

AÑO 1.959

Expediente núm.



249862

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN 249862

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

la firma CIBA Sociéte Anonyme, de nacionalidad suiza domiciliado en BASILEA (Suiza)

calle de = = = = = núm. = = =

por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIMEROS MIXTOS»



249862

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIMEROS MIXTOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El empleo de las resinas acrílicas para preparar revestimientos e impregnaciones sobre géneros en forma de fibra o película es ya conocido. Estas resinas han alcanzado especial importancia en la producción de tinturas y estampados con pigmentos. Es este un campo de aplicación en que por lo general se plantean a las tinturas y estampados grandes exigencias en punto a solidez; así, por ejemplo, las tinturas han de poseer buena solidez al frote, al lavado y a la acción de la luz. Es un hecho comprobado que muchas veces la solidez al lavado está claramente disminuída después de la

5.

10.



249862

exposición de la tintura a la luz, en comparación con la de la tintura que no ha sido expuesta. En el curso de esta memoria dicha solidez al lavado de la tintura expuesta se llamará "solidez luz-lavado".

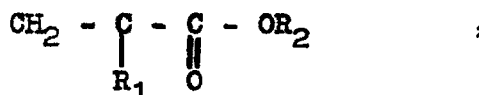
- 5. Se ha descubierto que se obtiene mejor solidez luz-lavado con polímeros mixtos de la serie acrílica si éstos se componen de 28 a 50% de cloruro de vinilideno, 0,2 a 10% de un ácido de la fórmula



en la cual R_1 significa hidrógeno o un radical alquilo de bajo peso molecular,

10.

y 35% por lo menos de un éster de la fórmula



en la cual R_1 tiene el sentido antes indicado y $-\text{OR}_2$ significa el radical de un alcohol,

así como eventualmente de otros monómeros con un sólo enlace doble etilénico, para lo cual la suma de los tres componentes primeros debe ascender al 80% por lo menos de los monómeros.

15.

El objeto de la solicitud que aquí se presenta son por lo tanto los polímeros mixtos de la composición indicada, su preparación y su aplicación como medios de revestimiento y de impregnación, y en particular como adhesivos para el tinte y el estampado con pigmentos.

20.

En las dos fórmulas antes indicadas R_1 significa an



249862

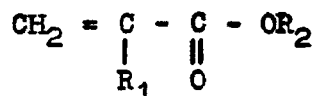
te todo hidrógeno o un radical alquilo con, de preferencia, 1 a 4 átomos de carbono, como el radical etilo y en particular el metilo, mientras $-OR_2$ representa el radical de un alcohol de la fórmula



5. Este alcohol puede ser alifático o cíclico. Puede pertenecer a la serie heterocíclica o a la serie alicíclica. Cabe mencionar a modo de ejemplo el alcohol tetrahidrofurfurílico, el ciclohexanol, ciclohexanoles alcoxi- o alquilsustituídos como el o-metilciclohexanol y el p-metoxiciclohexanol, decahidronaftoles y alcoholes terpénicos, como el isoborneol. Pero $-OR_2$ representa de preferencia el radical de un alcohol alifático saturado con 1 a 18 átomos de carbono cuyo grupo alquilo puede ser recto o ramificado y estar eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno etílico. Merecen mención
10. los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, butílico terciario, amílico, 2-etilbutílico, n-hexílico, heptílico, 2-etilhexílico, dodecílico, octadecenílico, octadecílico y además el metoxietanol, el etoxietanol, el butoxietanol y el butoxibutanol. Los ésteres de
15. estos alcoholes HOR_2 se derivan de ácidos alfa-alquilacrílicos, como el ácido metacrílico, y de preferencia del ácido acrílico. Como se comprende, en lugar de un solo éster de la composición mencionada pueden emplearse también varios de ellos con diversos radicales de alcoholes y/o de ácidos. Así,
20. por ejemplo, puede combinarse el éster ciclohexílico del ácido metacrílico con acrilato de etilo o el éster del ácido isobornilacrílico con metacrilato de n-hexilo. Especialmente ventajosos resultan ser los ésteres de la fórmula
- 25.



