



259920

259920

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt
(M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLIMEROS".

- - - - -

Memoria descriptiva

Para la obtención de dispersiones acuosas de homopolímeros y de copolímeros, se han descrito numerosos procedimientos. Corrientemente, se aplican en la fase acuosa de todos estos procedimientos coloides protectores o emulgadores, o ambos juntos, para conseguir una fina distribución del monómero en la operación de polimerización y una suficiente estabilidad de la dispersión del polímero. Como, en muchos casos, las mencionadas materias auxiliares no son compatibles con polímeros y, por ejemplo, pueden perturbar la formación de película del polímero en caso de empleo como aglutinante para pinturas, se ha tratado de eliminar este inconveniente mediante la adición

5

10

25 9920



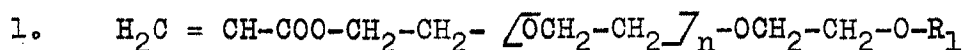
de emulgadores y coloides protectores mezclables con el polímero. Pero también en este caso persiste la posibilidad de que tales productos sean poco a poco eliminados de la película por el agua, por ejemplo por la lluvia, lo cual favorece una prematura destrucción de la película de pintura.

Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para la obtención de dispersiones de polímeros caracterizado por el hecho de realizarse la polimerización en presencia de sustancias copolimerizables y de acción emulgadora. Las ventajas de este procedimiento son las de que el emulgador constituye un elemento del polímero formado, no es incompatible con el polímero, no puede ser eliminado por el agua y le confiere a la dispersión, en ausencia de los coloides protectores y emulgadores corrientes, una estabilidad suficiente durante y después de la polimerización.

Los emulgadores copolimerizables son ésteres de ácidos no saturados monobásicos o pluribásicos con óxidos de polialquileno, fenoles oxietilados, alcoholes oxietilados alifáticos, aromáticos, hidroaromáticos o aminas de la misma especie.

Como ácidos copolimerizables menciónense por ejemplo los siguientes: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico o fumárico, ácido itacónico.

Los ésteres susceptibles de empleo según la invención pueden ser, por ejemplo, compuestos de las fórmulas generales siguientes:

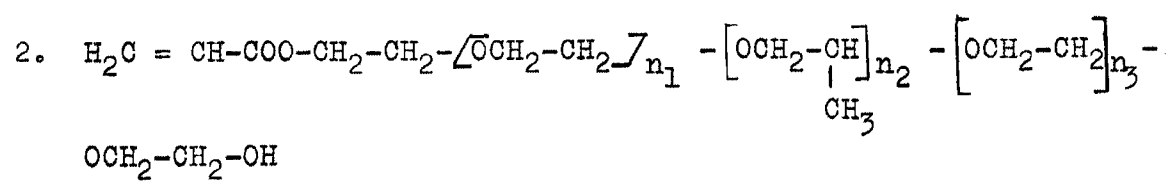


donde n es una cifra entera desde 1 hasta más de 100, y preferiblemente 1-40, y R₁ es hidrógeno o un resto alquilo, cicloal

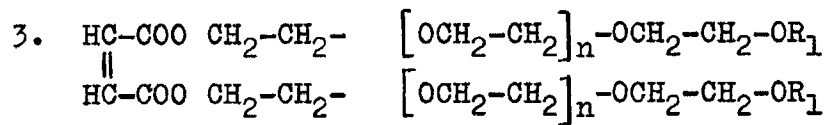


25 9920

40 quilo, arilo y amino sustituido o sin sustituir.

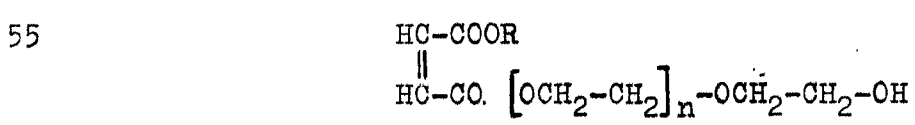


45 donde n_1 es una cifra entera de aproximadamente 30 -80
 n_2 es una cifra entera de aproximadamente 30 -80
 n_3 es una cifra entera de aproximadamente 30 -50.



50 donde n es una cifra entera desde 1 hasta más de 100, y preferi-
 blemente de 1 - 40, y R_1 es hidrógeno o un resto alquilo, ci-
 cloalquilo, arilo y amino sustituido o sin sustituir.

4. En el caso del empleo de productos a base de ácidos polibá-
 sicos, por ejemplo ácido maléico, pueden emplearse también és-
 teres mixtos, por ejemplo un compuesto de la fórmula general



60 donde n es una cifra entera desde 0 hasta más de 50, y preferi-
 blemente de 0 - 30 y R es un resto alquilo sustituido o sin
 sustituir, como por ejemplo un resto metilo, etilo, propilo,
 butilo, estearilo, un resto aralquilo, como por ejemplo bencilo,
 un resto cicloalquilo, como por ejemplo ciclohexilo o un resto
 arilo.

