

220775
PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P.11908/12173.



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de polimerización de compuestos
"no-saturados".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la
fabricación de copolímeros de butadieno 1,3 y metacrilato
de metilo.

5. Los copolímeros de butadieno 1,3 y metacrilato
de metilo, pueden prepararse dispersando los monómeros en
agua con un agente emulsificador, y sometiendo la dispersión
a condiciones de polimerización en un recipiente de reacción.
Las dispersiones de copolímeros preparadas de este modo, y
que contienen una elevada proporción ponderal de metacrilato
de metilo, son especialmente adecuadas para las aplicaciones
- 10.



de formación de películas. Es conveniente que estas dispersiones de copolímeros tengan buena estabilidad mecánica, electrolítica y, si se desea con respecto a la congelación, siendo por tanto un objeto de este invento el proporcionar

5. un procedimiento para preparar estas dispersiones de copolímero, estables mecánicas, electrolíticamente y, si se desea, con respecto a la congelación.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento que comprende el polimerizar una mezcla

10. dispersada, constituida esencialmente por butadieno 1,3 y metacrilato de metilo y que contenga de 50 a 72% en peso de metacrilato de metilo y correspondientemente, de 50 a

28% en peso de butadieno 1,3 con respecto al peso total de monómeros, en presencia de una fase acuosa continua

15. que contenga, inicialmente, por lo menos 0,05% en peso de un agente iónico de emulsificación, con respecto al peso total de los monómeros, y el añadir un agente

emulsionador no iónico, cuando se ha convertido en copolímero el 30% en peso, por lo menos, de la mezcla de

20. monómeros, siendo la cantidad total de agentes emulsionadores empleados no inferior al 2,5% y no superior al 8,0% en peso con respecto al peso de la mezcla de monómeros, y siendo por lo menos de 0,5 a 1 la relación del peso total de agente emulsionador no-iónico al peso total

25. de agente emulsionador iónico.

Con objeto de obtener una dispersión de copolímeros que contenga la combinación deseable de un elevado contenido de sólidos, viscosidad reducida y estabilidad perfeccionada mecánica, electrolítica y con respecto a

30. la congelación, es ventajoso añadir el agente emulsionador

229775

11 JUN 1954



- 3 -

iónico por lo menos en dos etapas siendo con preferencia la cantidad inicial de 0,05 a 0,8% en peso con respecto al peso de la mezcla de monómeros, y añadiéndose el resto cuando por lo menos el 5% y con preferencia el 10% como mínimo de la mezcla de monómeros, de ha convertido en copolímero, siendo la relación de la cantidad primitiva de monómero al agua en la disposición de 50 a 150 partes en peso de monómero por 100 partes en peso de agua.

35.

10.

15.

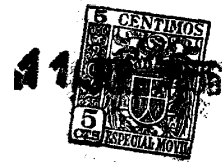
20.

25.

Las proporciones relativas de los monómeros en la mezcla de los mismos, pueden variar entre los límites antes indicados, de acuerdo con el empleo que ha de darse a la dispersión de copolímeros. Cuando ésta ha de utilizarse como base para pinturas se prefiere que la mezcla inicial de monómeros contenga de 60 a 67% de metacrilato de metilo; para otras aplicaciones, tal como el revestimiento de papel o el terminado de cuero, la proporción de metacrilato de metilo puede variar entre los límites más amplios de 50 a 72%. En general, al aumentar la proporción de metacrilato de metilo en el copolímero, crece la dureza de la película. Si se desea, las propiedades de formación de película de una dispersión obtenida por el procedimiento de este invento, pueden modificarse mezclando con la dispersión, otra dispersión preparada también por el mismo procedimiento pero que contenga un copolímero de distinta relación butadieno 1,3/metacrilato de metilo, aunque comprendida entre los límites especificados.

30.

Es importante que la cantidad total de agente emulsificador empleado esté comprendida entre los límites antes indicados, ya que si hay agente emulsionador en cantidad insuficiente, puede existir en el copolímero una



tendencia a depositarse sobre la superficie del depósito de reacción y en el agitador; si, por el contrario, la cantidad de agente emulsionador es demasiado elevada, se perjudican las propiedades generales de la dispersión. De los agentes emulsionadores iónicos, se prefiere emplear los aniónicos, dado que los catiónicos pueden ser incompatibles con sustancias de adición ulterior, de tipo aniónico, especialmente en composiciones de pintura.

5.

