



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 690**

51 Int. Cl.:  
**C08F 218/08** (2006.01)  
**C08F 218/12** (2006.01)  
**C09J 131/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803856 .7**  
96 Fecha de presentación : **09.09.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2190890**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, con un pequeño contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas.**

30 Prioridad: **19.09.2007 DE 10 2007 044 788**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.10.2011**

73 Titular/es: **WACKER CHEMIE AG.**  
**Hanns-Seidel-Platz 4**  
**81737 München, DE**

72 Inventor/es: **Köhler, Thomas**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 690 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, con un pequeño contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, con un pequeño contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, así como a la utilización de los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, que son obtenibles con el procedimiento.

10 Los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos en forma de resinas sólidas son accesibles mediante una copolimerización iniciada por radicales de acetato de vinilo y de ésteres vinílicos de acuerdo con el procedimiento de polimerización en masa o en solución. No obstante, en particular en el caso de unas correspondientes copolimerizaciones con una proporción de  $\geq 20$  % en peso de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, referida al peso total de los monómeros, se obtienen unos copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con altos contenidos de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados. Esto, sin embargo, en el caso del uso de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, tal como por ejemplo como un componente en agentes de revestimiento, resulta desventajoso, puesto que los ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, pueden dar lugar a un empeoramiento de las propiedades adhesivas o a defectos superficiales (en inglés pinholes = picaduras) de los revestimientos, o respectivamente pueden migrar hasta junto a la superficie de los revestimientos, lo cual conduce a unas superficies untuosas. Por lo demás, los ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas son unas sustancias orgánicas volátiles, (sustancias VOC, acrónimo de Volatile Organic Compounds), que, a partir de productos de uso se pueden entregar al medio ambiente y de esta manera perjudican a la salud así como al medio ambiente. De acuerdo con la definición de la Organización Mundial de la Salud, las sustancias VOC tienen a la presión atmosférica un intervalo de ebullición de 60 hasta 250°C. Entre las sustancias VOC se cuentan p.ej. compuestos tomados del conjunto de sustancias formado por los alcanos, los alquenos, los compuestos aromáticos, los terpenos, los hidrocarburos halogenados, los ésteres, los aldehídos o las cetonas. Ejemplos de ésteres vinílicos volátiles, que hierven a altas temperaturas, son laurato de vinilo (p. de eb. 254°C/1.013 hPa) o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en posición  $\alpha$ , tales como VeoVa9<sup>R</sup> (p. de eb. 185-200°C/ 1.013 hPa) o VeoVa10<sup>R</sup> (p. de eb. 244-247°C/1.013 hPa) (ambos son nombres comerciales de la entidad Hexion).

30 El contenido de monómeros no polimerizados (monómeros residuales) en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se puede disminuir, por ejemplo, separando por destilación los monómeros residuales a partir de los copolímeros, tal como se describe por ejemplo en el documento de patente alemana DE-A 102007015941. En el documento DE-A 10215961 se recomienda llevar a cabo unas correspondientes destilaciones mediando empleo de agentes de arrastre tales como isopropanol o agua (destilación por arrastre = stripping en inglés). El documento DE-A 1940479 describe un procedimiento para la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con un pequeño contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, mediante una polimerización iniciada por radicales de 50 % en peso de acetato de vinilo y de 50 % en peso de uno o varios ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas (p.ej. laurato de vinilo), el cual está caracterizado porque adicionalmente se añade 5 % en peso de acetato de vinilo en el caso de un grado de conversión de la polimerización de 80 %. Sin embargo, el documento DE-A 1940479 no describe ninguna polimerización posterior. Alternativamente, los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos pueden ser sometidos a una polimerización posterior, mediando una adición de cantidades adicionales de un agente iniciador, con lo cual se disminuye el contenido de monómeros residuales.