Naturalmente, es también posible emplear compuestos bifun-
 cionales, por ejemplo compuestos de la fórmula general

25



95

yen un elemento del polímero formado. Ventajosamente, se emplea un 1 - 10% de emulgador o emulgadores. Pero también son posibles concentraciones más elevadas o más bajas, por ejemplo del 0,010 o 15%. El límite superior está fijado por el hecho de que, al final, se obtienen polímeros solubles en agua, es decir, no se obtienen dispersiones.

100

El efecto de estos emulgadores depende, además, del contenido de óxido de etileno. Este último es muy importante en la obtención de dispersiones internamente plastificadas, por ejemplo de copolímeros de acetato de vinilo/acrilato de butilo. Se consigue así una ulterior ventaja de los emulgadores, y precisamente la de su acción plastificadora interna, en el caso de elevados contenidos de oxietilo, pudiéndose entonces reducir de manera correspondiente la cantidad necesaria del componente de copolímero plastificante. A este propósito dígase todavía lo siguiente: si se comparan ésteres alquil-polioxietílicos de ácido maléico con, por ejemplo, 10, 20, 30 restos de oxietilo, se comprueba que la tensión superficial de las soluciones al 1% de estos emulgadores no varía sino poco al aumentar el contenido de oxietilo. Por ejemplo, la tensión superficial de una solución acuosa al 1% de un éster isooctil-oxietílico de ácido maléico, condensado con 10 mol de óxido de etileno, es de aproximadamente 29 din/cm⁻¹, mientras que la de una solución correspondiente de un éster isooctil-polioxietílico de ácido maléico con un contenido de 28 grupos oxietílicos es, por el contrario, de aproximadamente 28 din/cm⁻¹.

105

110

115

120

Debido a esta dependencia, que es sólo insignificante, de la tensión superficial del contenido de oxietilo de los emulgadores, se altera muy poco la distribución de las partículas de



25 0020

látex de las dispersiones si se emplea el 5% de un éster mixto con p. ej. 24 restos de oxietilo en lugar de un 5% en peso de un éster mixto con 1 resto oxietilo.

125 Por el contrario, la dependencia del efecto de la plastificación interna del contenido de oxietilo de los emulgadores es marcada, siendo también debida la propiedad de actuar como plastificante interno desde luego, a la influencia de los componentes alcohólicos del éster mixto; un éster octílico ejerce una acción plastificante más fuerte que un éster metílico.

130 Por esta razón, al determinar la cantidad de emulgador a emplear, hay que tener en cuenta además de la distribución del tamaño de las partículas de látex de las dispersiones, que depende en primer lugar de la cantidad de emulgador, también el efecto plastificante de los emulgadores, que depende de su estructura, es decir que: si se desea una película más frágil, se empleará un semiéster metílico de ácido maléico condensado con solo 1 mol de óxido de etileno, mientras que si, por el contrario, se desea una plastificación interna, se empleará por ejemplo un éster butílico - polioxetílico u octílico - polioxetílico de ácido maléico con 25 - 30 grupos de oxietilo.

135
140 Naturalmente, es también posible la combinación de los emulgadores para emplear según la invención con los coloides protectores o emulgadores corrientes. En tal caso, cuando se emplean pequeñas concentraciones de coloide protector, por ejemplo un
145 0,5 - 1% en peso, se obtienen ya elevadas estabilidades o, en combinación con emulgadores jabonosos, partículas de látex muy finas.

150 Como activadores pueden emplearse los compuestos corrientes solubles en agua, por ejemplo agua oxigenada, persulfato de potasio, de sodio y de amonio, perboratos solos o también en forma de sistemas redox.

25 992 0



La solución del activador puede ser añadida en su totali-
dad antes de la polimerización, o en porciones antes, durante
o después de la adición del monómero, o sin interrupción duran-
te la polimerización. Pero también se puede disolver en el monó-
mero por ejemplo agua oxigenada o hidroperóxido de butilo ter-
ciario de modo que el activador es añadido constantemente con
el monómero. También puede ser ventajoso disolver en el monóme-
ro un componente soluble en el monómero de un sistema redox,
añadiendo el otro componente en la fase acuosa. A su vez, este
último componente puede ser añadido en su totalidad al empezar,
o de manera ininterrumpida o en porciones.

La temperatura de polimerización se encuentra preferible-
mente entre 60 y 90°, pero también pueden emplearse temperatu-
ras más bajas cuando se utilizan sistemas redox, o temperaturas
más elevadas, eventualmente bajo presión.

