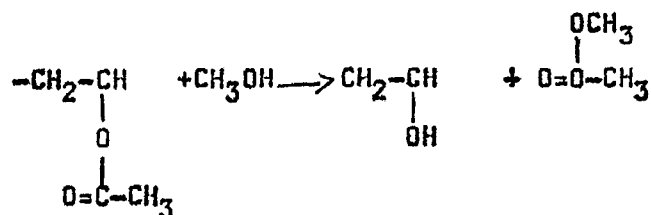
Memoria descriptiva

El objeto del invento es un procedimiento para la
obtención de películas y recubrimientos con contenido de po-
liálcohol vinílico y de hidrosolubilidad reducida.

5 En determinados campos, tal como, por ejemplo, el
sector de los adhesivos y de los recubrimientos del papel,
así como en masillas tapaporos y pinturas al temple prepara-
das con polialcohol vinílico, es muy deseable que la masa
acuosa que contiene una solución de polialcohol vinílico, sea
10 después de seca lo más resistente posible al agua, o sea, que
la parte de vehículo a base de polialcohol vinílico no vuel-
va a disolverse por lo menos en agua fría, por ejemplo, bajo
la lluvia.

Procedimientos químicos para convertir en resisten-
15 tes al agua la película de polialcohol vinílico o un recubri-
miento a base de polialcohol vinílico, están sometidos casi
siempre a productos reactivos y catalizadores agresivos. El
tiempo de almacenamiento de estas mezclas no es indefinido,
y frecuentemente se hace preciso un calentamiento del siste-
20 ma aplicado para la reacción.

Es sabido que la hidrosolubilidad de una película de polialcohol vinílico disminuye al subir el grado de saponificación del poliacetato de vinilo base del polialcohol vinílico. La reacción de metanólisis por la que se prepara usualmente el polialcohol vinílico.



finaliza en un "grado de saponificación" de aproximadamente 97 a 99 % en moles, lo que corresponde a un índice de esterificación de unos 10 a 30 mg de KOH/g, de manera asintótica. Pero precisamente en el intervalo del índice de esterificación de menos de 30 hacia cero, es en el que disminuye de forma especialmente pronunciada la solubilidad de un polialcohol vinílico en agua.

Si por la vía de la metanólisis del poliacetato de vinilo se quieren alcanzar índices tan bajos de esterificación, se requiere para ello un considerable gasto técnico, por ejemplo, una metanólisis de varias fases, cantidades altas de catalizador, que finalmente tienen que volver a ser extraídas del producto final mediante lavado, junto con grandes cantidades de metanol.

Por la solicitud de Patente alemana publicada nº 2.039.467 es conocido el obtener polialcohol vinílico de una alta resistencia al agua fría, sometiendo para polialcohol

vinílico con un grado de saponificación de aproximadamente 80 - 99 % en solución acuosa a una postsaponificación mediante hidróxido alcalino o alcalinotérreo, con lo que los restantes grupos acetilos quedan prácticamente saponificados completamente. Los polialcoholes vínicos de alta resistencia al agua fría así obtenidos, son desde luego apropiados únicamente para los fines considerados en la publicación citada, es decir, como vehículos para la consolidación del suelo, procedimientos hidráulicos de siembra, para mezclar semillas y como agentes adherentes en fórmulas de productos fitosanitarios pulverizables.

Por el contrario, si un polialcohol vínico de esta clase se emplea para la producción de películas y recubrimientos, resulta molesto el exceso de hidróxido alcalino o alcalinotérreo y respectivamente de los compuestos alcalinos o alcalinotérreos solubles, exceso que procede de la postsaponificación, de modo que debido al contenido de compuestos hidrosolubles no se obtienen películas y recubrimientos resistentes al agua.

Ha sido descubierto ahora un procedimiento para la obtención de películas y recubrimientos con contenido de polialcohol vínico e hidrosolubilidad reducida, que está caracterizado por el hecho de que un polialcohol vínico con un índice de esterificación de a lo sumo 200 mg de KOH/g en fase acuosa se postsaponifica a temperatura elevada con hidro

xido alcalino o alcalinotérreo, precipitando los iones alcalinos o alcalinotérreos en forma de carga inerte restante en el polialcohol vinílico, para lo cual se agregan sustancias que contengan los correspondientes aniones, en forma de compuestos difícilmente solubles en agua, y la suspensión de polialcohol vinílico así obtenida se aplica en forma de películas o recubrimientos, secándose eventualmente a temperatura elevada y bajo presión reducida.