40 Es desventajoso en este caso el hecho de que la polimerización posterior o respectivamente la destilación por arrastre prolonga manifiestamente el período de tiempo total (período de tiempo de ciclo) para la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos partiendo de los correspondientes monómeros, y a pesar de todo no se hacen accesibles copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con unos contenidos de monómeros residuales que hierven a altas temperaturas, que estén situados manifiestamente por debajo de 1.000 ppm (partes por millón). La eliminación de monómeros residuales mediante una destilación o una destilación por arrastre es dificultada o respectivamente hecha imposible en particular cuando se trata de unos monómeros que hierven a altas temperaturas, tales como por ejemplo ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas. También para la eliminación de monómeros residuales mediante una destilación por arrastre se necesita una cierta volatilidad de los monómeros no polimerizados. En particular, en el caso de la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos a la escala técnica, no es posible de ninguna manera rentable una separación suficiente de monómeros residuales que hierven a altas temperaturas mediante una destilación o una destilación por arrastre. Una polimerización posterior está vinculada con la desventaja de que como reacción secundaria aparece una reticulación o un injerto de los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, con lo cual se perjudican las propiedades de los productos, tal como por ejemplo su viscosidad. Tales reacciones secundarias aparecen en particular cuando se llevan a cabo consecutivamente varias polimerizaciones posteriores.

55 Subsistía, por lo tanto, la misión de poner a disposición unos procedimientos para la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con un pequeño contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, en los cuales no aparezcan las desventajas arriba mencionadas.

Son objeto del invento unos procedimientos para la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con un contenido de  $\leq 1.000$  ppm de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas con un punto de ebullición de  $\geq 150^\circ\text{C}$  a 1.013 hPa, mediante una polimerización iniciada por radicales

5 de 4,9 hasta 95 % en peso de acetato de vinilo,  
de 4,9 hasta 95 % en peso de uno o varios ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, así como eventualmente

de 0,1 a 40 % en peso de uno o varios monómeros auxiliares etilénicamente insaturados, los cuales están caracterizados porque adicionalmente se añade de 0,1 a 40 % en peso de acetato de vinilo en el caso

10 de un grado de conversión de la polimerización de 65 a 99,9 %, y el contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se disminuye mediante una polimerización posterior,

en la que se añade un agente iniciador, eventualmente disuelto en acetato de vinilo o en uno o varios monómeros auxiliares etilénicamente insaturados o en uno o varios disolventes, y se calienta a 40 hasta  $200^\circ\text{C}$ ,

15 refiriéndose los datos en % en peso en cada caso al peso total de los monómeros, y sumándose en cada caso hasta llegar a 100 % en peso.

Un pequeño contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas significa que los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos tienen un contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas que de manera preferida es de  $\leq 500$  ppm, de manera especialmente preferida de  $\leq 200$  ppm, de manera muy especialmente preferida de  $\leq 100$  ppm y de manera sumamente preferida de  $\leq 50$  ppm.

20 Los ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas tienen conforme al invento un punto de ebullición que de manera preferida es de  $\geq 175^\circ\text{C}$  a 1.013 hPa, de manera sumamente preferida de  $\geq 200^\circ\text{C}$  a 1.013 hPa.

Los preferidos ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas son unos ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos lineales con 5 hasta 20 átomos de C o unos ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con 5 hasta 20 átomos de C. Ejemplos de preferidos ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas son laurato de

25 vinilo, estearato de vinilo y neodecanoato de vinilo. Un éster vinílico que hierve a altas temperaturas, especialmente preferido, es el laurato de vinilo.

La proporción de las unidades de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos es de manera preferida de 20 hasta 80 % en peso, de manera especialmente preferida de 40 hasta 80 % en peso y de manera sumamente preferida de 50 hasta 80 % en peso, referida a la masa total de los

30 copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos.

La proporción de las unidades de acetato de vinilo en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos es de manera preferida de 20 hasta 80 % en peso, de manera especialmente preferida de 20 hasta 60 % en peso y de manera sumamente preferida de 20 hasta 50 % en peso, referida a la masa total de los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos.

35 Los monómeros auxiliares etilénicamente insaturados abarcan unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C, que son diferentes del acetato de vinilo y de los ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas. Unos preferidos monómeros auxiliares etilénicamente insaturados son propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo y pivalato de vinilo.