El valor pH de la fase acuosa se encuentra preferiblemente
entre 3,5 y 7,5 pero también se puede polimerizar en un campo
más fuertemente ácido o alcalino, si con ello no se provoca sa-
ponificación alguna del monómero o polímero. Sin embargo, es en
todo caso conveniente volver a neutralizar después de la polime-
rización y regular sobre un valor pH de 5 - 7.

Constituyen monómeros adecuados para la combinación con es-
tos emulgadores copolimerizables los ésteres vinílicos de ácidos
carboxílicos alifáticos o aromáticos saturados, por ejemplo el
acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butoxipropionato
de vinilo, el butirato de vinilo, el isobutirato de vinilo, el
octoato de vinilo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo
y el benzoato de vinilo.

Son adecuados además los ésteres de ácidos no saturados,

25



185 como por ejemplo del ácido acrílico y metacrílico, como el acrilato de metilo, etilo, butilo o 2-etilhexilo; además, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno y el estireol. Estos monómeros pueden ser empleados solos, o mezclados entre sí o mezclados con otros compuestos susceptibles de copolimerización, como etileno, ésteres de ácido maléico y fumárico o también éteres vinílicos, como por ejemplo el éter cloretílico de vi
nilo.

190 En la operación de polimerización, los monómeros pueden ser añadidos de manera continua, siendo sin embargo también po
sible incorporarle por emulsión al baño una parte del monómero o todo el monómero antes de la activación. Además se puede trasegar con bomba la mezcla de reacción durante la polimeriza
ción. En muchos casos, puede ser ventajoso devolver a la calde
195 ra el monómero que retorna del refrigerador no ya directamen
te, sino por abajo, por ejemplo mediante una válvula del fondo, eventualmente después de haberlo mezclado previamente con una parte del contenido de la caldera. La polimerización puede
ejecutarse en presencia de aire, aun cuando es conveniente
200 efectuarla bajo un gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

205 Las posibilidades de empleo de dispersiones obtenidas por el procedimiento descrito, y que contienen incorporados a la molécula componentes de acción emulgadora, son numerosas debi
do a la gran estabilidad y resistencia al agua de las mismas, pudiéndose por ejemplo emplear como agentes ligantes para pin
turas, pinturas brillantes o con fines de adherencia o de re
cubrimiento. Cuando se emplea una gran cantidad de emulgador, por ejemplo un 5 - 10%, se obtienen látices de partículas muy
finas, particularmente adecuadas para el acabado, por ejemplo



210 de productos textiles, cuero o papel.

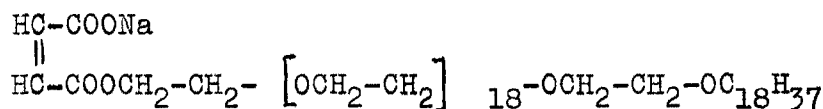
Ejemplo 1

45 3920

Un baño constituido por

	95	Partes en peso	agua
	2	" " "	hidroxietilcelulosa
215	0,0025	" " "	acetato de cobalto
	a) 0	" " " y resp.)	} emulgador copoli merizable de la fórmula
	b) 0,05	" " " "	
	c) 0,1	" " " "	
	d) 0,15	" " " "	

220



225

es introducido en un matraz de 4 cuellos, provisto de agitador, refrigerador de reflujo, embudo de goteo y termómetro. La hidroxietilcelulosa tiene un contenido de óxido de etileno del 25 - 30% y la viscosidad de su solución al 5% se encuentra entre 200 y 300 cp.

230

Se ajusta este baño, con ácido fórmico, sobre un valor pH de 4 y removiendo, a una velocidad de 100 r.p.m., es calentado a 80° mediante un baño de maría de aproximadamente 85°; luego se añade a gotas una solución de 0,7 partes de agua oxigenada al 35% en 5 partes de agua. Después de añadirse toda la solución de activador, se añaden 5 partes de acetato de vinilo. La temperatura interior, a pesar de la temperatura constante del baño de 85°, baja en un primer tiempo a 72 - 74°, pero, a los pocos minutos, vuelve a subir. En cuanto se han vuelto a alcanzar 80° de temperatura interior, se añaden a gotas otras 95 partes de acetato de vinilo con tanta rapidez que se mantiene una tempera

235

25 992 0



240 tura inferior de 78 - 80°. Una vez que, en unos 120 - 150 minu-
tos, se ha añadido todo el acetato de vinilo, la temperatura
interior sube dentro de un corto plazo a 85 - 90° C. Después
de alcanzarse esta punta de temperatura, se sigue calentando
245 otros 30 minutos, siendo de 85° la temperatura del baño, y se
enfria luego la dispersión obtenida a temperatura ambiente,
ajustando con solución de bicarbonato de sodio a un valor pH
de 5 - 6. La dispersión tiene un contenido de materia sólida
del 50 ± 1%.