249862



en la cual R_1 significa hidrógeno o un grupo metilo y R_2 significa un radical alquilo con 3 a 7 átomos de carbono, o sea, por ejemplo, el éster n-butílico o isobutílico del ácido acrílico.

5. En calidad de otros componentes con un solo enlace doble etilénico que eventualmente puede incluirse en cantidad hasta el 20% de los monómeros cabe mencionar el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el estireno, el cloruro de vinilo, el clorotrifluoreto, el 1,1-difluoreto, la acrilamida o la metacrilamida y sus derivados substituídos en el nitrógeno con 1 a 8 átomos de carbono, como la N-dietilacrilamida, la N-propilacrilamida, la N-di-n-butylacrilamida o la N-terc.-butylacrilamida, además de los éteres de viniloalquilo con unos 2 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo, como el éter de viniloetilo, de vinilobutilo, de vinil-2-etilbutilo o de vinil-2-etilhexilo, o por último ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, como el acetato de vinilo. Si se emplean componentes que de por sí dan polímeros duros, como por ejemplo el acrilonitrilo, es conveniente mantener la proporción de cloruro de vinilideno al límite inferior mencionado antes.
- 10.
- 15.
- 20.

La preparación de los polímeros mixtos puede efectuarse en bloque. Pero es preferible la polimerización en solución y particularmente en emulsión. La polimerización por emulsión proporciona grandes ventajas, pues a base de los polímeros obtenidos de este modo pueden prepararse medios de revestimiento y de impregnación fácilmente aplicables. La

25.



249862

polimerización por emulsión se efectúa de preferencia con ayuda de catalizadores y en presencia de emulgentes.

- En calidad de emulgentes con cuya ayuda pueden prepararse las emulsiones de los materiales de partida, entran en consideración los que poseen suficiente estabilidad en medio ácido, como por ejemplo éster sulfúrico de alcohol graso ácido, aceite de ricino sulfonado, sulfonatos alquílicos superiores, sulfonatos oxialquílicos superiores, en particular sal sódica alfa-oxioctadecansulfónica y de preferencia la que está libre de otras sales; ésteres sulfodicarboxílicos, por ejemplo la sal sódica del éster dioctílico del ácido sulfosuccínico, sulfonatos superiores de alquilarilo, así como éteres poliglicólicos de alcoholes grasos de alto peso molecular, por ejemplo alcohol cetílico, oleílico u octadecílico, como productos de actuación de 15 a 30 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de alcohol graso. También pueden emplearse emulgentes con manifiesta acción humectante, como el éter octilfenolpoliglicólico, su éster sulfúrico ácido y asimismo el éter poliglicólico del alcohol láurico. Del mismo modo pueden usarse mezclas de tales emulgentes, además de mezclas de dichos emulgentes con coloides protectores, como ésteres del ácido algínico, alcoholes polivinílicos, ésteres de polivinilo parcialmente saponificados, proteínas, almidones o derivados de almidón; sin embargo se prefiere no agregar tales coloides protectores, ya que su presencia reporta la mayoría de las veces un notable empeoramiento de las propiedades de la película del polímero mixto.

- Como catalizadores de polimerización bajo cuya acción se efectúa ésta pueden agregarse los compuestos que catalizan las polimerizaciones habituales, como peróxidos o persales or

249862

-5 J



- gánicos o inorgánicos, por ejemplo ácido peracético, peróxido de acetilo, peróxido de benzofilo, peróxido de benzoylacetilo, peróxido de laurofílo, superóxido de hidrógeno, percarbonatos, persulfatos o perboratos. Su adición se proporciona de manera conocida según el curso reaccional que se desea o las propiedades que se aspira a dar al polímero mixto. Eventualmente pueden hacerse actuar varios agentes catalizantes de la polimerización. La acción de los catalizadores de polimerización puede acrecentarse por la actuación simultánea de calor y/o rayos actínicos. Incluso es posible llevar a cabo la polimerización por la sola influencia del calor y/o los rayos actínicos, sin adición de catalizadores.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Para producir las emulsiones de resina artificial a que se refiere este invento pueden emplearse los aparatos industriales de costumbre. La fabricación puede realizarse en dos etapas. En la primera etapa puede prepararse la emulsión de las materias de partida, la cual se somete a la polimerización en una segunda etapa. A causa de que los ácidos polimerizables, como por ejemplo el ácido acrílico o el ácido metacrílico, son solubles en agua, es posible disolver estos ácidos en el agua que contiene el emulgente y eventualmente otros aditivos más, antes de la preparación de la emulsión. Pero también se les puede agregar a la emulsión lista de los demás componentes.
- Para preparar la emulsión de los componentes difícilmente solubles en agua puede hacerse una mezcla a base de dichos componentes y a continuación emulsionar la mezcla. Pero también es posible preparar una emulsión con un componente solo y dispersar en esta emulsión los restantes componentes. Además existe la posibilidad de preparar emulsiones se