Los monómeros auxiliares etilénicamente insaturados abarcan también uno o varios monómeros tomados del conjunto que comprende ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico con alcoholes no ramificados o ramificados que tienen de 1 hasta 15 átomos de C, compuestos vinil-aromáticos y halogenuros de vinilo. Los ésteres de ácido acrílico o

40 ésteres de ácido metacrílico especialmente preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, metacrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de norbornilo, acrilato de isobornilo y acrilato de estearilo. Los ésteres de ácido

45 acrílico o ésteres de ácido metacrílico sumamente preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de isobornilo. Como compuestos vinil-aromáticos se pueden copolimerizar estireno o vinil-tolueno. Entre el conjunto de los halogenuros de vinilo se emplean usualmente cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilo, de manera preferida cloruro de vinilo.

Los monómeros auxiliares etilénicamente insaturados abarcan también olefinas y dienos, tales como por ejemplo eteno y propeno; ácidos mono- y di-carboxílicos etilénicamente insaturados o sus sales, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico y ácido maleico; anhídridos etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo anhídrido de ácido maleico; mono- o diésteres del ácido fumárico o del ácido maleico, tales como por ejemplo los ésteres etílico o propílico de éstos; epóxidos etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo (GMA) o alil-glicidil-éter; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus sales, tales como por

50 ejemplo ácido vinil-sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico; alcoholes etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de

55

5 hidroxipropilo, o glicerol-1-alil-éter; aminas primarias, secundarias o terciarias etilénicamente insaturadas, tales como por ejemplo metacrilato de 2-dimetilamino-etilo, metacrilato de 2-terc.-butilamino-etilo, hidrocloreto de N-(2-amino-etil)-carbamato de alilo, hidrocloreto de N-(6-amino-hexil)-carbamato de alilo, hidrocloreto de N-(3-amino-propil)-carbamato de alilo, alil-amina o vinil-piridina; amidas etilénicamente insaturadas tales como por ejemplo (3-dimetilamino-propil)-amida de ácido metacrílico, (cloruro de 3-trimetilamonio-propil)-amida de ácido metacrílico; ácidos fosfónicos o sus sales, tales como por ejemplo el ácido vinil-fosfónico, SIPOMER PAM-100® o SIPOMER-200® (nombres comerciales de la entidad Rhodia).

Unos preferidos monómeros auxiliares etilénicamente insaturados son también ácido acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, metacrilato de glicidilo (GMA), acrilato de 2-hidroxi-etilo y acrilato de hidroxipropilo.

10 La preparación de los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se efectúa de acuerdo con el procedimiento de polimerización en masa y de manera preferida de acuerdo con el procedimiento de polimerización en solución. Unos apropiados disolventes son, por ejemplo, aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído; cetonas, tales como acetona o metil-etil-cetona; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; o alcoholes alifáticos monovalentes con 1 a 6 átomos de C, de manera preferida metanol, etanol, propanol e isopropanol.  
15 Se prefieren especialmente acetato de etilo, metanol e isopropanol.

La polimerización se lleva a cabo por lo general en condiciones de reflujo, por lo general a una temperatura de polimerización de 40°C hasta 160°C. Esto puede efectuarse a la presión normal, o con una sobrepresión o depresión. En el caso de la copolimerización de comonómeros gaseosos, tales como etileno, se puede trabajar también a unas presiones más altas, por lo general a 5 hasta 150 bares. Cuando la reacción se lleva a cabo a la presión normal, es  
20 ventajoso aplicar al sistema de reacción, al final de la reacción, una ligera sobrepresión, preferiblemente de 0,5 hasta 3 bares, con el fin de poder aportar al sistema energía desde el exterior, para conseguir de esta manera una temperatura lo más alta que sea posible y un alto grado de conversión, y con el fin de ejecutar de la manera más efectiva que sea posible la separación por destilación de los monómeros restantes y del disolvente.