250 La dispersión obtenida según a) sin emulgador está mezcla-
da con un poco de coagulado fino, mientras que las otras dis-
persiones obtenidas en presencia de emulgador están libres de
coagulado. Las películas obtenidas con ellas son claras.

La tolerancia del pigmento de las dispersiones es buena,
con la excepción de la obtenida sin emulgador. Al aumentar el
contenido de emulgador mejora la resistencia al agua de las
películas de revestimiento.

255 Este tipo de dispersión es adecuado como medio de unión
para pinturas.

Ejemplo 2

260 Se trabaja según el Ejemplo 1, pero, en lugar de la hi-
droxietilcelulosa, se emplean 2 partes de un alcohol de polivi-
nilo con un valor K de 50, determinado según Fikentscher, y
un contenido residual de acetilo del 10%.

Las propiedades y las posibilidades de empleo de las dis-
persiones obtenidas corresponden a las de las dispersiones del
Ejemplo 1.

265 Ejemplo 3

Se trabaja según el Ejemplo 1, pero ahora pueden introdu



25 8920

270 cirse por emulsión en el baño tanto el acetato de vinilo como también la solución de activador en un tiempo de 30 - 50 minutos. Entonces, se calienta la emulsión, removiendo a elevada temperatura. La temperatura del baño es de 75 - 80°. La temperatura interior se ajusta primeramente a 67 - 69° manteniéndose sin variar mientras haya reflujo. Una vez concluido el reflujo y cuando el acetato de vinilo monómero se encuentra consumido dentro de amplios límites, y precisamente unos 70 - 100 minutos después de alcanzarse los 66 - 68° de temperatura interior, la temperatura de reacción aumenta hasta una punta de 85° C. Se sigue calentando otros 30 minutos después de alcanzarse la punta de temperatura, siendo de unos 80° aproximadamente la temperatura del baño, se enfría luego a temperatura ambiente y se neutraliza con bicarbonato de sodio.

280 Las dispersiones obtenidas tienen un contenido de sólidos de 50 ± 1%.

285 La dispersión obtenida sin emulgador es dilatante y por tanto no susceptible de aplicación con brocha. Los productos obtenidos con emulgador pueden aplicarse perfectamente con brocha, son compatibles con los pigmentos y resultan perfectamente adecuados como ligantes para pinturas.

Ejemplo 4

Un baño constituido por

290	95	Partes en peso	agua destilada
	2	" " "	hidroxietilcelulosa
	0,3	" " "	acetato de sodio
	0,0025	" " "	acetato de cobalto

295 es introducido en un matraz de 4 cuellos, provisto de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro. La hidroxietilcelulosa

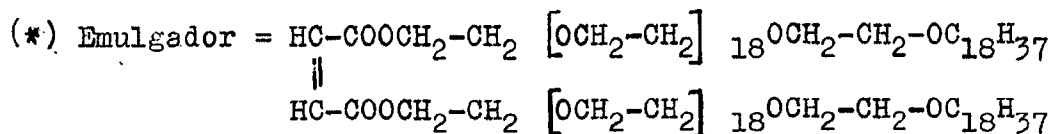
25 992 0



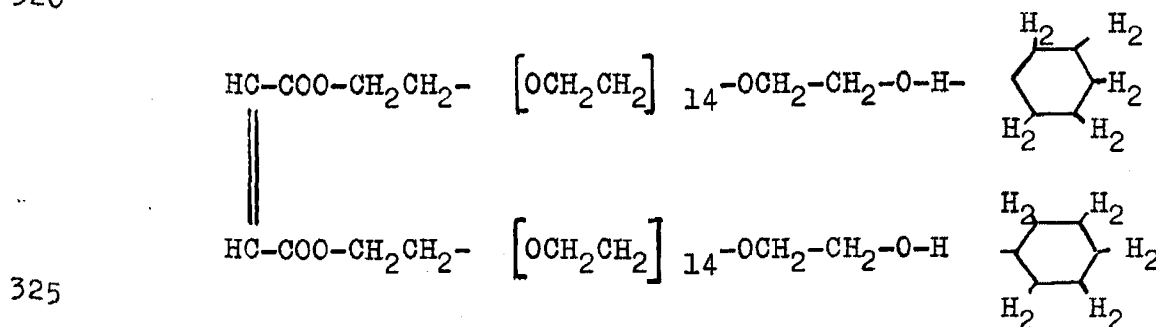
tiene un contenido de oxietilo del 30 - 35% y la viscosidad de su solución al 5% se encuentra entre 80 y 150 cp.

