

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 670**

51 Int. Cl.:

C08F 8/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014 PCT/EP2014/076632**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14811816 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 3077424**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de un poli(alcohol vinílico)**

30 Prioridad:

06.12.2013 DE 102013225178

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.01.2018

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**KÖHLER, THOMAS;
WINDT, OLIVER y
BELITZER, MARTINA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 649 670 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).

ESCRIPCIÓN

Un procedimiento para la preparación de un poli(alcohol vinílico)

- 5 El invento concierne a un procedimiento para la preparación de un poli(alcohol vinílico) mediante conversión química catalítica de soluciones alcohólicas de poli(ésteres vinílicos) en extrusoras.

10 La preparación de un poli(alcohol vinílico) (PVAL) se efectúa en general por transesterificación de poli(ésteres vinílicos) con unos alcoholes, tales como metanol o etanol. Los poli(ésteres vinílicos) son accesibles mediante polimerización catalizada por radicales de ésteres vinílicos, es decir de ésteres ácidos carboxílicos alifáticos, tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo. Die transesterificación puede efectuarse catalizada en condiciones ácidas o básicas. Los poli(alcoholes vinílicos) obtenidos se caracterizan usualmente mediante su grado de hidrólisis y su viscosidad en una solución acuosa al 4 % en peso.

15 En lugar del grado de hidrólisis se encuentra frecuentemente también el dato del denominado índice de saponificación, que reproduce la cantidad de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos por gramo de PVAL, que es necesaria para una completa disociación de todos los demás grupos de éster. El índice de saponificación es por consiguiente una medida del número de los grupos de éster presentes en todas las moléculas poliméricas de una muestra. Pueden aparecer en el caso de los mismos índices de saponificación macroscópicos encontrados unas distribuciones manifiestamente diferentes de los índices de saponificación a lo largo del número de las moléculas poliméricas. Las moléculas poliméricas individuales pueden tener aproximadamente los mismos grados de hidrólisis (estrecha distribución de índices de saponificación) o pueden estar caracterizadas por muy diferentes grados de hidrólisis (ancha distribución de índices de saponificación).

25 Dependiendo del procedimiento de preparación, a igualdad de los índices de saponificación y de la viscosidad hay a pesar de todo manifiestas diferencias en la constitución de los poli(alcoholes vinílicos). Por un lado, las agrupaciones de ésteres pueden estar dispuestas de diferente manera, o bien reunidas en bloques de mayor tamaño o distribuidos estadísticamente. En el caso del empleo de catalizadores de carácter básico se obtienen más bien poli(alcoholes vinílicos) en bloques, en el caso del empleo de catalizadores de carácter ácido se obtienen más bien poli(alcoholes vinílicos) con distribución estadística de los remanentes grupos de éster. También unas adiciones de otros disolventes, por ejemplo agua, tienen una influencia sobre la distribución de los grupos de éster en el poli(alcohol vinílico).

35 Desde hace mucho tiempo se conocen procedimientos discontinuos para la transesterificación en amasadoras, que se describen por ejemplo en los documentos de patentes alemanas DE 3000750, DE 0763840, DE 10242416 o en el documento de patente europea EP 1231221. En estos casos se mezclan soluciones altamente concentradas, en general metanólicas, de poli(acetato de vinilo) con el catalizador de transesterificación. El gel resultante se desmenuza incesantemente durante la reacción. Después de una interrupción de la reacción se separan por destilación el metanol y el acetato de metilo formado. Según tales procedimientos se pueden producir solamente con dificultades grandes cantidades de poli(alcohol vinílico) económico. Típicamente mediante procedimientos con amasadoras poli(alcoholes vinílicos) con muy anchas distribuciones de índices de saponificación y alta estructura de bloques.

45 Como procedimiento discontinuo se ha de mencionar la transesterificación de un poli(acetato de vinilo) para dar un poli(alcohol vinílico) en un recipiente con sistema de agitación normal, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 2304684 o en el documento de patente británica GB 862488. En el presente caso se mezclan unas soluciones diluidas, en general metanólicas, de poli(acetato de vinilo) con un catalizador. Mediante incesante agitación se desmenuza el gel y se forma una suspensión muy finamente dividida de poli(alcohol vinílico) en metanol/acetato de metilo. Tales suspensiones finamente divididas son no obstante malamente filtrables, de modo que la preparación de un poli(alcohol vinílico) sólido de esta manera no es rentable. Además de ello, se deben separar por destilación grandes cantidades de disolvente a partir del recipiente con sistema de agitación y aportarse a un tratamiento por destilación. Esta repetida destilación constituye un proceso de intenso consumo de energía y gran dedicación de tiempo. Para la separación de acetato de metilo y metanol se necesitan además de ello varias columnas de destilación.

55 Otro procedimiento consagrado para la preparación de un poli(alcohol vinílico) es el denominado procedimiento de cinta transportadora, que se conoce por ejemplo a partir de los documentos US3278505, US2643994, US2642419 o DE-A 2251603. En el presente caso una lejía se mezcla rápida e intensamente con la solución generalmente metanólica de un poli(acetato de vinilo) y se aplica sobre una cinta transportadora continua. La mezcla se solidifica para formar un gel, que se rompe al final de la cinta transportadora y se corta. El granulado así producido se neutraliza en general con ácido acético y se lava con metanol. Desventajosamente, también este procedimiento conduce también a un poli(alcohol vinílico) con grados de saponificación heterogéneos y anchas distribuciones de índices de saponificación. Además de ello el procedimiento es rentable solamente en el caso de la producción de grandes cantidades del poli(alcohol vinílico) y por consiguiente menos apropiado en el caso de la introducción de productos innovativos, nuevos y al comienzo de la producción cuantitativamente pequeños.

65

Otro procedimiento continuo es la transesterificación en suspensión de un poli(acetato de vinilo), tal como se describe por ejemplo en el documento US3487060. En el presente caso la solución de poli(acetato de vinilo) y la del catalizador se añaden continuamente a una mezcla de alcoholisis en movimiento y una suspensión espesa de poli(alcohol vinílico) en metanol y acetato de metilo se retira continuamente desde esta mezcla de alcoholisis. Mediante una apropiada realización del proceso se puede evitar en este caso amplísimamente la formación de un gel. En comparación con los otros procedimientos continuos, son los costos de adquisición para el equipo de reacción son en el presente caso pequeños. No obstante, es difícil el mantenimiento de un determinado grado de hidrolisis. El documento DE-A 1086893 describe un procedimiento continuo, en el que la solución alcohólica alcalina del poli(éster vinílico) se conduce a través de un tubo, formándose una masa sólida, que se saca mediante rodillos desde el tubo.