Como agentes iniciadores se utilizan peróxidos orgánicos o compuestos azoicos. Son apropiados, por ejemplo, peróxidos de diacilo tales como peróxido de dialauroilo, peroxo-ésteres tales como peroxo-(pivalato de t-butilo) o peroxo-(2-etil-hexanoato de t-butilo), o peroxo-dicarbonatos tales como peroxo-dicarbonato de dietilo. La proporción del agente iniciador es por lo general de 0,01 hasta 5,0 % en peso, referida al peso total de los monómeros. Los agentes iniciadores se pueden tanto disponer previamente como también añadir dosificadamente. En tal caso se ha acreditado  
25 disponer previamente una parte de la cantidad necesaria del agente iniciador y añadir dosificadamente el resto de una manera continua durante la reacción.  
30

Para la preparación de los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se puede trabajar de acuerdo con un procedimiento discontinuo, en el que se disponen previamente en el reactor todos los componentes de la tanda de polimerización, excepto la adición dosificada posterior de acetato de vinilo, o de acuerdo con un procedimiento semi-discontinuo, en el que se disponen previamente componentes individuales o varios de ellos, y se añade dosificadamente  
35 el resto, o se puede llevar a cabo una polimerización continua, en la que los componentes se añaden dosificadamente durante la polimerización. Las adiciones dosificadas se pueden llevar a cabo eventualmente por separado (en el espacio y en el tiempo).

Es esencial para la realización del procedimiento conforme al invento que se copolimerice en el caso de un grado de conversión de la polimerización de 65 hasta 99,9 % en peso, es decir que, cuando se haya copolimerizado por lo menos  
40 65 % en peso (límite inferior) y como máximo 99,9 % en peso (límite superior) de la cantidad de monómeros añadida hasta el respectivo momento, se añade dosificadamente de modo posterior una proporción de acetato de vinilo (adición dosificada posterior de acetato de vinilo), que corresponda a 0,1 hasta 40 % en peso, del peso total de los monómeros que se emplean en conjunto. La adición dosificada posterior de acetato de vinilo se efectúa en el caso de un límite inferior del grado de conversión de la polimerización que es de manera preferida de  $\geq 70$  %, de manera especialmente preferida de  $\geq 80$  %, de manera muy especialmente preferida de  $\geq 90$  % y de manera sumamente preferida de  $\geq 92$  % y en el caso de un límite superior que es de manera preferida de  $\leq 99,5$  %, de manera especialmente preferida de  $\leq 99$  %, de manera todavía más preferida de  $\leq 97$  % y de manera sumamente preferida de  $\leq 95$  %. La adición dosificada posterior de acetato de vinilo es de manera preferida de 1 hasta 20 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 hasta 10 % en peso, referida al peso total de los monómeros empleados en conjunto. La  
45 adición dosificada posterior de acetato de vinilo puede efectuarse de una manera discontinua o continua.  
50

La polimerización se interrumpe por lo general en el caso de un grado de conversión de 95 a 99,9%, referido al peso total de los monómeros empleados en conjunto. El contenido de los ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, en el producto de la polimerización es, en este momento, preferiblemente de 10 hasta 10.000 ppm.

Después de haberse terminado la polimerización, los monómeros residuales y el disolvente se eliminan por destilación.  
55 Para esto, la temperatura interna puede ser aumentada hasta llegar a 100°C hasta 200°C y a continuación se puede aplicar un vacío.

Con el fin de disminuir el contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, o de otros monómeros residuales en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, se polimeriza posteriormente. Para esto, se añade el agente iniciador, eventualmente disuelto en acetato de vinilo o en uno o varios monómeros auxiliares etilénicamente insaturados o en uno o varios disolventes, y se calienta a 40°C hasta 200°C. En este contexto, son apropiados los agentes iniciadores arriba mencionados y los disolventes mencionados para la polimerización en solución. De manera preferida, la polimerización posterior se lleva a cabo en presencia de acetato de vinilo. A continuación, los disolventes eventualmente presentes o respectivamente los monómeros residuales se separan por destilación a 100°C hasta 200°C, preferiblemente en un vacío. De manera preferida, se polimeriza posteriormente de 1 a 3 veces. De manera especialmente preferida, se polimeriza posteriormente 1 vez. La cantidad de acetato de vinilo, eventualmente añadida en el transcurso de la polimerización posterior, no está abarcada por la adición dosificada posterior de acetato de vinilo.

El contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos es, después de haber adoptado estas medidas técnicas, de manera preferida de  $\leq 500$  ppm, de manera especialmente preferida de  $\leq 200$  ppm y de manera sumamente preferida de  $\leq 50$  ppm.

El contenido de monómeros residuales en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se puede disminuir aun más mediante una destilación por arrastre realizada una vez o múltiples veces. Para esto, a los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se les añaden uno o varios agentes de arrastre que, a continuación, se separan por destilación de manera preferida a 100°C hasta 200°C, preferiblemente en un vacío. Unos agentes de arrastre preferidos son isopropanol o agua. Mediante la destilación por arrastre se separan por destilación predominantemente acetato de vinilo o unos monómeros residuales que hierven a bajas temperaturas. De manera preferida se destila por arrastre hasta 2 veces o hasta 3 veces. Con el fin de obtener, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, unos copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con pequeños contenidos de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no se necesita, sin embargo, ninguna destilación por arrastre.

Los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos son apropiados por ejemplo para la utilización como agentes aglutinantes en barnices, para la producción de agentes adhesivos, en particular de revestimientos sellables en caliente, así como de agentes de forrado. Otros sectores de uso son el empleo como materiales de base para aprestos y masas de gomas de mascar así como aditivos de bajo perfil (en inglés low profile) en el sector de las piezas constructivas a base de materiales compuestos. Los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se pueden emplear para esto en una forma sólida como resinas sólidas o en forma de soluciones en disolventes orgánicos.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento:

#### Ejemplo comparativo 1 (V1):

En un recipiente con sistema de agitación se dispusieron previamente 1,7 kg de isopropanol, 11 kg de acetato de vinilo, 16 kg de laurato de vinilo y 10 g de peroxo-(2-etil-hexanoato de t-butilo), y la polimerización se inició por calentamiento a 78°C. Después de la iniciación de la polimerización, se agitó durante 360 minutos, y mientras tanto la temperatura fue aumentada hasta 89°C. A continuación, el recipiente con sistema de agitación fue calentado a 140°C, y el disolvente así como los monómeros residuales fueron separados por destilación en vacío. Para la polimerización posterior se añadieron 30 g de di-t-butil-peroxi-butano disueltos en 0,2 kg de acetato de vinilo, y se agitó durante 60 minutos a 140°C. A continuación, los componentes volátiles fueron separados por destilación en vacío durante 2 horas. La duración total de la polimerización posterior fue de 3 horas. Para la eliminación de vestigios adicionales de sustancias orgánicas volátiles se añadió un litro de agua y a continuación se separó por destilación en vacío durante 2 horas. Esta etapa fue repetida todavía una vez más (en total 2 etapas de destilación por arrastre).

El trasiego de la masa fundida así obtenida desde el recipiente con sistema de agitación a cajas de cartón condujo a una resina sólida transparente con una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> de -21°C, con un peso molecular medio ponderado M<sub>w</sub> de 511.000 g/mol y con un contenido del éster vinílico que hierve a altas temperaturas, laurato de vinilo, de 5.700 ppm.

#### Ejemplo comparativo 2 (V2):

En un recipiente con sistema de agitación se dispusieron previamente 1,7 kg de isopropanol, 11 kg de acetato de vinilo, 16 kg de laurato de vinilo y 10 g de peroxo-(2-etil-hexanoato de t-butilo), y la polimerización se inició por calentamiento a 78°C. Después de la iniciación de la polimerización, se agitó durante 360 minutos, y mientras tanto la temperatura fue aumentada hasta 89°C. A continuación, el recipiente con sistema de agitación fue calentado a 140°C, y el disolvente así como los monómeros residuales fueron separados por destilación en vacío. Para la polimerización posterior se añadieron 30 g de di-t-butil-peroxi-butano disueltos en 0,2 kg de acetato de vinilo, y se agitó durante 60 minutos a 140°C. A continuación, los componentes volátiles fueron separados por destilación en vacío durante 2 horas. La duración total de una polimerización posterior fue de 3 horas. La polimerización posterior se llevó a cabo en total 3 veces. Para la eliminación de vestigios adicionales de sustancias orgánicas volátiles se añadió un litro de agua y a

continuación se separó por destilación en vacío durante 2 horas. Esta etapa fue repetida todavía una vez más (en total 2 etapas de destilación por arrastre).