300 Se calienta este baño a 80º removiendo, a una velocidad de remoción de 100 r.p.m., mediante un baño de maría de una temperatura de unos 85º. A una temperatura interior de 80º, se añade a gotas en un corto tiempo una mezcla de 0,8 partes de agua oxigenada y 5 partes de agua destilada. Una vez que se ha añadido el activador, se añaden 100 partes de monómero. La velocidad de adición del monómero es regulada de modo que, a una 305 temperatura del baño de 85º, se mantiene una temperatura interna de unos 80º.

- El monómero es
- a) acetato de vinilo
 - b) una mezcla de 99 partes de acetato de vinilo + 1 parte de emulgador (*)
 - 310 c) una mezcla de 97 partes de acetato de vinilo + 3 partes de emulgador (*)
 - d) una mezcla de 95 partes de acetato de vinilo + 5 partes de emulgador (*)
 - e) una mezcla de 90 partes de acetato 315 de vinilo + 10 partes de emulgador (*)



En lugar de este emulgador puede emplearse también otro, 320 por ejemplo:



25 3320

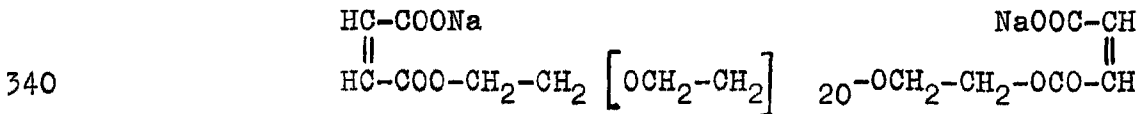


Una vez que se ha añadido todo el monómero, la temperatura interior alcanza una punta de 85 - 90°. Unos 30 minutos después de alcanzarse la punta, se enfría el conjunto a temperatura ambiente.

330 La dispersión obtenida sin emulgador contiene un poco de coagulado fino y no es muy compatible con los pigmentos. Las otras dispersiones son estables y compatibles con los pigmentos. Las películas obtenidas con ellas revelan, al aumentar el contenido de emulgador, una plastificación interna que aumenta claramente.

Ejemplo 5

Se trabaja según el Ejemplo 1, sólo que, en lugar del emulgador empleado en el Ejemplo 1, se emplea el siguiente:



y precisamente a razón de 0,1 y respectivamente 0,2 o 0,4 partes en peso.

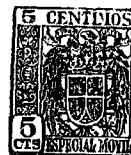
Las dispersiones obtenidas tienen un contenido de gel que aumenta con el contenido de emulgador.

345 Cantidad de emulgador

empleada	Contenido de gel
0,1 partes	2,6%
0,2 "	4,3%
0,4 "	65 %

350 Ejemplo 6

Se calienta a 80°, en un matraz de cuatro cuellos, de acuerdo con el Ejemplo 1, un baño constituido por



25 9920

	95	partes en peso	de agua destilada
	0,25	" " "	de etensulfonato sódico
355	0,35	" " "	de citrato potásico
	0,03	" " "	de bicarbonato sódico
	0	" " "	y resp. emulgador copolimeriza
	0,1	" " "	y resp. ble de las fórmulas in
	0,3	" " "	y resp. dicadas en el Ejemplo 4.
360	0,5	" " "	y resp.
	1,0	" " "	y resp.
	2,0	" " "	

A 80º se añaden 0,5 partes de persulfato potásico, disuel
tas en 5 partes de agua y se comienza inmediatamente después a
365 añadir el monómero. La velocidad de alimentación es elegida
de modo que la temperatura interior no es inferior a 80 - 81º;
el tiempo total de adición es de unos 180 - 240 minutos. Des
pués de concluir la alimentación de monómero, la temperatura
interna alcanza una punta de 90º. Se sigue calentando otros
370 30 minutos después de alcanzarse la punta de temperatura, sien
do de unos 85º la temperatura del baño, y se enfría luego a
temperatura ambiente.

Las dispersiones así obtenidas son de viscosidad muy baja
y su viscosidad es de 50 - 100 cp. La dispersión obtenida sin
375 emulgador no es estable al almacenaje. Después de varios días,
el polímero se ha sedimentado. Las dispersiones obtenidas con
emulgador son estables al almacenaje y no forman sedimento,
siendo bien pigmentables.

Las dispersiones son adecuadas para el acabado de produc
380 tos textiles o de papel.

Ejemplo 7



25 9 6

Se trabaja de acuerdo con el Ejemplo 6, sólo que, en lugar de acetato de vinilo, se añaden las siguientes mezclas de monómero para la obtención de dispersiones internamente plastificadas.

- 385 a) 77 partes de acetato de vinilo + 23 partes de maleinato de dibutilo,
- b) 63 partes de acetato de vinilo + 37 partes de maleinato de dibutilo,
- 390 c) 70 partes de acetato de vinilo + 30 partes de éster etílico de ácido acrílico,
- d) 70 partes de acetato de vinilo + 30 partes de ester butílico de ácido acrílico.