Por lo demás se conoce también una serie de procedimientos con extrusoras, en los que unas soluciones alcohólicas ácidas o alcalinas de poli(ésteres vinílicos) se conducen a través de unas extrusoras. En este caso el gel resultante durante la hidrolisis se desmenuza en la extrusora, tal como se describe por ejemplo en los documentos US3072624 o US 3547858. Sin embargo la adición de un agente de neutralización al producto de saponificación no se menciona en estos documentos. Acerca de esto, el documento EP0044027 enseña descargar los productos de hidrolisis desde la extrusora y a continuación después de un enfriamiento a la temperatura ambiente neutralizarlos por adición de un ácido. Análogamente, el documento EP0054716 recomienda transferir los productos de saponificación desde la extrusora a un depósito y dentro de éste neutralizarlos por adición de un ácido. El documento EP1674485 emplea una extrusora para la saponificación de especiales copolímeros de injerto, que contienen unidades de ésteres vinílicos así como unidades de poliéteres. Los productos de saponificación del documento EP1674485 son sin embargo materiales termoplásticos con un perfil de propiedades enteramente distinto, en particular unas propiedades de fluidez totalmente distintas de las de poli(alcoholes vinílicos) de polímeros de ésteres vinílicos, que se derivan exclusivamente de etilénicamente insaturados.

Ante estos antecedentes subsistía el problema de poner a disposición un procedimiento más eficiente para la preparación de poli(alcoholes vinílicos); en particular el procedimiento debería poder realizarse mediante empleo de la menor cantidad posible del disolvente y ser apropiado también para aplicaciones a gran escala técnica. Además de esto, los poli(alcoholes vinílicos) obtenidos con él deberían ser apropiados como coloide protector para procedimientos de polimerización en emulsión y en lo posible, de modo independiente de las cargas, tener una distribución estrecha y uniforme de los índices de saponificación. También el procedimiento debería en lo posible abrir un acceso sencillo a poli(alcoholes vinílicos) con los grados de saponificación y las viscosidades más diferentes.

Sorprendentemente este problema se resolvió haciendo reaccionar una solución alcohólica de un poli(éster vinílico) en presencia de un catalizador, en particular de un catalizador de transesterificación, en una extrusora y añadiendo un agente de neutralización al producto de la conversión química, en general al producto de la transesterificación, en la extrusora.

Son objeto del invento unos procedimientos para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) mediante conversión química catalítica de soluciones alcohólicas de poli(ésteres vinílicos) en unas extrusoras, caracterizados por que los poli(ésteres vinílicos) se basan exclusivamente en monómeros etilénicamente insaturados y se añaden uno o varios agentes de neutralización al producto de la conversión química catalítica en la extrusora.

La solución alcohólica de poli(ésteres vinílicos) puede comprender por ejemplo uno o varios poli(ésteres vinílicos), uno o varios disolventes alcohólicos, eventualmente uno o varios catalizadores y eventualmente una o varias sustancias aditivas.

Unos apropiados disolventes para los poli(ésteres vinílicos) son por ejemplo unos alcoholes alifáticos monovalentes con 1 hasta 6 átomos de carbono o sus mezclas, de manera preferida metanol o etanol, de manera especialmente preferida metanol.

Ejemplos de sustancias aditivas son agua, acetona, acetato de metilo, pentano o benceno. De manera preferida, sin embargo, no se emplean sustancias aditivas de ningún tipo.

Unos apropiados poli(ésteres vinílicos) son por ejemplo los homo- o co-polímeros con ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 hasta 13 átomos de C tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo así como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en posición alfa con 9 hasta 13 átomos de C, tales como VeoVa 9 o VeoVa 10 (nombres comerciales de la entidad Momentive). Unos preferidos ésteres vinílicos son laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en posición alfa con 9 hasta 13 átomos de C y en particular acetato de vinilo. Se prefieren los homo- y co-polímeros de acetato de vinilo. Eventualmente los polímeros pueden contener hasta 50 % en peso de unidades de comonómeros, que se derivan de otros comonómeros etilénicamente insaturados, copolimerizables con ésteres vinílicos, tales como por ejemplo unas olefinas tales como etileno y propileno, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 hasta 22 átomos de C, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato

de n-butilo, acrilato de t-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, o comonómeros etilénicamente insaturados tales como acetato de isopropenilo, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactama, vinil-formamida así como ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilamida y N-metilol-acrilamida, ésteres vinílicos de de ácidos carboxílicos ramificados en posición alfa con 9 hasta 13 átomos de C, tales como VeoVa 9 o VeoVa 10. Unos preferidos comonómeros son etileno, ácido itacónico, ácido maleico, y en particular ácido crotonico, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en posición alfa con 9 hasta 10 átomos de C, tales como VeoVa 9 o VeoVa 10, así como acetato de isopropenilo. Se prefiere en sumo grado un poli(acetato de vinilo).

Los poli(ésteres vinílicos) empleados conforme al invento se basan exclusivamente en monómeros etilénicamente insaturados. De manera preferida los poli(ésteres vinílicos) no contienen ninguna unidad de poliéter o ningún grupo de poliéter, tales como grupos de poli(alquilenglicol), y de manera especialmente preferida en el caso de los poli(ésteres vinílicos) no se trata de copolímeros de injerto de ningún tipo. Son grupos de poli(alquilenglicol) por ejemplo los grupos $-(CH_2)_n-O$ con $n = 1$ hasta 5 o 1 hasta 4, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno de un grupo de poli(alquilenglicol) estar sustituidos, por ejemplo por grupos alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, tales como grupos metilo o etilo.

Los poli(ésteres vinílicos) pueden incorporarse en la extrusora en forma de soluciones alcohólicas. El contenido de poli(ésteres vinílicos) en tales soluciones alcohólicas se escoge en este caso de manera preferida de modo tal que la viscosidad de la solución empleada de poli(ésteres vinílicos) antes de la mezclado con la solución de catalizador es de manera preferida $\leq 1.000.000$ mPa·s, de manera más preferida ≤ 100.000 mPa·s, de manera especialmente preferida ≤ 50.000 mPa·s y de la manera más especialmente preferida ≤ 20.000 mPa·s (determinada con un viscosímetro de Brookfield, después de un atemperamiento a 23°C, mediando utilización de los husillos usualmente empleados en el respectivo intervalo de viscosidades, a 20 rpm).

El contenido de poli(ésteres vinílicos) en la solución alcohólica, en que tiene lugar la conversión química catalítica, se ajusta de manera preferida a 20 hasta 80 % en peso, de manera especialmente preferida a 30 hasta 70 % en peso. De esta manera puede influirse positivamente sobre la formación de un poli(alcohol vinílico) con calidad equilibrada y sobre el rendimiento de espacio y tiempo de la reacción de transesterificación.