249862 - 5



paradas a base de los diversos componentes y mezclar estas emulsiones antes de la polimerización en proporción adecuada. Por último, merece también tomarse en cuenta el siguiente modo operatorio :

5. Se emulsionan todos los componentes, excepto uno, en una emulsión única y se prepara con el último componente una emulsión separada, la cual se añade a la otra emulsión solamente en el curso de la polimerización. Este modo operatorio puede ser ventajoso cuando uno de los componentes se polimeriza más rápida y fácilmente que los restantes componentes.
10. De preferencia en la preparación de la emulsión se emplean los diversos componentes en estado monómero. Pero también puede emplearse tal o cual compuesto en estado de polimerización previa parcial. Las emulsiones que sirven para la polimerización son todas del tipo de aceite-en-agua.
15. La polimerización puede efectuarse a la temperatura ordinaria; pero es más beneficioso polimerizar a temperatura elevada. Son apropiadas, por ejemplo, las temperaturas de 40 a 95° y en particular las de 55 a 90°. En las polimerizaciones se liberan con frecuencia notables cantidades de calor, de modo que conviene disponer de instalaciones refrigeradoras apropiadas para mantener las temperaturas de polimerización que se deseen. Esto es sobre todo necesario cuando se polimeriza de una vez una gran cantidad de emulsión.
20. Para aprovechar las cantidades de calor que se liberan y poder regular con más facilidad la temperatura de polimerización, se ha comprobado que es conveniente colocar en la instalación de polimerización solamente una pequeña parte de una determinada cantidad de emulsión que se haya de tratar y dejar que la polimerización se inicie en dicha parte. Cuando la temperatura ha alcanzado en esta parte de la emulsión una altura de
- 25.
- 30.



249862

terminada, 60 a 70° por ejemplo, se hace afluir el resto de la emulsión, fría, de modo que pueda mantenerse constante la temperatura. Hacia el final de la polimerización suele ser con frecuencia necesaria la aportación de calor externo.

5. Como se ha mencionado antes, la polimerización depende de la clase y la cantidad del catalizador de polimerización que en general hay que agregar a la emulsión antes de que empiece la polimerización. Para poder modificar la rapidez de reacción durante la polimerización y el peso molecular del polímero mixto, pueden añadirse los llamados "reguladores", como es, por ejemplo, el mercaptán.

10. También es ventajoso efectuar la polimerización en ausencia de aire u oxígeno y en presencia de gases inertes, como el nitrógeno o el anhídrido carbónico. Es posible, además, emplear los llamados "activadores", aparte de los catalizadores y reguladores que se han indicado antes. Tales activadores son, por ejemplo, compuestos sulfúricos inorgánicos, oxigenados y oxidables, como el SO₂, el bisulfato sódico, el sulfito sódico, el bisulfito amónico, el bisulfito sódico o el tiosulfato sódico. Mediante la presencia simultánea de los activadores mencionados y de los catalizadores de polimerización cesionarios de oxígeno se originan los sistemas llamados "redox", que influyen favorablemente en el proceso de polimerización. En calidad de activadores pueden emplearse también aminas terciarias alifáticas, hidrosolubles, como la trietanolamina o la dietiletanolamina. Además de eso es posible acelerar la acción del catalizador de polimerización empleando al mismo tiempo un compuesto de metal pesado, que puede existir en más de un grado de valencia y se halla presente en estado de reducción, o por adición de cianuros
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

-5-



249862

complejos de Fe, Co, Mo, Hg, Zn, Cu, Ag o mezclas de dichos complejos.