Las dispersiones obtenidas son también de muy baja viscosidad. Las películas obtenidas con ellas son claras y blandas. Las dispersiones pueden hallar aplicación en el sector de las pinturas, de los textiles y del papel.

Ejemplo 8

Se trabaja según los Ejemplos 6 y 7, sólo que, en lugar de los emulgadores copolimerizables empleados en el Ejemplo 4, se emplea el emulgador empleado en el Ejemplo 1. Los resultados corresponden a los de los Ejemplos 7 y 8.

Ejemplo 9

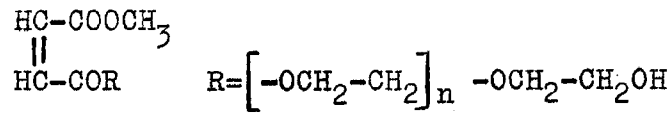
Como en el Ejemplo 1, se calienta a 80°, en un matraz de cuatro cuellos, un baño constituido por:

- 405 95 partes de agua destilada
- 0,7 " de etensulfonato sódico
- 0,4 " de acetato sódico.

A una temperatura interior de 80°, se añade en corto tiempo una solución de 0,4 partes de persulfato amónico en 5 partes de H₂O y se procede a añadir el monómero. El monómero contiene un



emulgador copolimerizable de la fórmula general:



n = 0 y resp. 10 resp. 16 resp. 23

415 en disolución, y precisamente en las cantidades indicadas a continuación:

a) acetato de vinilo éster metílico-oxietílico de ácido maléico
n=0 (*)

99 partes 1 parte

420 95 partes 5 partes

90 partes 10 partes

b) Acetato de vinilo Ester metílico-polioxiético de ácido maléico n=10 (*)

99 partes 1 parte

425 95 partes 5 partes

90 partes 10 partes

c) Acetato de vinilo Ester metílico-polioxiético de ácido maléico n=16 (*)

99 partes 1 parte

430 95 partes 5 partes

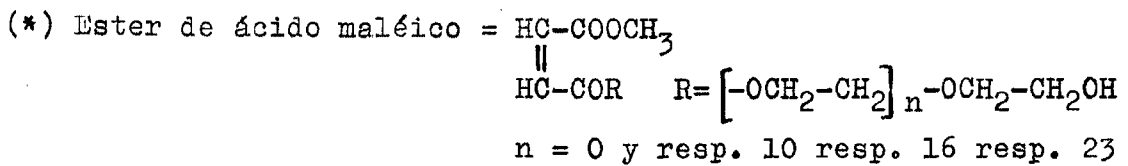
90 partes 10 partes

d) Acetato de vinilo Ester metílico-polioxiético de ácido maléico n=23 (*)

99 partes 1 parte

435 95 partes 5 partes

90 partes 10 partes



440 Se elige la velocidad de adición del monómero de modo que, durante la entera polimerización, la temperatura interior no sea

25 992 0



inferior a 80º, y la polimerización se verifica sin reflujo. Duración, unos 180 - 240 minutos.

Una vez concluida la adición del monómero, se alcanza una punta de temperatura de 85º. Se sigue calentando otros 30 minutos una vez alcanzada la punta de temperatura y se enfría luego a temperatura ambiente. Luego se neutraliza con solución de bicarbonato sódico. Las dispersiones obtenidas están libres de coágulos, son estables, compatibles con pigmentos y, al aumentar el contenido de óxido de etileno y la concentración del emulgador, revelan una plastificación interna creciente, disminuyendo el tamaño de las partículas de látex al aumentar la concentración del emulgador.

Ejemplo 10

Se trabaja de acuerdo con el Ejemplo 9, sólo que, en lugar del éster metílico-polioxietílico de ácido maléico, se emplea en igual concentración un éster monobutílico-polioxietílico de ácido maléico que contiene las siguientes cantidades de restos de óxido de etileno (OE):

- a) 1 OE
- b) 8 OE
- c) 13 OE
- d) 23 OE

Las propiedades de las dispersiones obtenidas corresponden esencialmente a las del Ejemplo 9.

Ejemplo 11

Se trabaja de acuerdo con el Ejemplo 9, sólo que, en lugar del éster metílico-polioxietílico de ácido maléico, se emplea un éster 2-etilhexílico-polioxietílico de ácido maléico y precisamente en la misma concentración, es decir de 1 resp. 5 resp. 10 partes por 99 resp. 95 resp. 90 partes de acetato de vinilo.



El emulgador contiene las siguientes cantidades de restos de óxido de etileno (OE):

	a)	1	OE	e)	17	OE
	b)	8	OE	f)	21	OE
475	c)	11	OE	g)	24	OE
	d)	13	OE	h)	29	OE

En cuanto al modo de proceder y a las propiedades de las dispersiones, vale lo dicho en el Ejemplo 9.