La combinación conforme al invento de la post-saponificación, en sí conocida, y la precipitación siguiente del reactivo para la saponificación, proporciona toda una serie de interesantes ventajas en cuanto a técnica de aplicación en numerosos campos, en los que se emplea una solución de polialcohol vinílico ya de por sí combinada con una carga.

Como es sabido, el polialcohol vinílico se aplica en un número preponderante de sus campos de empleo en forma de solución acuosa. Estas soluciones acuosas tienen un gran poder aglutinante para pigmentos, de modo que las soluciones de polialcohol vinílico se emplean con mucha frecuencia combinadas con pigmentos inertes, cargas como carbonato cálcico, silicato y otras más. Una transparencia de la película de polialcohol vinílico aplicada con estas cargas, no es precisa en estos casos.

El compuesto precipitado con el reactivo precipi-

tador después de la reacción de saponificación, puede ser obtenido en forma cristalina muy fina hasta basta, según las condiciones de la reacción. Casi siempre es de partícula muy fina el producto precipitado, puesto que la solución de polialcohol vinílico actúa al mismo tiempo como coloidal protector.

100 Esto es de gran ventaja, por ejemplo, para masas de recubrimiento con polialcohol vinílico como vehículo y para recubrimientos adhesivos.

105 Por otra parte, es posible conferir con precipitados cristalinos bastos una deseada condición antideslizante a recubrimientos para papeles o cartones destinados, por ejemplo, a fines de embalaje.

110 Para fines especiales hay que considerar con preferencia, de acuerdo con el invento, combinaciones de hidróxido cálcico con ácido fosfórico, ácido carbónico, por ejemplo, en forma de carbonato amónico, y ácido oxálico, o también hidróxido de bario combinado con ácido sulfúrico. Finalmente es de mencionar todavía la posibilidad de una precipitación de hidróxido alcalino con nitrato de bismuto o antimonio potásico.

115 La combinación de hidróxido cálcico más ácido carbónico es especialmente interesante, puesto que puede efectuarse ya por acción del anhídrido carbónico en el aire, siempre que el sustrato sea suficientemente resistente

120

frente a una acción prolongada del hidróxido cálcico.

125 El exceso conforme al invento del hidróxido alcalinotérreo, por encima de la cantidad estequiométricamente necesaria debido al índice de esterificación del polialcohol vinílico, debe ascender por lo menos a 0,1 Val/unidad de índice de esterificación.

130 El hidróxido alcalino, o preferentemente el hidróxido alcalinotérreo, se incorpora ventajosamente ya durante el proceso de obtención a la solución de polialcohol vinílico, o bien se agrega a la solución de polialcohol vinílico todavía caliente como consecuencia del proceso de solución.

135 El tiempo de reacción asciende, a aproximadamente 70 °C, a unos 5 minutos. A temperaturas más bajas, hay que aplicar tiempos de saponificación correspondientemente más largos.

140 Para neutralizar los iones OH o precipitar los iones alcalinos o alcalinotérreos, se precisan cantidades aproximadamente estequiométricas de reactivo, de tal modo que la solución de polialcohol vinílico empleada, que ahora ya contiene como carga el reactivo para la saponificación precipitado, tenga un valor pH de aproximadamente 4 a 8. Si a este respecto se hubiera agregado un exceso de ácido, puede éste ser recogido con acetato alcalinotérreo. Se produce con ello, además de un compuesto alcalinotérreo insoluble, también ácido acético. Este ácido se elimina del sistema en el

145

siguiente proceso de secado.

El procedimiento de acuerdo con el invento es aplicable de manera ventajosa en todos los casos en que hayan de ser empleados polialcoholes vinílicos "totalmente saponificados", de un índice de esterificación de menos de 5, en combinación con una carga:

En el sector de los adhesivos para la confección de bolsas de papel, cartón ondulado, forrado y/o doblado de papel Kraft; en el sector del papel, para la obtención de recubrimientos para papel; como aglomerante para vellones de fibras, en especial de vellones de fibras de vidrio; en el sector de las pinturas, para barnices de desmoldeo y protectores a base de polialcohol vinílico, para pinturas al temple con polialcohol vinílico como vehículo y extremadamente resistentes al agua, y para mesillas tapaporos; para las suspensiones de polialcohol vinílico obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento, se ofrece finalmente la posibilidad de empleo en calidad de protección contra erosión de tierra vegetal, especialmente si se llevan en suspensión fosfato cálcico, que actúa como fertilizante distribuido de manera finísima.