El procedimiento a que se refiere este invento puede realizarse en forma continua. Sin embargo, se prefiere la operación en forma discontinua.

5.

Las dispersiones de polímeros mixtos a que se refiere este invento, dan reacción ácida y en general son flúidas. Por neutralización completa o parcial pueden transformarse en masas unguéntosas o pastosas dispersiones de concentración

10.

apropiada, para lo cual se emplea de preferencia solución acuosa concentrada de amoníaco.

15.

Las nuevas emulsiones de polímeros mixtos son muy estables tanto en graduación ácida como alcalina y por consiguiente pueden aplicarse lo mismo en estado flúido que en forma unguéntosa o pastosa. Estas dispersiones pueden además mezclarse con numerosos pigmentos o aditamentos orgánicos o inorgánicos. En caso de que deban emplearse dichos pigmentos o aditamentos, el espesamiento puede llevarse a ca

20.

co después de agregarlos, lo cual facilita la utilización práctica de la emulsión y amplía las posibilidades de empleo. Por último, es posible agregar otras substancias modificadoras, como plastificantes, por ejemplo ftalato de dibutilo o dioctilo y asimismo éster sebácico.

25.

Los productos fabricados según este invento se prestan principalmente para la preparación de revestimientos elásticos y de buena adherencia sobre tejidos de toda clase, como por ejemplo sobre algodón, yute, cáñamo, paja, tejidos de poliéster, seda artificial, seda natural, lana celulósica, poliamida, poliacrilonitrilo o vidrio. En particular, si se de

30.

sea, pueden espesarse estas dispersiones con amoníaco y luego



- extenderse sobre los mencionados tejidos o sobre papel por medio de una máquina Rackel. De esta manera pueden fabricarse con los nuevos productos, por ejemplo, telas para impermeables, resistentes al agua, imitaciones de hule y de tela aceitada, telas para tiendas de campaña o toldos, telas de seda aceitada y aprestos para el reverso de telas Manchester o alfombras. A causa de su buena adherencia estas resinas se prestan también como medios de imprimación debajo de revestimientos de cloruro de polivinilo, por ejemplo para la preparación de cuero artificial, así como en calidad de adhesivo o aglutinante para colores de cubrición sobre cuero.
5. 10.

- Las nuevas dispersiones pueden sin embargo emplearse también sin espesar, en el procedimiento de inmersión, para la preparación de aprestos aislantes sobre tejidos de toda clase. De esta manera se originan, por ejemplo, artículos para fundas, géneros con aprestos suavizadores sólidos al lavado, telas para tiendas de campaña o toldos resistentes al agua así como géneros de entretela que son estables al lavado en seco y no se vuelven quebradizos. Otras posibilidades de empleo para los nuevos productos consisten en el pegamento de láminas de cloruro de polivinilo u otras láminas de resina sintética, así como en el pegamento de papel o láminas metálicas entre sí o uno con otras, y además en la soldadura de tejidos de vidrio o de tela de toda clase.
15. 20.

- Como ya se ha indicado varias veces, los polímeros mixtos de la composición a que se refiere el invento se prestan en particular como adhesivos para los tintes y estampados con pigmentos sobre géneros textiles de toda clase.
- 25.

- Los materiales de fibra que han de tratarse conforme a este invento son en primer término tejidos de celulosa na-
- 30.

249862

-51



- tural o regenerada, como algodón, lino, seda artificial o la na celulósica, y además ésteres de celulosa, como la seda al acetato, la lana, la seda natural o materiales de fibra sintética como las fibras de poliamida, poliéster o poliacrilonitrilo, o fibras de vidrio. Igualmente se prestan los materiales textiles que contienen mezcladas estas fibras.
- 5.

- En los ejemplos que se dan a continuación se entiende por "partes", en tanto no se indique otra cosa, partes en peso; los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están registradas en grados Celsius.
- 10.

E J E M P L O 1

- Se mezcla una solución de 3,6 partes de sal sódica alfa-oxioctadecansulfónica en 150 partes de agua con 72 partes de acrilato de isobutilo, 42 partes de cloruro de vinilideno y 6 partes de ácido acrílico. Se agregan todavía 0,4 partes de trietanolamina, así como 0,2 partes de isooctanol, se mezcla a fondo el todo y se vierte la mitad de esta emulsión en un agitador de 50 volúmenes de capacidad. Este agitador está provisto de refrigerador por reflujo y de termómetro, estando enfriado el refrigerador por agua helada. Antes de verter la emulsión en la instalación, se lava bien toda ésta con nitrógeno.
- 15.
- 20.