Ejemplo 12

480 Se trabaja de acuerdo con el Ejemplo 9, sólo que, en lugar de acetato de vinilo, se emplean propionato de vinilo y respectivamente éster etílico de ácido acrílico, y precisamente en combinación con un éster 2-etilhexílico-polioxiético del ácido maléico que contiene 23 restos de óxido de etileno, en las con-

485 centraciones siguientes:

Propionato de vinilo	Ester 2-etilhexílico-polioxiético de ácido maléico (23 OE)
----------------------	--

99 partes	1 parte
-----------	---------

Metiléster de ácido acrílico

490	99 partes	1 parte
-----	-----------	---------

Un aumento de la concentración de emulgador es posible, pero el polímero se pone tan blando que resulta muy difícil la conclusión de la polimerización.

Ejemplo 13

495 Se trabaja de acuerdo con el Ejemplo 12, pero se emplean las siguientes mezclas de monómero y emulgador:

Etiléster de ácido acrílico	Acetato de vinilo	Ester 2-etilhexílico-polioxiético de ácido maléico (23 OE)
-----------------------------	-------------------	--

500	49 partes	50 partes	1 parte
	47 partes	48 partes	5 partes
	45 partes	45 partes	10 partes



Butiléster de ácido acrílico

505	10 partes	89 partes	1 parte
	10 partes	85 partes	5 partes
	10 partes	80 partes	10 partes
	20 partes	75 partes	5 partes
	20 partes	70 partes	10 partes

510 Ester 2-etilhexílico de ácido acrílico

10 partes	85 partes	5 partes
20 partes	70 partes	10 partes

Propionato de vinilo

515 45 partes 45 partes 10 partes

Butirato de vinilo

30 partes 60 partes 10 partes

Maleinato de dibutilo

20 partes	79 partes	1 parte
520 20 partes	77 partes	3 partes
20 partes	70 partes	10 partes

Fumarato de dibutilo

20 partes	75 partes	5 partes
20 partes	70 partes	10 partes

525 Las dispersiones obtenidas son estables y libres de grumos.

Ejemplo 14

Se trabaja según el Ejemplo 9.

Como monómero, en lugar de acetato de vinilo, se emplea una mezcla de:

530 90 partes de acetato de vinilo

4 partes de éter cloretílico de vinilo,

6 partes de éster 2-etilhexílico-polioxiético de ácido maléico (23 OE).

535 La solución obtenida es estable. En el polímero está incorporado un 40 - 50% del éter cloretílico de vinilo empleado. Los



25 992 0

átomos de cloro contenidos en el polímero pueden ser reemplazados, a través de reacciones corrientes, por otros substituyentes sin que se coágule la dispersión.

Ejemplo 15

540 Se introduce en un matraz de cuatro cuellos, provisto de agitador, refrigerador de reflujo, embudo de goteo y termómetro, un baño constituido por:

95 partes de agua destilada

0,7 " de etensulfonato sódico

545 0,5 " de fenilsulfonato sódico

0,41 " de acetato sódico.

Se calienta este baño a 80°, removiendo, siendo de 85° la temperatura del baño, luego se añade una solución de 0,3 partes de persulfato potásico, disueltas en 5 partes de agua caliente. Inmediatamente después de la adición del activador, se empieza a añadir monómero. La velocidad de adición es un primer tiempo muy pequeña, a pesar de lo cual la temperatura interior baja a 75 - 76°, volviendo sin embargo a subir en 80° en un plazo de 10 - 15 minutos. Una vez que se han alcanzado los 80° C, se regula la velocidad de adición de forma que se mantiene una temperatura interior de 80 - 82° C.

555

Como monómeros, se añadieron a gotas las mezclas siguientes:

25 992 0



Monómero	a	b	c	d	e	f	g	h	k
Acetato de vinilo	90	90	90	85	80	85	80	85	80
560 Maleinato de dibutilo				10	10				
Butiléster de ácido acrílico						10	10		
Ester di-2-etilhexílico de ácido acrílico								10	10
565 Ester 2-etilhexílico-polioxiétilico de ácido maléico	10								
" (11 OE)									
" (24 OE)		10		5	10	5	10	5	10
" (29 OE)			10						

Las dispersiones obtenidas son muy estables y las películas producidas con ellas son claras y blandas.