- Aunque la relación de agente emulsionador no-iónico a iónico es, por lo menos, de 0,5 partes del primero a 1 parte del segundo, la verdadera relación empleada dependerá del objeto a que se destina el producto y de si, por ejemplo, la estabilidad con respecto a la congelación tiene más o menos importancia que la estabilidad para los electrolitos. Cuando la estabilidad electrolítica es la consideración principal, la relación ha de ser, con preferencia, de 1 a 1 por lo menos. Para la mejor estabilidad con respecto a la congelación, la relación puede ser tan reducida como de 1,5 a 1, pero con preferencia es de 2 a 1 por lo menos.

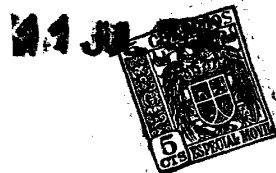
15.

20.

Son agentes emulsionadores aniónicos típicos, las sales de metales alcalinos, de hidrocarburos de cadena lineal y de grasas y aceites animales y vegetales sulfonados o sulfatados, y los metales alcalinos que contengan ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos, o sea alcoholes correspondientes a los ácidos grasos de grasas y aceites animales y vegetales. Los ejemplos comprenden el oleato sódico, el palmitato sódico, el estearato sódico, el lauril-sulfato^{sódico}, el oleil-sulfato sódico, el acetil sulfato sódico la sal sódica de los alcoholes secundarios más elevados

25.

30.



- sulfatados, el dodecil-benceno-sulfonato sódico, la sal sódica del aceite de ricino sulfonado, y la sal sódica del metil-oleato sulfonado o sulfatado. Como ejemplos de agentes emulsionadores no-iónicos pueden citarse los condensados
5. poliéter alcohol, por ejemplo los productos de condensación de alcohol dodecílico con óxido de etileno, los productos de condensación de octil cresol con óxido de etileno, y los productos de condensación de ácidos grasos con óxido de etileno.
10. El procedimiento de polimerización se lleva a cabo, con preferencia, en presencia de un catalizador, y, según sea éste, a una temperatura comprendida entre 0 y 70° C. aproximadamente. Entre los ejemplos de catalizadores
15. figuran los compuestos solubles en agua y productores de oxígeno, tales como el peróxido de hidrógeno y los persulfatos, solubles en agua, de metales alcalinos; con estos catalizadores, la polimerización se realiza normalmente de 40 a 70° C. La polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas mucho más bajas, empleando sistemas
20. catalizadores de reducción-oxidación, empleando un peróxido o hidroperóxido orgánico, junto con un activador, por ejemplo un complejo sulfato ferroso-pirofosfato potásico, si se desea, con un azúcar.
25. La presencia de 0,01 a 2,0% en peso, aproximadamente, de los monómeros, de una sal de metal alcalino o de un álcali, por ejemplo cloruro potásico, cloruro sódico, sulfato sódico o hidróxido potásico, se prefiere por ayudar a reducir la viscosidad del latex o mezcla final. Se emplea con preferencia una mezcla de álcali y sal de metal alcalino
30. graduándose la cantidad de álcali para que proporcione el



pH deseado en la mezcla de reacción; se prefiere
pH esté comprendido entre 6 y 10.

Se prefiere también llevar a cabo la polimerización
en presencia de un modificador de la misma. El empleo de

5. modificaciones de polimerización, es bien conocido en
la fabricación de copolímeros de butadieno. Están consti-
tuidos, en la mayoría de los casos, por compuestos que
contienen azufre, por ejemplo mercaptanes alifáticos
y polisulfuros orgánicos, por ejemplo disulfuros dialkil-
xantogeno, tetrasulfuros de di(éster de ácido benzóico),
disulfuro de toloilo y trisulfuro de toloilo. Los modifica-
dores preferidos, son mercaptanes alifáticos primarios,
secundarios o terciarios, que no contengan menos de 6 ni más
de 18 átomos de carbono, dado que los resultados más
satisfactorios se obtienen con estos mercaptanes. Pueden
usarse ventajosamente mezclas de mercaptanes. Los mejores
resultados se obtienen empleando mercaptanes que contengan
12 átomos de carbono, por ejemplo el mercaptan dodecílico
terciario, y también el mercaptan dodecílico normal que
contengan pequeñas cantidades de mercaptanes superiores.
El empleo de mercaptanes C_6 a C_{18} tiene la ulterior ventaja
de que al emplearse en presencia de un catalizador soluble
en agua y productor de oxígeno, sirven para ayudar a
fomentar el proceso de copolimerización. La cantidad empleada
de mercaptan modificador es, normalmente, de 0,05% a 1,0%
en peso, aproximadamente, con respecto al peso de la mezcla
de monomeros, con preferencia de 0,1 a 0,4%.