La transesterificación de los poli(ésteres vinílicos), también designada como conversión química de los de poli(ésteres vinílicos) en poli(alcoholes vinílicos), se efectúa de manera preferida en presencia de uno o varios catalizadores ácidos o alcalinos. Son catalizadores ácidos por ejemplo ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o ácidos orgánicos, tales como ácidos sulfónicos alifáticos o aromáticos. Se prefieren los catalizadores alcalinos. Ejemplos de catalizadores alcalinos son hidróxidos, alcoholatos, en particular alcoholatos con 1 hasta 6 átomos de C, y carbonatos de metales alcalinos o alcalino-térreos. Unos alcoholatos preferidos son en el presente caso metanolatos y etanolatos. Se prefieren los hidróxidos o alcoholatos de litio, sodio, potasio o calcio; se prefieren especialmente hidróxido de sodio y metanolato de sodio.

Los catalizadores se emplean en general en forma de sus soluciones acuosas o de manera preferida alcohólicas y de manera preferida disueltos en el mismo alcohol, que se emplea para la solución del poli(éster vinílico). Si se emplean soluciones acuosas del catalizador, entonces éstas se diluyen de manera preferida con un alcohol, de manera especialmente preferida con el mismo alcohol, que se emplea para la solución del poli(éster vinílico). El contenido de catalizador en la solución alcohólica o alcohólica-acuosa empleada es de manera preferida de 0,1 hasta 20 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 15 % en peso. Las cantidades empleadas de catalizador son en general de 0,05 hasta 10,0 % en peso, de manera preferida de 0,1 hasta 7 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 hasta 5 % en peso y de la manera más preferida de 0,2 hasta 3 % en peso, en cada caso referidas al peso en seco de los poli(ésteres vinílicos).

Uno o varios poli(ésteres vinílicos) y uno o varios catalizadores se pueden incorporar en la extrusora también en forma de una mezcla previa. Para este caso se mezclan uno o varios poli(ésteres vinílicos) y uno o varios catalizadores antes de la entrada en la extrusora en una unidad mezcladora conectada delante. El poli(éster vinílico) se incorpora en la unidad mezcladora de manera preferida en forma de una solución alcohólica. El catalizador se incorpora en la unidad mezcladora de manera preferida en forma de una solución acuosa y de manera especialmente preferida en forma de una solución alcohólica. La mezclado puede efectuarse por ejemplo a unas temperaturas de 10 hasta 60°C, de manera preferida de 20 hasta 50°C y de manera especialmente preferida de 20 hasta 35°C. Después de haber mezclado la solución de poli(éster vinílico) y solución del catalizador, la mezcla previa obtenida de esta manera tiene una viscosidad preferida ≤ 700.000 mPa·s, especialmente preferida ≤ 50.000 mPa·s, y lo más preferida ≤ 30.000 mPa·s y/o una viscosidad preferida ≥ 1.000 mPa·s y especialmente preferida ≥ 5.000 mPa·s (determinada con un viscosímetro de Brookfield, después de un atemperamiento a 23°C, mediando utilización de los husillos empleados usualmente en el respectivo intervalo de viscosidades, a 20 rpm).

La mezclado para la producción de la mezcla previa que contiene un poli(éster vinílico) y un catalizador puede efectuarse en general de un modo discontinuo o de manera preferida continuo. En el caso de la producción discontinua de la mezcla previa, la solución de poli(éster vinílico) se dispone previamente por ejemplo en la unidad

mezcladora conectada previamente, de manera preferida en un reactor, y se mezcla con una solución acuosa, con una solución acuosa diluida con un alcohol o con una solución alcohólica del catalizador. Se obtiene de manera preferida una mezcla homogénea. La mezcla previa obtenida de esta manera se incorpora luego a continuación en la extrusora. El tiempo de mezclado se determina tal como es sabido por medio de la característica de tiempos de mezclado del órgano agitador o respectivamente mezclador utilizado en el reactor. La unidad mezcladora puede contener por ejemplo órganos agitadores, tales como agitadores de ancla, de dedo, de hélice propulsora, de hélice propulsora, MIG, de paletas oblicuas, Alfa (de la entidad Stelzer) o Sigma (de la entidad Stelzer). Alternativamente, el reactor puede también estar equipado con unos mezcladores según el principio de rotor y estator o con mezcladores de corriente de chorro.

En el caso de la producción continua de la mezcla previa, por ejemplo a la solución de un poli(éster vinílico) se le aporta fuera de la extrusora de un modo continuo una solución de catalizador, de manera preferida dentro de una unidad mezcladora, y la mezcla previa obtenida de esta manera se incorpora en la extrusora. Unas preferidas unidades mezcladoras son en el presente caso unos mezcladores pasivos, tales como unos tubos mezcladores con elementos mezcladores estáticos (mezcladores estáticos), por ejemplo de la entidad Sulzer o Fluitec, o unos mezcladores del tipo de rotor y estator o unas combinaciones de ambos. Se prefieren especialmente son unos mezcladores estáticos, tales como un tubo mezclador.

Los agentes de neutralización son en general reactivos ácidos o básicos. Por adición de los agentes de neutralización se termina tal como es sabido la conversión química de los poli(ésteres vinílicos) en poli(alcoholes vinílicos). En el caso de una transesterificación catalizada en condiciones ácidas se prefieren como agentes de neutralización unos reactivos básicos, tales como por ejemplo hidróxidos, alcoholatos y carbonatos de metales alcalinos o alcalino-térreos. Se prefieren los hidróxidos de litio, sodio y potasio; se prefiere especialmente el hidróxido de sodio. En el caso de la preferida transesterificación catalizada en condiciones alcalinas se prefieren reactivos ácidos, tales como ácidos inorgánicos u orgánicos, en particular ácidos carboxílicos. Unos preferidos reactivos ácidos tienen unos valores de pKs más pequeños que 7, de manera especialmente preferida más pequeños que 5. Unos apropiados ácidos inorgánicos son por ejemplo ácido clorhídrico, ácido nítrico y de manera preferida ácido sulfúrico; unos apropiados ácidos orgánicos son por ejemplo ácido oxálico, ácido fórmico, ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y ácidos halógeno-carboxílicos, tales como ácido mono-, di- o tricloroacético y de manera preferida ácido acético.

El agente de neutralización puede en forma pura o de manera preferida en forma de una solución en uno o varios disolventes. Como disolventes son especialmente apropiados las sustancias aditivas que más arriba se han mencionado o los disolventes alcohólicos que más arriba se han mencionado, en particular acetato de metilo y metanol. En el presente caso el agente de neutralización se emplea de manera preferida disuelto en acetato de metilo o en el disolvente alcohólico, en el que se emplea también el poli(éster vinílico).

Los agentes de neutralización se emplean de manera preferida en cantidades equimolares tal como los catalizadores. Se prefiere también añadir un exceso de agentes de neutralización por ejemplo un exceso molar de 20%, de manera preferida de 10% de agentes de neutralización, en cada caso referido a las cantidades molares empleadas de catalizador. Alternativamente es también posible añadir el agente de neutralización en un defecto, por ejemplo un defecto molar de 20%, de manera preferida de 10% de agentes de neutralización, en cada caso referido a las cantidades molares empleadas de catalizador.