- Se calienta la emulsión vertida en el agitador, hasta 60° de temperatura interna, y a continuación se le agrega una solución de 0,06 partes de persulfato potásico en 6 partes de agua. Al cabo de unos 15 minutos se presenta un ligero ascenso de temperatura, y entonces se agrega en el curso de 1 hora la cantidad restante de la emulsión descrita antes, gota a gota, después de haberle agregado previamente una solución de 0,06 partes de persulfato potásico en 6 partes de
- 25.
- 30.



249862 - 5 U

agua. Al cabo de 15 minutos de terminar la instilación gota a gota, la temperatura ha ascendido a unos 66°, y se vuelve a añadir una solución de 0,06 partes de persulfato potásico en 6 partes de agua, con lo cual vuelve a presentarse un as-

5. censo de temperatura hasta unos 71°. A intervalos de 2 horas cada uno se añade entonces por dos veces la misma cantidad de catalizador (es decir, 0,06 partes de persulfato potásico en 6 partes de agua), se eleva después de la última adición la temperatura interna en 10° y al cabo de otras 2 horas se
10. enfría a la temperatura ambiente.

Se obtiene una emulsión siruposa muy finamente dispersa, de un contenido de 40% aproximadamente de resina. El rendimiento en polímero asciende al 93 a 95% de la teoría.

E J E M P L O 2

15. Se mezcla una solución de 3,6 partes de sal sódica alfa-oxioctadecansulfónica en 150 partes de agua con 78 partes de acrilato de isobutilo, 36 partes de cloruro de vinilideno y 6 partes de ácido acrílico. Se agregan todavía 0,4 partes de trietanolamina, así como 0,2 partes de isoctanol,
20. se mezcla el todo bien a fondo y se procede en lo demás como en el ejemplo 1.

Se obtiene una emulsión siruposa muy finamente dispersa, de un contenido de 40% aproximadamente de resina. El rendimiento en polímero es del 93% aproximadamente de la teoría.

25.

E J E M P L O 3

- Se mezcla una solución de 9 partes de sal sódica alfa-oxioctadecansulfónica en 280 partes de agua con 180 partes de acrilato de isobutilo, 105 partes de cloruro de vinilideno y 15 partes de ácido acrílico. Se agrega todavía 1 parte de
- 30.

249862



trietanolamina, así como 0,6 partes de isooctanol, se mezcla el todo perfectamente y se vierte la mitad de esta emulsión en un agitador de 1000 volúmenes de capacidad. Este agitador está provisto de refrigerador por reflujo, enfriado por agua helada, y de un termómetro. Antes de verter en ella la emulsión se lava a fondo toda la instalación con nitrógeno.

5. Se calienta a 60° de temperatura interna la emulsión vertida en el agitador y se le añade una solución de 0,12 partes de persulfato potásico en 2,4 partes de agua. Al cabo de unos 15 minutos la temperatura ha ascendido en unos 5°, y entonces se agrega gota a gota, en el curso de 1 hora aproximadamente, la cantidad restante de la emulsión descrita antes, a la cual se ha añadido previamente una solución de 0,12 partes de persulfato potásico en 2,4 partes de agua. Al cabo de 20 minutos de terminarse la instilación gota a gota la temperatura ha aumentado en 6°, y entonces se vuelve a añadir una solución de 0,12 partes de persulfato potásico en 2,4 partes de agua, con lo que vuelve a presentarse un ascenso de temperatura hasta 75° aproximadamente. A intervalos de 2 horas cada uno se agrega a continuación, por dos veces, la misma cantidad de catalizador (es decir, 0,12 partes de persulfato potásico en 2,4 partes de agua), se eleva después de la última adición la temperatura interna en 10° y al cabo de 2 horas más se enfría a la temperatura ambiente.