Como antes se indicó, las dispersiones a que este
invento se refiere, se adaptan especialmente bien al
empleo en composiciones para pintura. Pueden combinarse



- con pinturas normales al agua, sin dificultad. Los pigmentos apropiados para dispersarse en las dispersiones de este invento comprenden la anatasa y el rutilo, dióxidos de titanio, el litopon, el ocre, el óxido de Hierro, la tierra de siena, y los pigmentos de ftalocianina. Las composiciones pigmentadas pueden ampliarse, por ejemplo, con caolin, barita "blanco de barita" y "blanco de Paris". Para obtener los mejores resultados empleando las dispersiones de este invento, la cantidad de pigmento incorporada es, en general, del mismo orden que la que se utilizaría con medios convencionales de formación de películas; los límites preferidos son de 1 a 4 partes en volumen de copolímero, aproximadamente, por cada parte en volumen de pigmento, comprendiendo el diluyente de aquel. Para favorecer la dispersión de los pigmentos, en la mezcla puede figurar ventajosamente un agente "secuestrador" por ejemplo el pirofosfato sódico. Corrientemente se emplea de 0,1% a 2,0% de "secuestrador" con respecto al peso del pigmento, comprendido cualquier diluyente de éste.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Este invento se aclara, sin limitarse, en modo alguno, por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales.

EJEMPLO 1 -

- 25. Se colocaron en un autoclave provisto de agitación, 62 partes de metacrilato de metilo mezcladas con 0,2 partes de mercaptan dodecílico terciario, y se mezclaron con 80 partes de agua destilada, 0,6 parte de lauril-sulfato sódico, 0,3 parte de persulfato potásico, 0,2 parte de cloruro potásico y 0,2 parte de hidróxido potásico. Se cerró
- 30.



el autoclave y en él se practicó el vacío hasta una presión de 4" de mercurio, purgándose dos veces con nitrógeno libre de oxígeno. A continuación volvió a practicarse el vacío hasta una presión de 4" de mercurio, y se introdujeron 38 partes de butadieno 1,3 sometido a presión desde una bureta.

5.

La temperatura se elevó a 50° C. y se conservó durante 3 horas. Al final de este período se retiró una muestra y se comprobó que el 26% en peso de monomero se había convertido en polímero. En esta etapa, se añadió una solución de 0,9 parte de lauril-sulfato sódico en 5 partes de agua destilada.

10.

La temperatura se conservó a 50° C. durante otras 10 horas, al final de las cuales se retiró una muestra comprobándose que se había convertido en copolímero del 80% en peso del monomero. En ésta etapa se añadió un agente emulsionador no-iónico, constituido por 4 partes del producto de condensación de alcohol dodecílico con óxido de polietileno, disuelto en 15 partes de agua.

15.

La dispersión se conservó a 50° C. durante otras 6,5 horas, al final de las cuales se vació el latex o composición y se observó que tenía una proporción total de sólidos del 48% en peso, y una viscosidad de 20 centipoises, medida en el aparato de Brookfield.

20.

Se ensayó una muestra de la dispersión para la estabilidad de congelación-deshielo, conservándola a -5° C., durante 6 horas, al cabo de las cuales se había solidificado por completo y se dejó luego que se fundiera y se repitió el ciclo congelación-deshielo, 18 horas más tarde. Después de dos ciclos, la muestra no acusó señal alguna de granulación ni coagulación; tenía una excelente estabilidad mecánica, y

25.

30.



no pudo coagularse, con una solución de nitrato de plomo al 2%.

EJEMPLO II -

En un autoclave provisto de agitación, se introdujeron los materiales siguientes:

5.	Metacrilato de metilo	66 partes
	Butadieno, 1,3	34 "
	Agua	84 "
	Lauril-sulfato sódico	0,3 "
10.	Lauril mercaptan	0,2 "
	Persulfato potásico	0,3 "
	Hidróxido potásico	0,2 "

La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 50° C. y se conservó a esta temperatura durante la reacción de polimerización. Al final de 3,5 horas se comprobó que el 30% en peso de la mezcla de monómeros se había convertido en copolímero, y en esta etapa se añadieron 0,5 parte de lauril-sulfato sódico en 3 partes de agua.

Al cabo de 7 horas de tiempo total de reacción, se había convertido en copolímero el 58% en peso de la mezcla de monómeros, y se añadieron 0,7 parte de lauril-sulfato sódico en 4,2 partes de agua. Después de 9 horas de tiempo total de reacción se había convertido en copolímero el 70% en peso de la mezcla de monómeros, y se añadieron 1,0 parte de lauril-sulfato sódico en 6,0 partes de agua.

Al cabo de 18 horas de tiempo total de reacción, se había polimerizado el 96% de la mezcla de monómeros y se añadieron 2,7 partes del producto de condensación de glicol etilénico y de alcohol dodecílico, en 7,8 partes de agua.