La extrusora comprende en general un alojamiento, una unidad propulsora, una unidad plastificadora a base de uno o varios ejes rotatorios provistos de elementos transportadores y/o amasadores (husillos) así como una unidad controladora. A lo largo del husillo se extienden en la dirección de transporte usualmente varias zonas, que comprenden de manera preferida por lo menos una zona de entrada, por lo menos una zona de reacción, una zona de neutralización y una zona de descarga. Cada zona puede comprender a su vez uno o varios cilindros como unidad independiente más pequeña.

Ejemplos de extrusoras son extrusoras de un solo husillo, extrusoras de múltiples árboles, extrusoras de rodillos planetarios y de manera preferida extrusoras de dos husillos, en particular con disposición paralela de los husillos, que manera preferida engranan uno en el otro. Varios husillos pueden ejecutarse girando en sentidos opuestos o de manera preferida en el mismo sentido, engranando o engranando apretadamente y eventualmente estar ejecutados adicionalmente con discos amasadores y/o elementos retrotransportadores. Para la retirada de disolventes, productos de hidrólisis y/o agua, la extrusora puede estar equipada con una o varias zonas de desgasificación.

Se prefieren extrusoras con 5 hasta 18, de manera especialmente preferida 10 hasta 16 y de la manera más preferida 12 hasta 15 cilindros. La relación de la longitud de la extrusora a su diámetro es por cada cilindro de manera preferida de 1 hasta 10, de manera especialmente preferida de 2 hasta 6 y de la manera más preferida 4. En una preferida forma de realización la extrusora contiene hasta por lo menos 70 % de transportadores elementos, referido a la longitud del husillo. De manera especialmente preferida la extrusora contiene exclusivamente elementos transportadores, eventualmente discos amasadores, eventualmente elementos mezcladores o no contiene elementos retrotransportadores.

En una forma de realización, la extrusora puede en una primera zona de entrada con la solución alcohólica del poli(éster vinílico) y en una segunda zona de entrada con la solución alcohólica y/o acuosa del catalizador. Estas aportaciones pueden efectuarse también en una primera zona de entrada común. En una alternativa forma de
5 realización, la mezcla previa más arriba descrita, que contiene el poli(éster vinílico) y el catalizador, se incorpora en la extrusora a través de una zona de entrada.

La conversión química del poli(éster vinílico), es decir la transesterificación o respectivamente la saponificación del poli(éster vinílico), se efectúa en general esencialmente en una siguiente zona de reacción de la extrusora. En este
10 caso, tal como es sabido, al realizar una alcoholisis se forman ésteres de ácidos alquilmonocarboxílicos y al realizar una hidrolisis se forman ácidos monocarboxílicos del poli(éster vinílico) (productos de desdoblamiento). La temperatura en la zona de reacción es de manera preferida de 20 hasta 100°C, de manera especialmente preferida de 20 hasta 80 °C, de manera todavía más preferida de 40 hasta 75°C y de manera sumamente preferida de 45 hasta 75°C.

Es esencial para el invento que el agente de neutralización se añada a la mezcla de reacción en la extrusora. De esta manera la conversión química o respectivamente la transesterificación del poli(éster vinílico) ya en la extrusora y no tan sólo a continuación en otro dispositivo o respectivamente no tan sólo fuera de la extrusora. El agente de
15 neutralización se incorpora en la extrusora en general a través de una o varias otras zonas de entrada. Estas zonas de entrada se encuentran en la zona de neutralización, es decir espacialmente detrás de la zona de reacción o respectivamente subordinadas a la zona de reacción. Al realizar la adición del agente de neutralización, la mezcla de reacción tiene una temperatura de manera preferida de 20 hasta 150°C, de manera especialmente preferida de 40 hasta 110°C y de la manera más preferida de 45 hasta 80°C.

Junto a la cabeza de la extrusora o respectivamente junto al orificio de salida o de la zona de descarga de la extrusoras, es decir espacialmente detrás de la zona de neutralización, se puede sacar el poli(alcohol vinílico) desde
20 la extrusora y eventualmente aportar a otra elaboración, por ejemplo transferir directamente a una solución acuosa de un poli(alcohol vinílico).

Unas extrusoras especialmente preferidas tienen por lo menos las siguientes zonas dispuestas sucesivamente: una zona de entrada para la aportación del poli(éster vinílico) o de la mezcla previa (1ª zona) y eventualmente una zona de entrada para el catalizador (2ª zona); una zona de mezclado (3ª zona); una zona de reacción (4ª zona); una zona de neutralización (5ª zona); eventualmente una zona de desgasificación con uno o varios cilindros para la desgasificación a la presión atmosférica y/o bajo vacío (6ª zona); una zona de descarga (7ª zona), por ejemplo
25 en forma de una tobera, un diafragma de descarga u otro tipo de orificio de salida. Las extrusoras más preferidas tienen las siguientes zonas en el siguiente orden de sucesión: una o dos zonas de entrada; una zona de mezclado; una zona de reacción; una zona de neutralización y una zona de descarga. Además de ello pueden estar previstas una o varias otras zonas, tales como p.ej. zonas de mezclado, zonas de calentamiento/enfriamiento, zonas de desgasificación y/o zonas de homogeneización.

La 1ª zona es la zona de entrada para la aportación del poli(éster vinílico) o respectivamente de la mezcla previa que se ha empleado y comprende por regla general 1 hasta 3, de manera preferida 2 hasta 3 cilindros. Esta zona debe de estar sellada entre el husillo y el alojamiento frente al dispositivo de propulsión de tal manera que los ductos no puedan salir hacia atrás desde la extrusora. En esta 1ª zona el husillo utilizado es de manera preferida de doble
30 rosca. Esto puede ser apoyado por la utilización de elementos transportadores en esta región del husillo. Los primeros cilindros en dirección de la corriente están por regla general cerrados. La dirección de la corriente se refiere en el presente caso en el camino de la corriente másica partiendo de la primera zona de entrada (1ª zona) pasando por las otras zonas hasta la zona de descarga (7ª zona). Por regla general se encuentra junto al primero o segundo, en particular junto al segundo cilindro el dispositivo de aportación para la alimentación de la extrusora con la solución del poli(éster vinílico) o respectivamente con la mezcla previa. Éstas se aportan por ejemplo a través de una bomba dosificadora, por ejemplo a través de una bomba de émbolo, de rotor helicoidal o de engranajes. Se ha acreditado como ventajoso mantener a todos los cilindros de la primera zona de entrada (1ª zona) hasta inclusive el cilindro equipado con el dispositivo de aportación a una temperatura de la temperatura del entorno o por debajo de ella. Un apropiado intervalo de temperaturas es por ejemplo de 10 hasta 30°C, en particular de 15 hasta 25°C. Para ello
35 estos cilindros pueden ser enfriados ligeramente, por ejemplo con agua fría. El cilindro que sigue en dirección de la corriente equipado con el dispositivo de aportación para la solución del poli(éster vinílico) o respectivamente con la mezcla previa, es decir por ejemplo el perteneciente a la primera zona de entrada (1ª zona) o el tercer cilindro en dirección de la corriente perteneciente a la segunda zona de entrada para el catalizador (2ª zona) es calentado ventajosamente a una temperatura situada en el intervalo de 30 hasta 100°C, en particular de 40 hasta 80°C, de manera todavía más preferida de 45 hasta 75°C y de manera especialmente preferida de 45 hasta 70°C.