5 El trasiego de la masa fundida así obtenida desde el recipiente con sistema de agitación a cajas de cartón condujo a una resina sólida transparente con una temperatura de transición vítrea Tg de -18°C, con un peso molecular medio ponderado Mw de 480.000 g/mol y con un contenido del éster vinílico que hierve a altas temperaturas, laurato de vinilo, de 2.150 ppm.

Ejemplo 3 (B3):

10 En un recipiente con sistema de agitación se dispusieron previamente 1,7 kg de isopropanol, 9 kg de acetato de vinilo, 16 kg de laurato de vinilo y 10 g de peroxo-(2-etil-hexanoato de t-butilo) y la polimerización se inició por calentamiento a 78°C. A los 240 minutos después de la iniciación se añadieron dosificadamente de modo posterior, en el caso de un grado de conversión de los monómeros de 80 %, 2 kg de acetato de vinilo durante 5 minutos. Se agitó durante 120 minutos, y mientras tanto la temperatura fue aumentada hasta 92°C. A continuación, se calentó a 140°C, y el disolvente así como el monómero residual fueron separados por destilación en vacío. Para la polimerización posterior se añadieron 15 30 g de di-t-butil-peroxi-butano disueltos en 0,2 kg de acetato de vinilo, y se agitó durante 60 minutos a 140°C. A continuación, los componentes volátiles fueron separados por destilación en vacío durante 2 horas. La polimerización posterior fue repetida todavía 2 veces más. Para la eliminación de vestigios adicionales de sustancias orgánicas volátiles, se añadió un litro de agua y se separó por destilación en vacío durante 2 horas. Esta etapa fue repetida todavía una vez más (en total 2 etapas de destilación por arrastre).

20 El trasiego de la masa fundida así obtenida a partir del recipiente con sistema de agitación a cajas de cartón condujo a una resina sólida transparente con una temperatura de transición vítrea Tg de -18°C, con un peso molecular medio ponderado Mw de 481.000 g/mol y con un contenido del éster vinílico que hierve a altas temperaturas, laurato de vinilo, de 26 ppm.

Ejemplo 4 (B4):

25 En un recipiente con sistema de agitación se dispusieron previamente 1,7 kg de isopropanol, 9 kg de acetato de vinilo, 16 kg de laurato de vinilo y 10 g de peroxo-(2-etil-hexanoato de t-butilo) y la polimerización se inició mediante calentamiento a 78°C. A los 240 minutos después de la iniciación se añadieron dosificadamente de modo posterior, en el caso de un grado de conversión de los monómeros de 80 %, 2 kg de acetato de vinilo durante 5 minutos. Se agitó todavía durante 120 minutos, y mientras tanto la temperatura fue aumentada a 92°C. A continuación, se calentó a 140°C y se separaron por destilación en vacío el disolvente así como el monómero residual. Para la polimerización posterior se 30 añadieron 30 g de di-t-butil-peroxi-butano disueltos en 0,2 kg de acetato de vinilo, y se agitó durante 60 minutos a 140°C. A continuación, los componentes volátiles se separaron por destilación en vacío durante 2 horas. Se prescindió de la eliminación de los vestigios adicionales de sustancias orgánicas volátiles mediante una destilación por arrastre.

35 El trasiego de la masa fundida así obtenida a partir del recipiente con sistema de agitación a cajas de cartón condujo a una resina sólida transparente con una temperatura de transición vítrea Tg de -16°C, con un peso molecular medio ponderado Mw de 424.000 g/mol y con un contenido del éster vinílico que hierve a altas temperaturas, laurato de vinilo, de 142 ppm.