El latex o mezcla final tenía una proporción total de sólidos del 48% en peso. Ofrecía una buena estabilidad electrolítica y no pudo coagularse por una solución de nitrato de plomo al 2% y otros electrolitos.

5. EJEMPLO III -

Se preparó un latex para pinturas, mezclando primero los componentes siguientes en un molino de discos verticales:

	Rutilo, dióxido de titano	60 partes
10	Oxido de cinc	20 "
	Litopon	20 "
	Hexametafosfato sódico	0,8 "
	Agua	30 "

A esta mezcla de pigmentos se le añadieron luego 80 partes de una solución amoniacal de caseína al 14% y después 125 partes del latex o mezcla que se describe en el Ejemplo II. Así se obtuvo una pintura para capas planas y uso general en muros, dotada de muy buena estabilidad electrolítica.

20. EJEMPLO IV -

Se preparó un latex o mezcla para pintura de modo análogo, mezclando primero los cuerpos siguientes:

	Rutilo, hidróxido de titano	70 partes
	Caolin	30 "
25.	Hexametafosfato sódico	1 "
	Agua	35 "

y añadiendo luego a esta mezcla de pigmentos 110 partes de solución amoniacal de caseína al 14% y luego 175 partes de latex o mezcla del Ejemplo II. Se obtuvo una pintura para capas planas en muros, que proporcionaba un terminado

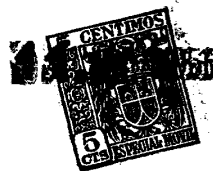
30.



escarchado o satinado, que poseia tambien una excelente estabilidad electrolítica.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en
5. Inglaterra Nº 20.252/55 de fecha 13 de julio de 1955 y 2717/55 de fecha 27 de enero de 1956, respectivamente, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
10. por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE COMPUESTOS NO-SATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1º.- Procedimiento de polimerización de compuestos no-saturados, caracterizado por comprender el polimerizar una mezcla dispersada constituida esencialmente por
20. butadieno 1,3 y metacrilato de metilo y que contenga de 30 a 72% en peso de metacrilato de metilo, y correspondientemente 50 a 28% en peso de butadieno 1,3 con respecto al peso total de monómeros, en presencia de una fase acuosa continúa que contenga primitivamente, por lo menos 0,05%
25. en peso de un agente emulsionador iónico, con respecto al peso total de los monómeros, y el añadir un agente emulsionador no iónico, cuando por lo menos el 30% en peso de la mezcla de monómeros se ha convertido en copolímero; las cantidades totales de agentes emulsionadores empleados no
30. son inferiores al 2,5% ni superiores al 8,0% en peso, con



respecto al peso de la mezcla de monómeros , y la relación de peso total de agente emulsionador no-iónico al peso total de agente emulsionador iónico es de 0,5 a 1, por lo menos.

5. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación ponderal del peso total de agente emulsionador no-iónico al peso total de agente emulsionador iónico es de 1 a 1, por lo menos.
10. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la relación ponderal del peso total de agente emulsionador no-iónico al peso total de agente emulsionador iónico es de 2,0 a 1, por lo menos.
15. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de la cantidad inicial de monómero al agua, es de 50 a 150 partes en peso de monómero para 100 partes en peso de agua, y se hace una segunda adición de agente emulsionador iónico, cuando se ha convertido en copolímero por lo menos el 5% en peso de la mezcla de monómeros.
20. 5ª.- Procedimiento: según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque la segunda adición de agente emulsionador iónico, se realiza cuando se ha convertido en copolímero el 10% por lo menos en peso de la mezcla de monómeros.
25. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 4ª o 5ª, caracterizado porque la cantidad de agente emulsionador iónico inicialmente presente es de
- 30.

229775

- 13 -

11 JUL



0,05 a 0,8% en peso de la mezcla de monómeros.

5. 7^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente emulsionador iónico es un agente emulsionador aniónico.

8^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de monómeros contiene de 60 a 87% en peso de metacrilato de metilo.

10. 9^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase acuosa contiene un catalizador de polimerización disuelto, productor de oxígeno, y la dispersión se mantiene a una temperatura comprendida entre 40 y 70^o C.

15. 10^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase acuosa contiene, en solución, de 0,01 a 2,0% en peso, con respecto al peso de monómeros, de una sal de metal alcalino, o un álcalil.

20. 11^o.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10^o, caracterizado porque se emplea una mezcla de una sal de metal alcalino de un un alcali, y la cantidad de éste es tal que hace que el pH de la mezcla de reacción esté comprendido entre 6 y 10.

25. 12^o.- Procedimiento de polimerización de compuestos no-saturados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 JUL 1956

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER
P. P.