La eventual 2ª zona puede servir como zona de entrada para la solución de catalizador y comprende por regla general un cilindro con un dispositivo de aportación para la alimentación de la extrusora con la solución de catalizador. El husillo puede estar equipado en esta zona para garantizar una buena mezclado de los
40 componentes con elementos mezcladores, por ejemplo elementos retomezcladores. La solución de catalizador puede ser aportada con una bomba dosificadora, por ejemplo a través de una bomba de émbolo, de rotor helicoidal

o de engranajes. Esta aportación puede efectuarse bajo presión por ejemplo a través de una boca de aportación cerrada hacia afuera. Eventualmente la solución de catalizador puede ser precalentada antes de la aportación, por ejemplo a una temperatura situada en el intervalo de 30 hasta 80°C.

5 En el caso de la 3ª zona se trata de manera preferida de una zona de mezcladura. Esta zona se compone por regla general de un cilindro. El husillo está equipado en esta zona con elementos transportadores y eventualmente con elementos mezcladores o retromezcladores. La 3ª zona es calentada parcialmente o de manera preferida completamente a una temperatura de 20 hasta 150°C, de manera preferida de 40 hasta 100°C, de manera especialmente preferida de 45 hasta 80°C y de la manera más preferida 45 hasta 75°C.

10 La 4ª zona es la zona de reacción y comprende por regla general varios, por ejemplo 2 hasta 15, de manera preferida 3 hasta 12 y de manera especialmente preferida 5 hasta 10 cilindros cerrados. El husillo está ejecutado en esta zona ventajosamente de tal manera que unos elementos transportadores se alternan con unos discos amasadores. La 4ª zona es calentada parcialmente o de manera preferida completamente a una temperatura de 20 hasta 150°C, de manera preferida de 40 hasta 100°C, de manera especialmente preferida 45 hasta 80°C y de la manera más preferida de 45 hasta 75°C.

15 La 5ª zona es la zona de neutralización y contiene la zona de entrada, en particular una tobera como sitio de adición para el agente de neutralización y comprende por regla general uno o varios, en particular uno o dos cilindros cerrados. El husillo está ejecutado en esta zona ventajosamente de tal manera que unos elementos transportadores se alternan con unos discos amasadores. La 5ª zona es calentada parcialmente o de manera preferida completamente a una temperatura de 20 hasta 150°C, de manera preferida de 40 hasta 100°C, de manera especialmente preferida de 45 hasta 80°C y de la manera más preferida de 45 hasta 75°C.

20 La eventual 6ª zona es una zona de desgasificación con uno o varios, por ejemplo uno hasta tres, cilindros para la desgasificación a la presión atmosférica y/o bajo vacío. En la zona de desgasificación el producto puede ser secado. Se ha manifestado como ventajoso ejecutar la zona de desgasificación tal manera que ella comprenda un cilindro equipado con una boca de desgasificación para la desgasificación a la presión atmosférica, seguida por un cilindro cerrado, y con una boca de desgasificación para la desgasificación bajo vacío. El husillo está ejecutado en este caso ventajosamente de tal manera que él tiene en la región de los cilindros equipados con la boca de desgasificación unos elementos transportadores y entre ellos, en particular en la región del cilindro cerrado, unos discos amasadores. En esta zona de desgasificación se pueden retirar en proporciones esenciales los componentes volátiles todavía presentes tales como disolventes, productos de desdoblamiento así como eventualmente el agua añadida con las impurezas contenidas en ella. A la corriente gaseosa sacada de esta manera se puede condensar, por ejemplo a través de una unidad de condensación conectada con la extrusora y, si se desea, aportar a otras etapas de elaboración o tratamiento, tales como la separación de los componentes en columnas de destilación. La 6ª zona es calentada parcialmente o de manera preferida completamente a una temperatura de 20 hasta 150°C, de manera preferida de 40 hasta 100°C, de manera especialmente preferida de 45 hasta 80°C y de la manera más preferida de 45 hasta 75°C.

25 A continuación sigue la zona de descarga (7ª zona). Esta comprende por ejemplo una zona de homogeneización delante del dispositivo de descarga propiamente dicho. Adicionalmente se puede interrumpir el transporte forzado, con el fin de forzar un intercambio de material más intenso. El dispositivo de descarga propiamente dicho se compone esencialmente de la cabeza de la extrusora o respectivamente de la tobera, el diafragma de descarga u otro orificio de salida que le sigue, por ejemplo una tobera circular, una tobera de rendija ancha o un diafragma perforado. La temperatura en la zona de descarga (inclusive una zona de homogeneización eventualmente presente y el orificio de salida), es de manera preferida de menos que 100°C. El respeto del perfil de temperaturas que se ha descrito en las diferentes zonas de la extrusora es ventajoso para la regulación y el control de la velocidad de conversión del poli(éster vinílico) en un poli(alcohol vinílico) así como de la calidad del producto.

30 Para la realización del procedimiento conforme al invento, los husillos de la extrusora se hacen funcionar de manera preferida con una velocidad de rotación situada en el intervalo de 10 hasta 1.200 rpm, de manera especialmente preferida de 25 hasta 500 rpm, de manera todavía más preferida de 30 hasta 350 rpm y de la manera más preferida de 30 hasta 200 rpm. En general se pueden alcanzar grados de hidrólisis más altos mediante velocidades de rotación más bajas.

35 El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la extrusora es de manera preferida de menos que 30 min, de manera especialmente preferida de menos que 10 min y/o de manera preferida de por lo menos 0,2 min, de manera especialmente preferida de por lo menos 0,5 min y está situada en particular en el intervalo de 0,2 hasta 5 min, de manera especialmente preferida de 0,5 hasta 5 min y de la manera más preferida de 0,5 hasta 3 min. Por ejemplo el tiempo de permanencia puede ser adaptado según sea el grado de llenado con el que se hace funcionar la extrusora. Con tiempos de permanencia más largos en la extrusora se puede aumentar por regla general también de el grado de hidrólisis de los poli(alcoholes vinílicos).