Como casi todas las aplicaciones citadas más arriba del polialcohol vinílico para el procedimiento de acuerdo con el invento pasan de alguna manera por la formación de una película a base de la parte de polialcohol vinílico, vienen

los ejemplos siguientes a demostrar la solubilidad de las películas de polialcohol vinílico obtenidas de este modo en determinadas condiciones, y siempre en comparación con la película correspondiente del polialcohol vinílico de partida.

175

La aplicabilidad técnica del presente invento es tan vasta, que los ejemplos siguientes únicamente pueden ofrecer parte de las posibilidades que están a disposición:

Ejemplo 1:

180

100 partes en peso de un polialcohol vinílico de una viscosidad de la solución acuosa al 4 % a 20 ° C, de 4 mPa.s y de un índice de esterificación de 20 mg de KOH/g, se suspenden, junto con 2 partes en peso de hidróxido cálcico, en 900 partes en peso de agua, disolviéndose 45 minutos al baño de vapor, agitando.

185

Resulta una solución lechosa con un valor pH de 11. En este medio fuertemente alcalino, y a una temperatura de la solución de 90°C, se consigue de manera sencilla saponificar los aproximadamente 2 % en peso de grupos acetilos residuales que todavía existen en el polialcohol vinílico. Por los espectros infrarrojos se desprende que el polialcohol vinílico empleado queda saponificado totalmente.

190

195

La solución del polialcohol vinílico así tratada se pone entonces, con ácido fosfórico al 85 % y a unos 70°C, a un valor pH de aproximadamente 7. Con ello se neutraliza el exceso de hidróxido cálcico, y todos los iones de calcio

precipitan en forma de fosfato cálcico o fosfato cálcico
hidrogenado difícilmente solubles, que actúan a manera de
carga inerte, neutra y prácticamente insoluble en agua, y
por lo tanto deseable para aplicaciones ulteriores de las
soluciones.

200

Para demostrar la solubilidad reducida del polial
cohol vinílico postsaponificado de este modo, se cuelan pe
lículas de 250 μ m de grueso a partir de, tanto una solución
del polialcohol vinílico sin tratar, como también a base de
la solución del polialcohol vinílico tratada conforme al
procedimiento citado más arriba. El secado de estas pelícu
las, al igual que la de todas las de los ejemplos siguientes,
tiene lugar en cada caso por lo pronto durante 24 horas a
temperatura ambiente, y a continuación durante 3 horas a una
temperatura de 70°C y bajo una presión reducida de 20 Torr.
En estas condiciones se produce constancia de peso.

205

210

Las películas así obtenidas, de superficie idénti
ca, se cosen dentro de saquitos de gasa y de malla basta,
a base de fibras sintéticas, y se extraen exhaustivamente en
un exceso de aproximadamente 2 litros de agua a 40, 60 y 75°C,
con fuerte turbulencia.

215

Seguidamente se procede a secar el residuo de pe
lículas contenido todavía en los saquitos de gasa, por lo
pronto de nuevo a temperatura ambiente, y seguidamente a
20 Torr y 70°C. De este modo la parte de polialcohol vinílico

220

todavía soluble en agua en este y en los ejemplos siguientes a las distintas temperaturas se abarca gravimetricamente:

	Polialcohol vinílico	Parte disuelta a		
		40°C	60°C	75°C
225	sin tratar	65 %	90 %	100%
	tratado conforme al invento	15 %	49 %	87%

Ejemplo 2:

239 Un polialcohol vinílico de un índice de esterificación de 20 mg de KOH/g y una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 10 mPa.s, se trata del mismo modo que en el ejemplo 1. Tres películas en cada caso, de igual grueso y superficie, se cuecen a partir, tanto del polialcohol vinílico de partida, como también del tratado conforme al invento, siendo ensayadas en cuanto a su solubilidad en agua a las tres temperaturas de 40, 60 y 75 °C:

235

	Polialcohol vinílico	Parte disuelto a		
		40°C	60°C	75°C
	sin tratar	48 %	94 %	97 %
	tratado conforme al invento	5 %	49 %	85 %

240 Ejemplo 3:

Un polialcohol vinílico con un índice de esterificación de 10 mg de KOH/g y una viscosidad de la solución acuosa

245 sa al 4 % de 28 mPa.s a 20°C, se trata de manera análoga a los ejemplos 1 y 2. Las películas del polialcohol vinílico sin tratar y del tratado conforme al invento, se miden de la manera descrita en el ejemplo 1. El resultado demuestra lo fuertemente que un contenido residual de acetilo en el polialcohol vinílico, de tan solo 1 % en moles, influye en la solubilidad de la película de polialcohol vinílico en cuestión:

250 Polialcohol vinílico	Parte disuelta a		
	40°C	60°C	75°C
sin tratar	20 %	80 %	96 %
tratado conforme al invento	3 %	12 %	40 %

Ejemplo 4:

255 100 partes en peso de un polialcohol vinílico con un índice de esterificación de 140 mg de KOH/g y una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 18 mPa.s, se disuelven en 900 partes en peso de agua, de tal modo que el polialcohol vinílico se incorpora, agitando, al agua fría preparada, poniéndose la solución seguidamente al baño de maría a aproximadamente 90°C, hasta que al cabo de 15 minutos el polialcohol vinílico se ha disuelto por completo.

260 En la solución de polialcohol vinílico todavía caliente se entremezclan 12 partes en peso de hidróxido cálcico, y se sigue agitando unos 20 minutos, hasta quedar fría

255

la solución.

27D La solución enfriada del polialcohol vinílico, toda vía alcalina, se neutraliza rápidamente con ácido fosfórico al 85 %. Con ello se neutraliza el exceso de hidróxido cálcico, precipitando en forma de fosfato cálcico difícilmente soluble y distribuido de manera finísima, junto con el acetato cálcico producido en la saponificación. Un posible exceso de ácido fosfórico puede ser sacado mediante la adición de acetato cálcico.

275 De manera análoga a los ejemplos precedentes, se preparan películas, tanto de polialcohol vinílico sin tratar, como también de polialcohol vinílico tratado conforme al invento, determinándose su parte soluble mediante extracción exhaustiva con agua:

280 Polialcohol vinílico	Solubilidad a		
	40°C	60°C	75°C
sin tratar	47 %	94 %	100%
tratado conforme al invento	5 %	17 %	45%

Ejemplo 5:

285 Un polialcohol vinílico con un índice de esterificación de 20 mg de KOH/g y una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 20 mPa.s, se trata en solución acuosa como en los ejemplos 1 a 3. Las películas coladas en espesor y super

290 ficias comparables, tanto a base de polialcohol vinílico sin tratar, como también de polialcohol vinílico tratado conforme al invento, proporciona después de la extracción exhaustiva con agua las partes hidrosolubles siguientes:

	Polialcohol vinílico	Parte disuelta a		
		40°C	60°C	75°C
295	sin tratar	29 %	89 %	95 %
	tratado conforme al invento	4 %	14 %	47 %

Ejemplo 6:

300 Se ilustra aquí el hecho de que también un polialcohol vinílico en extremo poco viscoso, con un índice de esterificación muy alto, puede mediante el tratamiento conforme al invento ser modificado del mismo modo en cuanto a sus propiedades de solubilidad.

305 100 partes en peso de un polialcohol vinílico con un índice de esterificación de 200 mg de KOH/g y una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 2,5 mPa.s a 20°C, se disuelven como en el ejemplo 4, inclusive una adición de 13 partes en peso de hidróxido cálcico, agitándose hasta que se enfría la solución. El exceso de hidróxido cálcico se identifica con una gota de fenolftaleína. A continuación se hace precipitar fosfato sódico con ayuda de ácido fosfórico, como en
310 el ejemplo 4.

La tabla siguiente muestra la solubilidad de poli-

315 culas a base de polialcohol sin tratar, y de películas a base de polialcohol vinílico tratado conforme al invento, en agua a 40, 60 y 75 °C:

Polialcohol vinílico	Parte disuelta a		
	40°C	60°C	75°C
sin tratar	99 %	99 %	100%
tratado conforme al invento	51 %	69 %	100%

320 Ejemplos 7 - 12:

El resultado es el mismo si se parte de los mismos tipos de polialcoholes vinílicos que en los ejemplos 1 a 6, y si los iones de calcio son hechos precipitar en forma de carbonato cálcico mediante la insuflación de anhídrido carbónico en la solución de polialcohol vinílico, o bien entremezclando trocitos de hielo seco.

325 El carbonato cálcico que con ello se produce en forma distribuida finisimamente, sirve por lo demás en muchas aplicaciones del polialcohol vinílico, por ejemplo, en el sector de las pinturas y adhesivos, así como en la rama del papel, en calidad de carga casi siempre empleada.