40 El Ejemplo 6 (B6), el Ejemplo 8 (B8), y los Ejemplos 10 hasta 12 (B10 hasta B12) se llevaron a cabo de una manera análoga a la de los Ejemplos 3 y 4, y el Ejemplo comparativo 5 (V5), el Ejemplo comparativo 7 (V7), el Ejemplo comparativo 9 (V9) así como los Ejemplos comparativos 13 hasta 15 (V13 hasta V15) se llevaron a cabo de una manera análoga a la de los Ejemplos comparativos 1 y respectivamente 2, realizándose que pasaron a usarse los monómeros, la proporción de éstos en la respectiva composición de monómeros así como otros parámetros del procedimiento, de un modo correspondiente a los datos que se presentan en la Tabla 1. En el caso de las polimerizaciones descritas por medio de la Tabla 1 se empleó en cada caso tanta cantidad de acetato de vinilo que las cantidades de los ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas y del acetato de vinilo se suman en total hasta llegar a 100 % en peso.

Tabla 1: Parámetros del procedimiento así como contenidos de monómeros residuales de los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos de los Ejemplos y Ejemplos comparativos:

	Éster vinílico que hierve a alta temperatura <sup>a)</sup> ([% en peso])	Adición dosificada posterior de VAc <sup>a)</sup> ([% en peso])	NP <sup>b)</sup>	Etapas de destilación por arrastre [número]	Contenido de monómeros residuales <sup>a), c)</sup> [ppm]
V1	VL (60)	-	1	2	5.700
V2	VL (60)	-	3	2	2.150
B3	VL (60)	7,5	3	2	26
B4	VL (60)	7,5	1	-	142
V5	VL (40)	-	3	2	950
B6	VL (40)	7,5	1	-	85
V7	VL (20)	-	1	2	850
B8	VL (20)	7,5	1	-	43
V9	VV9 (40)	-	2	-	1.150
B10	VV9 (40)	7,5	1	-	77
B11	VV9 (40)	7,5	3	2	15
B12	VV10 (40)	7,5	1	-	103
V13	VL (60)	-	-	-	19.200
V14	VL (60)	-	-	1	14.300
V15	VL (60)	-	1	-	11.900

a) VAc = acetato de vinilo, VL = laurato de vinilo, VV9 = VeoVa9<sup>R</sup>, VV10 = VeoVa10<sup>R</sup>

b) NP: número de las polimerizaciones posteriores

c) El contenido de monómeros residuales se refiere aquí al contenido del respectivo éster vinílico que hierve a altas temperaturas en el copolímero de acetato de vinilo y un éster vinílico

Los Ejemplos comparativos 13 hasta 15 demuestran que, con el fin de disminuir el contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, la realización de una polimerización posterior es más efectiva que la de una destilación por arrastre.

A partir del Ejemplo comparativo 1 (V1, Tabla 1) se desprende que el contenido del éster vinílico que hierve a altas temperaturas en el copolímero de acetato de vinilo y un éster vinílico, a pesar de la polimerización posterior y de la destilación por arrastre realizada dos veces, podía ser disminuido solamente hasta 5.700 ppm. Una elevación del número de las polimerizaciones posteriores desde 1 (V1, Tabla 1) hasta 3 (V2, Tabla 1) conducía ciertamente a un contenido de laurato de vinilo más pequeño, pero siempre todavía inaceptablemente alto que, de acuerdo con la experiencia, tampoco se puede disminuir hasta unos valores por debajo de 500 ppm mediante otras etapas del proceso (polimerización posterior, destilación por arrastre) adicionales. Por consiguiente, no son accesibles de una manera habitual unos copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con pequeños contenidos de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas.

Además de esto, el período de tiempo del ciclo se había aumentado manifiestamente en el V2 mediante la polimerización posterior realizada múltiples veces, que es costosa en cuanto al tiempo, y la destilación por arrastre realizada múltiples veces. En el V2 la dedicación de tiempo para la disminución del contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas era incluso más alta que la dedicación de tiempo para la realización de la polimerización. Esto, sin embargo, no es aceptable para una producción efectiva y barata de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos, y conduce a unos altos costos de producción.

En el caso del empleo del procedimiento conforme al invento, por el contrario, el contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas se puede disminuir en algunos órdenes de magnitud hasta por ejemplo 26 ppm (Ejemplo 3).

Incluso cuando el procedimiento conforme al invento se llevó a cabo sin ninguna destilación por arrastre y solamente con una polimerización posterior (Ejemplo 4), quedó frente a los Ejemplos comparativos 1 y 2 solamente un contenido muy pequeño de laurato de vinilo en el copolímero de acetato de vinilo y un éster vinílico - y esto además en el caso de un período de tiempo del ciclo considerablemente acertado.

A partir del Ejemplo comparativo 5 y del Ejemplo 6 o respectivamente del Ejemplo comparativo 7 y del Ejemplo 8, puede verse que también en el caso de la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con unos contenidos más bajos de laurato de vinilo (40 % en peso o respectivamente 20 % en peso de laurato de vinilo, referido al peso total de los polímeros) se puede conseguir mediante el procedimiento conforme al invento una disminución masiva del contenido de laurato de vinilo no polimerizado en el copolímero de acetato de vinilo y un éster vinílico, aun cuando en el caso del modo de proceder conforme al invento (Ejemplos 6 y respectivamente 8) se prescindió de una destilación por arrastre que necesita una alta dedicación de tiempo. Es especialmente drástico el efecto conforme al invento, sin embargo, también en el caso de la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con

unos altos contenidos de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas (Ejemplos 3 o respectivamente 4 y Ejemplos comparativos 1 o respectivamente 2).

Los Ejemplos 10 hasta 12 y el Ejemplo comparativo 9 confirman que las afirmaciones realizadas más arriba para el laurato de vinilo son pertinentes también en el caso del empleo de los ésteres vinílicos VeoVa9<sup>R</sup> y VeoVa10<sup>R</sup> que hierven a más bajas temperaturas en comparación con el laurato de vinilo.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos con un contenido de  $\leq 1.000$  ppm de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, con un punto de ebullición de  $\geq 150^{\circ}\text{C}$  a 1.013 hPa, mediante una polimerización iniciada por radicales
- 5 de 4,9 hasta 95 % en peso de acetato de vinilo,  
de 4,9 hasta 95 % en peso de uno o varios ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas,  
así como eventualmente  
de 0,1 a 40 % en peso de uno o varios monómeros auxiliares etilénicamente insaturados,  
caracterizado porque adicionalmente se añade de 0,1 a 40 % en peso de acetato de vinilo en el caso de un grado de  
10 conversión de la polimerización de 65 hasta 99,9 %, y el contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas, no polimerizados, en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se disminuye mediante una polimerización posterior,  
en la que se añade un agente iniciador, eventualmente disuelto en acetato de vinilo o en uno o varios monómeros auxiliares etilénicamente insaturados o en uno o varios disolventes, y se calienta a  $40^{\circ}\text{C}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$ ,  
15 refiriéndose los datos en % en peso en cada caso al peso total de los monómeros y sumándose en cada caso hasta llegar a 100 % en peso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas es de  $\leq 500$  ppm.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado porque los ésteres vinílicos que hierven a  
20 altas temperaturas tienen un punto de ebullición que es de manera preferida de  $\geq 150^{\circ}\text{C}$  a 1.013 hPa.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque como ésteres vinílicos que hierven a altas temperaturas se emplean ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos lineales con hasta 20 átomos de C y/o ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con 5 hasta 20 átomos de C.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como ésteres vinílicos que  
25 hierven a altas temperaturas se emplean uno o varios monómeros seleccionados entre el conjunto que comprende laurato de vinilo, estearato de vinilo y neodecanoato de vinilo.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque el contenido de monómeros residuales en los copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos se disminuye mediante una destilación o una destilación por arrastre.
- 30 7. Utilización de los productos de procedimiento procedentes de las reivindicaciones 1 hasta 6 como agentes aglutinantes para barnices, y para la producción de agentes de forrado.
8. Utilización de los productos de procedimiento procedentes de la reivindicaciones 1 hasta 6 como materiales de base para aprestos, masas de gomas de mascar o como un aditivo de bajo perfil.