40 Los poli(alcoholes vinílicos) obtenidos junto a la cabeza de la extrusora o respectivamente junto al orificio de salida (material extrudido) se obtienen por regla general en forma de un material extrudido continuo con una sección

transversal preferiblemente constante, por ejemplo en forma de una cinta o un cordón, en particular con una sección transversal circular, ovalada, redondeada o aplanada y ancha y pueden ser retirados y/o elaborados ulteriormente. El material extrudido puede eventualmente ser aportado directamente a una utilización, almacenado de modo intermedio o sometido a otra elaboración, en particular una desecación o elaboración.

5 El material extrudido resulta en general en forma de un polvo húmedo y puede ser transformado por desecación a una forma granular, en particular pulverulenta. Los polvos obtenidos de esta manera son espolvoreables.

10 La elaboración puede efectuarse, siempre y cuando que se desee, de una manera consagrada. Para la elaboración el material extrudido puede por ejemplo ser lavado. El lavado del material extrudido se efectúa por ejemplo con agua o de manera preferida con uno de los disolventes alcohólicos que más arriba se han mencionado, en particular metanol. De esta manera el material extrudido puede ser liberado por ejemplo de productos de reacción de bajo peso molecular, en particular productos de desdoblamiento de tipo salino, tales como acetato de sodio.

15 La desecación no se efectúa de manera preferida en la extrusora. La desecación del material extrudido o del material extrudido elaborado se efectúa de manera preferida fuera de la extrusora en un dispositivo separado, por ejemplo en un secador por contacto, tal como un secador de capa delgada, cónico o de paletas planas, que ventajosamente se hacen funcionar en vacío, o en un secador por convección, tal como un secador de tubo de corriente, de ciclón, convexo, de capa fluidizada o de tubo rotatorio. Se prefieren los secadores por contacto.

20 El material extrudido puede eventualmente ser aumentado de concentración también por prensado o centrifugación.

25 El material extrudido o el material extrudido aumentado de concentración por prensado o centrifugación puede ser aportado a otro reactor, por ejemplo un recipiente con sistema de agitación, en el que se expulsan, por destilación o por alimentación directa de vapor, los componentes volátiles, tales como disolventes restantes o productos de desdoblamiento. En el caso de la destilación, un poli(alcohol vinílico) puede obtenerse por ejemplo en forma granular, en particular pulverulenta. En el caso de la alimentación directa de vapor puede obtenerse por condensación del vapor alimentado una solución acuosa de un poli(alcohol vinílico). De esta manera pueden evitarse adicionales etapas para la disolución del poli(alcohol vinílico) sólido.

30 Los poli(alcoholes vinílicos) pueden parcialmente saponificados o completamente saponificados y tienen de manera preferida un grado de hidrólisis de 50 hasta 100 % en moles. Los poli(alcoholes vinílicos) completamente saponificados tienen un grado de hidrólisis de manera preferida de 96 hasta 99,9 % en moles y de manera especialmente preferida de 98 hasta 99,5 % en moles. Son preferidos los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de generalmente 70 hasta 95 % en moles, particularmente 85 hasta 95 % en moles. El grado de hidrólisis designa, tal como es usual, la relación molar de las unidades de alcohol vinílico y de la suma total de las unidades de alcohol vinílico y éster vinílico de los poli(alcoholes vinílicos).

35 Los poli(alcoholes vinílicos) tienen una viscosidad de Höppler de manera preferida de 0,4 hasta 60 mPa·s, de manera más preferida de 2 hasta 60 mPa·s, de manera especialmente preferida de 2 hasta 30 mPa·s y de la manera más preferida de 3 hasta 25 mPa·s (determinada según el método de caída de bola según Höppler a 20°C de acuerdo con la norma DIN 53015 en una solución acuosa al 4%).

40 Ventajosamente según el procedimiento conforme al invento son accesibles unos poli(alcoholes vinílicos) con índices de saponificación unitarios y por consiguiente con un grado de saponificación. Se pueden obtener poli(alcoholes vinílicos) con estructura de bloques. En el presente caso las medidas técnicas individuales y las preferidas formas de realización del presente invento se manifiestan como especialmente ventajosas, tal como la organización de la extrusora, los tiempos de permanencia en la extrusora, las temperaturas en la extrusora, los números de revoluciones, en particular el empleo del poli(éster vinílico) y del catalizador en forma de una mezcla previa y, sobre todas las cosas, la adición del agente de neutralización en la extrusora. Sorprendentemente no apareció ninguna significativa difusión del agente de neutralización desde la zona de neutralización hasta la zona de reacción, lo cual hubiera conducido a reacciones de saponificación no unitarias o de manera respectiva incompletamente constantes.

45 El procedimiento de acuerdo con el invento es óptimamente apropiado para reacciones a gran escala técnica como también para tandas cuantitativamente pequeñas y por consiguiente empleables flexiblemente. Son obtenibles unos poli(alcoholes vinílicos) con los grados de saponificación y las viscosidades más diferentes. En el presente caso la realización de la reacción es ejecutable de manera sencilla y variable. Pasa a emplearse un equipo consagrado. En el presente caso, la transesterificación de poli(ésteres vinílicos), la neutralización y eventualmente la desecación pueden efectuarse en un único dispositivo. Puede prescindirse completamente de un adicional disolvente para la neutralización del producto de saponificación y a pesar de todo la neutralización se efectúa de manera rápida y controlada. El desmenuzamiento o la disolución costoso/a y penoso/a del producto de saponificación antes de la neutralización puede suprimirse por consiguiente en el caso del modo de proceder conforme al invento.

60 Los poli(alcoholes vinílicos) son apropiados como coloide protector para la polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados o como sustancia de partida para la preparación de un poli(vinilbutiral).

Asimismo los poli(alcoholes vinílicos) pueden emplearse como materia prima para la producción de fibras, pegamentos, el encolado de urdimbres textiles, el encolado de papel o para el revestimiento de papel.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento.

5 **Estructura de la extrusora:**

Se utilizó una extrusora de dos husillos ZSE27 de la entidad Leistritz con 13 cilindros y una tobera de carga. La extrusora tenía las siguientes zonas:

- 10 1ª zona: Zona de entrada para la solución de un poli(éster vinílico) o respectivamente la mezcla previa;
- 2ª zona: Zona de entrada para el catalizador;
- 3ª zona: Zona de mezcladura;
- 4ª zona: Zona de reacción;
- 5ª zona: Zona de neutralización;
- 6ª zona: Zona de desgasificación para la desgasificación bajo vacío;
- 7ª zona: Zona de descarga en forma de una tobera de descarga.

15 **Determinación de la viscosidad de Höppler:**

Para un poli(acetato de vinilo) la determinación de la viscosidad de Höppler se efectúa a 20°C de acuerdo con la norma DIN 53015 en una solución al 10% en acetato de etilo.