330 Ejemplos 13 - 18:

Partiendo de los mismos tipos de polialcoholes vinílicos que en los ejemplos 1 a 6, se emplea en lugar de hidróxido cálcico la cantidad correspondiente de hidróxido de bario, y los iones de bario son hechos precipitar cuantitativamente

en forma de sulfato de bario en la solución de polialcohol
vinílico, con ayuda de ácido sulfúrico 2n. La colada siguien
te de películas a base del polialcohol vinílico tratado pos-
340 teriormente, que contiene sulfato de bario, y la comparación
de la solubilidad de las películas con las del polialcohol
vinílico de partida, da como resultado resistencias al agua
comparables a las de los ejemplos 1 - 6 y 7 - 12.

Ejemplo 19:

345 Obtención de una película de polialcohol vinílico y respecti
vamente de un recubrimiento de polialcohol vinílico con un
producto de precipitación de cristales bastos, que origina
una superficie áspera:

Un polialcohol vinílico con un índice de esterifi-
350 cación de 10 mg de KOH/g y una viscosidad de la solución acu-
osa al 4 % de 28 mPa.s se disuelve, junto con 2 partes en peso
de hidróxido cálcico, en 900 partes en peso de agua, durante
45 minutos al baño de maría y agitando.

La solución lechosa resultante, con un valor pH de
355 11, se neutraliza lentamente a 70°C, agitando, con ácido fos-
fórico al 30 %.

Se forman con ello cristales mayores que en los
ejemplos descritos anteriormente. Si una solución así trata-
da se aplica, por ejemplo, sobre cartonajes de embalajes, re-
360 sulta una superficie áspera a prueba de escurrimiento, tal co-
mo es deseable para fines de apilamiento.

REIVINDICACIONES

365 1). Procedimiento para la obtención de películas
y recubrimientos con contenido de polialcohol vinílico y de
hidrosolubilidad reducida, caracterizado porque el polialcohol
vinílico, con un índice de esterificación de a lo sumo 200
mg de KOH/g, se postsaponifica en fase acuosa con hidróxido
alcalino o alcalinotérreo a temperatura elevada, precipitan-
do los iones alcalinos o alcalinotérreos en forma de carga
370 inerte restante en el polialcohol vinílico, para lo cual se
agregan sustancias que contengan los correspondientes anio-
nes, en forma de compuestos difícilmente solubles en agua, y
la suspensión de polialcohol vinílico así obtenida se aplica
en forma de películas o recubrimientos, secándose eventualmen-
375 te a temperatura elevada y bajo presión reducida.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque el polialcohol vinílico se postsapo-
nifica en fase acuosa con un exceso estequiométrico de hidró-
xido alcalinotérreo, siendo hechos precipitar los iones alca-
380 linotérreos con aniones precipitantes de tierras alcalinas.

3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
2, caracterizado porque el polialcohol vinílico se postsaponi-
fica en fase acuosa con un exceso de hidróxido cálcico, sien-
do hechos precipitar los iones de calcio con aniones precipi-
385 tantes de iones de calcio, con lo que el producto precipita-
do, difícilmente soluble en agua, actúa en la película o el

recubrimiento de polialcohol vinílico como una carga inerte.

390 4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el polialcohol vinílico se postsaponifica en fase acuosa con un exceso de hidróxido cálcico, siendo hechos precipitar los iones de calcio en forma de fosfato cálcico, con ayuda de ácido fosfórico.

395 5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el polialcohol vinílico se postsaponifica en fase acuosa con un exceso de hidróxido cálcico, y los iones de calcio son hechos precipitar en forma de carbonato cálcico con ayuda de iones de carbonato, que eventualmente se generan mediante la adición de anhídrido carbónico, haciendo el producto precipitado las veces de carga inerte en la película o el recubrimiento de polialcohol vinílico.

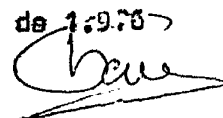
400 6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el polialcohol vinílico se postsaponifica en fase acuosa con un exceso de hidróxido cálcico, siendo hechos precipitar los iones de calcio con ayuda de iones de oxalato.

405 7). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el polialcohol vinílico se postsaponifica en fase acuosa con un exceso de hidróxido de bario, y los iones de bario son hechos precipitar con ayuda de ácido sulfúrico, haciendo el producto precipitado las veces de carga inerte en la película o el recubrimiento de polialcohol vinílico.

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PELICULAS Y
RECUBRIMIENTOS CON CONTENIDO DE POLIALCOHOL VINILICO Y DE
HIDROSOLUBILIDAD REDUCIDA".

Esta memoria consta de 18 hojas foliadas y mecano-
grafadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 14 de Diciembre de 1975

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Cau', written over the date.