25. Se obtiene una emulsión flúida, finísimamente dispersa, de un contenido de resina de 50% aproximadamente. El rendimiento en polímero es aproximadamente el 98% de la teoría.

E J E M P L O 4

30. Se mezcla una solución de 4,5 partes de sal sódica alfa-oxioctadecansulfónica en 140 partes de agua con 82,5 par-

249862



- tes de acrilato de isobutilo, 60 partes de cloruro de vinilildeno y 6 partes de ácido acrílico. Se agregan todavía 0,5 partes de trietanolamina y 0,3 partes de isooctanol, se mezcla el todo perfectamente y se vierte la mitad de esta emulsión en un agitador de 500 volúmenes de capacidad. Este agitador está provisto de agitador de reflujo, enfriado con agua helada, y de un termómetro. Antes de verter la emulsión en la instalación, se lava toda élla a fondo con nitrógeno.
5. Se calienta a 57° de temperatura interna la emulsión vertida en el agitador y se le agrega una solución de 0,06 partes de persulfato potásico en 1,2 partes de agua. Al cabo de unos 15 minutos se presenta un ligero ascenso de temperatura de 3 a 4°, y entonces se instila gota a gota en el curso de 1 hora el resto de la emulsión descrita antes, al cual se ha agregado previamente una solución de 0,06 partes de persulfato potásico en 1,2 partes de agua. Al cabo de 20 minutos de haberse terminado la instilación la temperatura ha ascendido a unos 68° y se vuelve a añadir una solución de 0,06 partes de persulfato potásico en 1,2 partes de agua, con lo cual se produce otra vez un ascenso de temperatura hasta 72° aproximadamente. A intervalos de 2 horas cada uno se agrega a continuación por dos veces más la misma cantidad de catalizador (es decir 0,06 partes de persulfato potásico en 1,2 partes de agua), se eleva después de la última adición la temperatura interna en 10° y al cabo de 2 horas más se enfría a la temperatura ambiente.
10. Se obtiene una emulsión tenuemente siruposa y muy finamente dispersa, con un 50% aproximadamente de contenido de resina. El rendimiento en polímero asciende al 93 a 94% de la teoría.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

249862-5 J



E J E M P L O 5

5. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye el acrilato de isobutilo por la misma cantidad de acrilato de n-butilo y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene asimismo una emulsión siruposa y finamente dispersa, de un 50% aproximadamente de contenido de resina. El rendimiento en polímero es el 94% aproximadamente de la teoría.

E J E M P L O 6

10. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye el acrilato de isobutilo por la misma cantidad de acrilato de 2-etilbutilo y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene asimismo una emulsión siruposa y finamente dispersa, de un contenido de resina de 50% aproximadamente. El rendimiento en polímero asciende al 92 a 93% de la teoría.

15. E J E M P L O 7

20. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 67,5 partes de acrilato de 2-etilbutilo, 75 partes de cloruro de vinilideno y 7,5 partes de ácido acrílico y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa de un 50% aproximadamente de contenido de resina.

E J E M P L O 8

25. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 90 partes de metacrilato de n-butilo y 52,5 partes de cloruro de vinilideno y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, de un 50% aproximadamente de contenido de resina.

249862-5



E J E M P L O 9

5. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido metacrílico, 90,0 partes de acrilato de n-butilo y 52,5 partes de cloruro de vinilideno y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, de un contenido de 50% aproximadamente de resina.

E J E M P L O 10

10. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 15 partes de nitrilo acrílico, 75 partes de acrilato de n-butilo y 52,5 partes de cloruro de vinilideno y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de resina de 50% aproximadamente.

E J E M P L O 11

20. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 3 partes de nitrilo acrílico, 87 partes de acrilato de n-butilo y 52,5 partes de cloruro de vinilideno y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de resina de 50% aproximadamente.

E J E M P L O 12

25. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 7,5 partes de nitrilo acrílico, 82,5 partes de acrilato de n-butilo y 52,5 partes de cloruro de vinilideno y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de

30.



249862

resina de 50% aproximadamente.

E J E M P L O 13

5. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 22,5 partes de nitrilo acrílico, 52,5 partes de cloruro de vinilideno y 67,5 partes de acrilato de butilo y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de resina de 50% aproximadamente.