20 Para un poli(alcohol vinílico) la determinación de la viscosidad de Höppler se efectúa a 20°C de acuerdo con la norma DIN 53015 en una solución acuosa al 4%.

Viscosidad de Brookfield:

25 La determinación de las viscosidades de Brookfield de las soluciones de poli(acetato de vinilo) en metanol se efectuó con un viscosímetro de Brookfield, después de un atemperamiento a 23°C, mediando utilización del husillo 1 o respectivamente 2 con 20 revoluciones por minuto. Los husillos, el disolvente y el contenido de materiales sólidos que se emplean en cada caso se indican para la respectiva medición.

Determinación del peso molecular Mw y del peso molecular Mn:

30 El peso molecular medio ponderado Mw y el peso molecular medio numérico Mn de los poli(alcoholes vinílicos) se determinó por cromatografía de exclusión de tamaños Size Exclusion Chromatography (con el acrónimo SEC) frente a un patrón de poli(óxido de etileno) 22000, en 100 mmol/l de nitrato de sodio con 10% de acetonitrilo, a 40°C, con un caudal 1,0 ml/min y detección triple (con un detector de dispersión de luz en pequeño ángulo, con un detector del índice de refracción y un detector de viscosimetría de Malvern-Viscotek) en un conjunto de columnas Ultrahydrogel 1000, 500, 250 de Waters Corp. USA con un volumen de inyección de 100 µl.

Ejemplo 1:

35 En la extrusora más arriba descrita se aportó continuamente un poli(acetato de vinilo) (viscosidad de Höppler: 4,2 mPa·s) en forma de una solución metanólica a través de la boca de entrada de la primera zona de entrada (1ª zona) con ayuda de una bomba dosificadora a la temperatura ambiente.

A través de la segunda zona de entrada (2ª zona) se dosificó continuamente una solución metanólica al 5 % en peso de hidróxido de sodio, de manera tal que se alcanzó una cantidad empleada de 1,9 % en peso de hidróxido de sodio, referido al peso en seco del poli(acetato de vinilo) empleado.

40 En la 5ª zona se dosificó continuamente con ayuda de una bomba dosificadora una solución al 30 % en peso de ácido acético en acetato de metilo. La cantidad se escogió de tal manera que se alcanzó un exceso molar de 10% de ácido acético, referido al hidróxido de sodio empleado.

La segunda zona de entrada (2ª zona) se atemperó a 25°C. Los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) se atemperaron a una temperatura de 65°C.

45 La velocidad de rotación de los husillos fue de 300 rpm.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con las siguientes características: grado de hidrólisis de 88,5 % en moles, viscosidad de Höppler de 3,7 mPa·s, peso molecular medio numérico Mn de 12.700 g/mol, peso molecular medio ponderado Mw de 27.960 g/mol y una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2,3.

Ejemplo 2:

Delante de la extrusora descrita al comienzo se conectó previamente un mezclador estático de la entidad Fluitec con elementos mezcladores del tipo CSE-X como unidad mezcladora. En el mezclador estático se incorporaron un poli(acetato de vinilo), (viscosidad de Höppler: 4,2 mPa·s) en forma de una solución metanólica a través de una bomba dosificadora y una solución metanólica al 5 % en peso de hidróxido de sodio a través de un sitio de inyección Fluitec. La cantidad empleada de hidróxido de sodio fue de 1,9 % en peso, referida al peso en seco del poli(acetato de vinilo) empleado. Con la unidad mezcladora se produjo continuamente una mezcla previa metanólica a base de un poli(acetato de vinilo) e hidróxido de sodio.

La mezcla previa se aportó continuamente a la segunda zona de entrada (2ª zona) de la extrusora con ayuda de una bomba dosificadora a la temperatura ambiente.

Los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) se atemperaron a 60°C. La velocidad de rotación de los husillos fue de 200 rpm.

La adición de ácido acético se efectuó tal como se describe en el Ejemplo 1.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 87,6 % en moles y una viscosidad de Höppler de 3,9 mPa·s.

Ejemplo 3:

Se procedió análogamente al Ejemplo 2, con las siguientes diferencias: la temperatura en los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) fue de 55°C, y la velocidad de rotación de los husillos se disminuyó a 100 rpm.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 89,2 % en moles y una viscosidad de Höppler de 3,8 mPa·s.

Ejemplo 4:

Se procedió análogamente al Ejemplo 2, con las siguientes diferencias: la temperatura en los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) fue de 50°C, la velocidad de rotación de los husillos fue de 50 rpm, y se empleó 1,1 % en peso hidróxido de sodio, referido al peso en seco del poli(acetato de vinilo) empleado.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 88,3 % en moles y una viscosidad de Höppler de 3,9 mPa·s.

Ejemplo 5:

Se procedió análogamente al Ejemplo 3, pero el poli(acetato de vinilo) empleado tenía una viscosidad de Höppler de 5,2 mPa·s.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 88,8 % en moles y una viscosidad de Höppler de 4,4 mPa·s.

Ejemplo 6:

Se procedió análogamente al Ejemplo 5, pero el poli(acetato de vinilo) empleado tenía una viscosidad de Höppler de 13,7 mPa·s.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 87,2 % en moles y una viscosidad de Höppler de 9,3 mPa·s.

Ejemplo 7:

Se procedió análogamente al Ejemplo 5, pero el poli(acetato de vinilo) empleado tenía una viscosidad de Höppler de 79,6 mPa·s.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 86,3 % en moles y una viscosidad de Höppler de 26,0 mPa·s.

Ejemplo 8:

Se procedió análogamente al Ejemplo 3, pero en lugar de la solución metanólica de poli(acetato de vinilo) se empleó una correspondiente solución de un copolímero de acetato de vinilo y VeoVa10 (1 % en peso de VeoVa10; VeoVa10 es el éster vinílico de ácido Versatic-10; viscosidad de Höppler: 4,2 mPa·s).

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 88,8 % en moles y una viscosidad de Höppler de 4,0 mPa·s.

Ejemplo 9:

Se procedió análogamente al Ejemplo 3, pero con una temperatura en los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) de 65°C.

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 95,2 % en moles y una viscosidad de Höppler de 3,8 mPa·s.

Ejemplo 10:

Se procedió análogamente al Ejemplo 9, pero con una temperatura en los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) de 75°C.

5 Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 98,3 % en moles y una viscosidad de Höppler de 3,7 mPa·s.

Ejemplo 11:

Se procedió análogamente al Ejemplo 6, con las siguientes diferencias: la temperatura en los cilindros 3 hasta 13 (3ª hasta 7ª zona) fue de 50°C, la velocidad de rotación de los husillos fue de 80 rpm, y se empleó 2,1 % en peso de hidróxido de sodio, referido al peso en seco del poli(acetato de vinilo) empleado.

10 Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 97,3 % en moles y una viscosidad de Höppler de 9,2 mPa·s.