570 Las partículas de látex de las dispersiones obtenidas son muy finas, como resulta de la Tabla siguiente:

Ejemplo		Tamaño de partículas de látex en μ					
Nr.	< 0,13 μ	0,13-0,15 μ	0,15-0,2 μ	0,2-0,3 μ	0,3-0,4 μ	0,4-0,5 μ	0,5 μ
15a	50 %	12 %	20 %	15 %	2 %	1 %	
575 15b	47 %	15 %	21 %	14 %	2 %	1 %	
15c	60 %	12 %	14 %	10 %	3 %	1 %	
15d	75 %	6 %	10 %	6 %	2 %	1 %	
15e	72 %	8 %	10 %	7 %	3 %	-	

Estas dispersiones son particularmente adecuadas como medios auxiliares para el acabado de papel y de productos textiles.

Ejemplo 16

Una solución de

60 g de éster isooctílicopolioxiétilico de ácido maléico (23 OE),

4 g de la sal sódica del ácido sulfónico de un hidrocarburo

585 alifático con 12-16 átomos de C,

25 392 0



4,7 g de fosfato sódico primario,
en 1190 de agua destilada hervida y mantenida bajo nitrógeno es
ajustada en un autoclave de acero inoxidable, de una capacidad to
tal de 5 litros, calentable y enfriable y provisto de agitador, a
590 un pH de 6,3 mediante adición de solución de sosa caustica al 5%.
Después de cubrirse con etileno y cerrarse el autoclave, se disuel
ven en este baño.

5,25 g de persulfato amónico, y a continuación se añaden
595 g de acetato de vinilo.

Se calienta ahora la mezcla de reacción a 60º, removiendo. Al
595 propio tiempo, por una tubería de impulsión que desemboca en el
autoclave, se introduce a presión etileno, de modo que al alcanzar
se los 59 - 61º reina en el autoclave una presión de 58 atmósferas
efectivas. En estas condiciones, se sigue removiendo durante 8 horas,
volviéndose a elevar siempre a 58 atmósferas efectivas la presión que
600 cae (aproximadamente a 52 atmósferas efectivas) a consecuencia de la intro
ducción por polimerización de etileno, mediante la periódica inyección
de etileno.

Luego, la mezcla de reacción es enfriada a unos 25º y se des
carga el exceso de etileno.

605 Como producto final, se obtiene una dispersión acuosa esta
ble con un contenido de materia sólida del 39% y una viscosidad
de látex de 7,6 cp. Dicha dispersión no contiene ya más que un
0,6% de monómero residual (acetato de vinilo). El polímero en
dispersión contiene - además de etileno y acetato de vinilo,
610 incorporados en una proporción del 23/77 - éster isooctílico-
polioxietílico de ácido maléico incorporado. La dispersión tiene
partículas tan finas que no son ya visibles en el microscopio
óptico. Las películas obtenidas por secado al aire de la disper
sión a temperatura ambiente son completamente homogéneas y cla
615 ras y se distinguen por su extraordinaria blandura y flexibili

25 992 0



615 dad. No pueden ya volverse a emulgar, por lo cual resultan re-
sistentes al agua. Su blandura y flexibilidad son varias veces
superiores a las de películas de dispersiones comparables de
etileno y acetato de vinilo, obtenidas sin éster isooctílico-
polioxietílico de ácido maléico. Estas dispersiones son perfec-
620 tamente adecuadas para la obtención de pinturas resistentes al
agua, por ejemplo para revestir en capas papel o productos tex-
tiles, o como adhesivos, pudiéndose mezclar en tal caso con ma-
terias de carga u otras adiciones corrientes.

N O T A

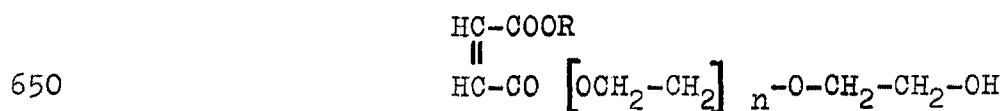
625 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así
como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse cons-
tar que las disposiciones anteriormente indicadas son suscepti-
bles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su prin-
cipio fundamental. También se hace constar que el invento co-
630 rresponde a la solicitud de patente presentada en Alemania el 1
de Agosto de 1.959, con el número F 29 076 IVb/39 c, acogiéndose
se por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios
internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
635 ción por 20 años, en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE DISPERSIONES DE POLIMEROS", caracterizándose por lo siguiente:
1). Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas
estables de polímeros constituidas por uno o varios compuestos
no saturados, caracterizado por realizarse la polimerización
640 en presencia de ésteres oxietílicos de ácidos monobásicos o
pluribásicos sin saturar.



25 9920

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de realizarse la polimerización en presencia de coloides protectores solubles en agua y/o de emulgadores.

645 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por emplearse ésteres mixtos de ácidos pluribásicos sin saturar, preferiblemente de los ácidos maléico y fumárico de la siguiente fórmula general:



donde n representa una cifra entera comprendida entre 0 y más de 50, preferiblemente entre 0 y 30, y R representa un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo substituido o sin substituir.

655 4). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLIMEROS.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 27 de Julio de 1.960

ban