10. E J E M P L O 14

15. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 30 partes de nitrilo acrílico, 52,6 partes de cloruro de vinilideno y 60 partes de acrilato de n-butilo y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de resina de 50% aproximadamente.

E J E M P L O 15

20. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 22,5 partes de di-n-butylacrilamida, 67,5 partes de cloruro de vinilideno y 52,5 partes de acrilato de n-butilo y se procede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de resina de 50% aproximadamente.

E J E M P L O 16

25. Si en la emulsión descrita en el ejemplo 4 se sustituye la mezcla de monómeros por una mezcla de 7,5 partes de ácido acrílico, 22,5 partes de estireno, 45 partes de cloruro de vinilideno y 75 partes de acrilato de n-butilo y se pro

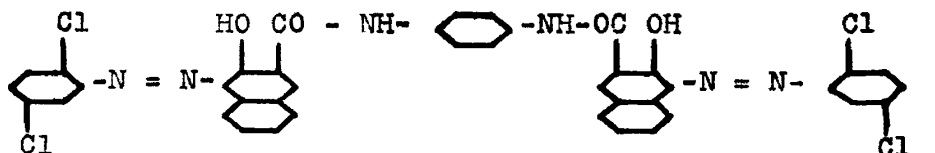


cede en lo demás exactamente igual, se obtiene una emulsión siruposa y finamente dispersa, con un contenido de resina de 50% aproximadamente.

EJEMPLO 17

5. Se prepara un baño tintóreo acuoso que contiene en 1000 partes 55 partes de la emulsión descrita en el ejemplo 1, 40 partes de alginato sódico al 30:1000, 5 partes de fosfato amónico secundario y una de las siguientes pastas colorantes acuosas:

- 10. a) 3 partes de una pasta que contiene 15% de ftalocianina cúprica
- b) 11 partes de una pasta que contiene 15% del pigmento azoico de la fórmula



15. Se impregna en el fular con uno de estos baños tintóreos, a la temperatura ambiente, un popelín de algodón blanqueado y mercerizado, se le exprime hasta el 60% aproximadamente de absorción de líquido, se le seca a temperatura de 70 a 90° y por último se le endurece a 160° durante 5 minutos.

20. Las tinturas producidas de este modo presentan buena solidez al restriegue, al lavado y al frote. Además de eso poseen dichas tinturas buena solidez al lavado, si después de una exposición de 100 horas en el fadeómetro, se las somete consecutivamente a un lavado hirviente con jabón y sosa. La solidez al lavado es igualmente buena que la de la tintura de

249862



comparación que no se ha sometido a exposición.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

5.

= . =

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 60 301, del 6 de junio de 1.958 y 72 882, del 4 de mayo de 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

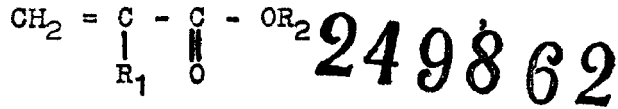
10.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos polímeros mixtos, caracterizado por el hecho de polimerizar una mezcla de monómeros compuesta de 28 a 50% de cloruro de vinilideno, 0,2 a 10% de un ácido de la fórmula general

15.



en la cual R₁ representa hidrógeno o un grupo alquilo de bajo peso molecular, y 35% por lo menos de un éster de la fórmula



249862

en la cual R₁ tiene el significado arriba indicado y -OR₂ significa el radical de un alcohol,

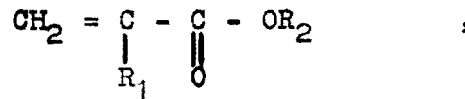
así como eventualmente de otros monómeros con un doble enlace etilénico solamente, siendo la suma de los 3 primeros componentes el 80% por lo menos de los monómeros.

5.

2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de polimerizar en emulsión.

3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de emplear como materias de partida ésteres de la fórmula

10.



en la cual R₁ significa hidrógeno o un grupo metilo y R₂ significa un radical alquilo con 3 a 7 átomos de carbono,

4. Procedimiento para la preparación de nuevos polímeros mixtos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veinte hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 5 de junio de 1.959.

CIBA SOCIETE ANONYME

20.

p. a.

CARME GARCIA MORALES

tr: sb
/.ag.