Ejemplo 12:

Se procedió análogamente al Ejemplo 4, con las siguientes diferencias: se emplearon una solución al 5 % en peso de metanolato de sodio en metanol y, referido al peso en seco del poli(acetato de vinilo) empleado, 1,1 % en peso de metanolato de sodio.

15 Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 88,8 % en moles y una viscosidad de Höppler de 4,0 mPa·s.

Ejemplo 13:

20 Se procedió análogamente al Ejemplo 8, pero en lugar de la solución metanólica de poli(acetato de vinilo) se empleó una correspondiente solución de un copolímero de acetato de vinilo y acetato de isopropenilo (20 % en peso acetato de isopropenilo; viscosidad de Höppler: 2,2 mPa·s).

Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de 97,4 % en moles y una viscosidad de Höppler de 2,4 mPa·s.

Ejemplo comparativo 14:

25 Se procedió análogamente al Ejemplo 4, pero no se dosificó ninguna solución de ácido acético en la extrusora. En vez de esto el producto bruto que salía de la zona de descarga de la extrusora (7ª zona) se condujo a un recipiente, en el que se había dispuesto previamente una cantidad de una solución metanólica de ácido acético que era suficiente para la neutralización de la solución de hidróxido de sodio y se agitó. El poli(alcohol vinílico) obtenido tenía un grado de hidrólisis de 89,4 % en moles y una viscosidad de Höppler de 3,9 mPa·s.

30 Los Ejemplos muestran que con el procedimiento conforme al invento se pueden preparar deliberadamente poli(alcoholes vinílicos) tanto parcialmente saponificados como también completamente saponificados o respectivamente de baja viscosidad, así como poli(alcoholes vinílicos) tanto modificados como también no modificados. Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con el invento abre un acceso deliberado, muy flexible, a poli(alcoholes vinílicos) con las más diferentes propiedades físicas o químicas.

Distribución de índices de saponificación

La determinación de la distribución de índices de saponificación de los poli(alcoholes vinílicos) se efectuó en referencia a publicaciones de la Universidad de Loughborough en colaboración con la entidad Polymer Laboratories (E. Meehan, S.P. Reid, E. Samios, J.V. Dawkins, Macromol. Symp. 110, 65-80 (1996) y J.V. Dawkins, T.A. Nicholson, A.J. Handley, E. Meehan, A. Nevin, P.L. Shaw, Polymer 40, 7331-7339 (1999)) por una HPLC de Fase Inversa en Gradiente. Como material de soporte se utilizó en el presente caso un material de Fase Inversa polimérico de poros grandes sobre la base de estireno y p-divinilbenceno de la entidad Polymer Laboratories (PLRP-S 4000 Å, 8 µm, columna de 50 x 4,6 mm). Como agente eluyente sirvió un gradiente de mezclas de metanol y agua con un contenido creciente de metanol. Para la detección se empleó un detector de la dispersión de la luz por evaporación, cuya intensidad de señal se da en mV y se correlaciona con el número de poli(alcoholes vinílicos) con un determinado grado de hidrólisis. En el caso de unos tiempos de retención más cortos se eluyen unas porciones de poli(alcohol vinílico) con unos grados de hidrólisis más altos, paulatinamente siguen las porciones poli(alcohol vinílico) con grados de hidrólisis decrecientes.

50 En la Figura 1 se reproducen a modo de ejemplo las distribuciones de índices de saponificación así obtenidas para los poli(alcoholes vinílicos) del Ejemplo comparativo 14 así como de los Ejemplos 3, 4 y 5. La señal en el caso de un tiempo de retención de aprox. 0,5 min procede de acetato de sodio

55 Un tiempo de retención de aprox. 7 minutos corresponde a un grado de hidrólisis de 88 % en moles. La región situada por debajo de 5 minutos corresponde a unos grados de hidrólisis de 90 hasta 100 % en moles. Cuanto más corto es el tiempo de retención, tanto más fuertemente saponificado está el poli(alcohol vinílico) detectado.

La Figura 1 ilustra que al detener la reacción de saponificación fuera de la extrusora se obtuvieron poli(alcoholes vinílicos) con grados de hidrólisis muy heterogéneos, tenían incluso dos máximos para especies saponificadas con

diversa intensidad (Figura 1: Ejemplo comparativo 14). Los poli(alcoholes vinílicos) con grados de hidrólisis tan heterogéneos tienen desventajosas propiedades técnicas de uso y muestran por ejemplo en el caso del empleo como coloide protector para la polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados un efecto como coloide protector muchísimo menos efectivo que los poli(alcoholes vinílicos) preparados de acuerdo con el invento.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) por conversión química catalítica de soluciones alcohólicas de poli(ésteres vinílicos) en extrusoras, **caracterizado por que** los poli(ésteres vinílicos) se basan exclusivamente en monómeros etilénicamente insaturados y se añaden uno o varios agentes de neutralización al producto de la conversión química catalítica en la extrusora.
- 10 2. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los poli(ésteres vinílicos) son homo- o co-polímeros de uno o varios ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 hasta 13 átomos de C y eventualmente hasta 50 % en peso de uno o varios comonómeros seleccionados entre el conjunto que comprende olefinas, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 hasta 22 átomos de C, acetato de isopropenilo, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactama, vinil-formamida, ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, anhídrido de ácido maleico y amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.
- 15 3. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el contenido de un poli(éster vinílico) en una solución alcohólica de un poli(éster vinílico), en la que tiene lugar la conversión química catalítica, es de 20 hasta 80 % en peso.
- 20 4. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por que** la conversión química de las soluciones alcohólicas de poli(ésteres vinílicos) se efectúa en presencia de uno o varios catalizadores ácidos o alcalinos.
- 25 5. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado por que** se incorporan en una extrusora uno o varios poli(ésteres vinílicos) y uno o varios catalizadores en forma de una mezcla previa.
- 30 6. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado por que** la extrusora contiene 5 hasta 18 cilindros.
- 35 7. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado por que** la extrusora contiene unos elementos transportadores, eventualmente unos discos amasadores y eventualmente unos elementos mezcladores, pero no contiene elementos retromezcladores.
- 40 8. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado por que** la extrusora contiene las siguientes zonas en el siguiente orden de sucesión: una zona de entrada para la aportación del poli(éster vinílico) o de la mezcla previa (1ª zona); eventualmente una zona de entrada para el catalizador (2ª zona); una zona de mezcladura (3ª zona); una zona de reacción (4ª zona); una zona de neutralización (5ª zona); eventualmente una zona de desgasificación (6ª zona); y una zona de descarga (7ª zona).
- 45 9. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado por que** la extrusora contiene uno o varios husillos y los husillos se hacen funcionar con una velocidad de rotación de 10 hasta 1.200 revoluciones por minuto.
10. Un procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) según las reivindicaciones 1 hasta 9, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la extrusora es de 0,2 hasta 5 min.

Figura 1:

