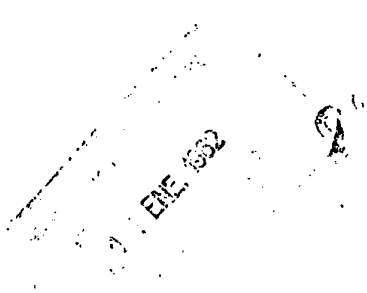


273552

PATENTE DE INVENCION

Le A 6394-Spa.



## Memoria Descriptiva

sobre:

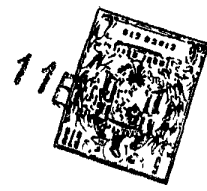
Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas de polímeros "

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Este invento se refiere a polímeros,  
o sea, a homo- o copolímeros que contengan grupos  
reactivos, especialmente grupos reactivos con res-  
pecto a los grupos OH y nitrógeno básico, así como  
a un procedimiento para obtener estos polímeros y

5.4

273552



-2-

copolímeros. Los polímeros obtenidos por el procedimiento de acuerdo con este invento, poseen ventajosas propiedades asociadas con polímeros de estructura análoga, pero que no contienen grupos reactivos.

5.

Este invento tiene, como uno de sus principales objetos, la obtención de homopolímeros o copolímeros que contienen grupos determinados, especialmente grupos acídicos, reactivos con los grupos OH y grupos básicos que contengan nitrógeno.

10.

Otro objeto de este invento, es la preparación de dispersiones acuosas de dichos copolímeros.

15.

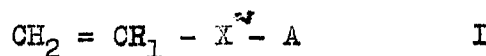
Otro objeto de este invento es el empleo de monómeros especiales para la producción de los homopolímeros o copolímeros mencionados.

20.

Otro objeto de este invento es aplicar estos polímeros para la obtención de películas poliméricas sobre sostenes fibrosos de tipos muy diferentes.

25.

De acuerdo con este invento, se ha descubierto que los polímeros, o sea los homopolímeros o copolímeros dotados de grupos reactivos para el OH y los grupos nitrógeno básico, pueden obtenerse por homopolimerización o copolimerización de compuestos monómeros de la fórmula general



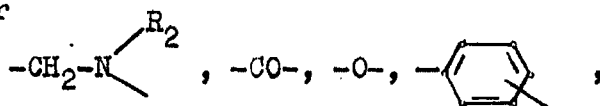
30.

en la que R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo saturado alifático que tenga de 1 á 5 átomos de carbono, un radical ciclohexilo



75852

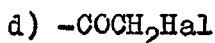
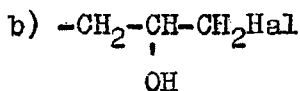
o alquilciclohexilo, un radical fenilo que puede estar sustituido por radicales alkilo o alcoxilo, o halógeno, o un átomo de halógeno, especialmente cloro o bromo; A, representa un radical orgánico monovalente que contenga, por lo menos, un grupo  $-OSO_3H$  o por lo menos un átomo halógeno alifáticamente acoplado, con preferencia cloro o bromo; X, representa un radical orgánico divalente que activa el carbono a un carbono de doble enlace (enlace vinilidénico) en general fórmula I, tal como un miembro elegido del grupo constituido por



en el que  $R_2$  indica un átomo de hidrógeno o un radical alkilo saturado, que contenga de 1 á 4 átomos de carbono.

15. Mas específicamente, en la fórmula I anterior, dicho radical orgánico monovalente A que contiene un grupo  $-OSO_3H$  o un átomo de halógeno (Hal) en muchos casos puede estar representado por los radicales siguientes:

20. a)  $-O-SO_3H$  (o sea el mismo grupo  $-O-SO_3H$ )



25. e)  $-CH=CH-CH_2Hal$

f)  $-N-\underset{\substack{| \\ R_2}}{(CH_2)_n}-Hal$ , en la que  $R_2$  tiene el mismo significado que en el radical X,  $n = 2, 3 \text{ ó } 4$



-4- 273550

- g)  $-N[(CH_2)_n-Hal]_2$ , en la que  $n = 2, 3 \text{ ó } 4$
- h)  $-CH_2-CH_2-OSO_3H$
- i)  $-NH-C_2H_4-OSO_3H$
- k)  $-SO_2-NR_3-C_2H_4-(OSO_3H) \text{ ó } (Hal)$ , en la que  $R_3$  puede

5. indicar un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior saturado (o sea que tenga de 1 á 4 átomos de carbono) o un radical fenilo

l)  $-SO_2-C_2H_4-(OSO_3H) \text{ ó } (Hal)$


10. m)  $-CONH-C_2H_4(OSO_3H) \text{ ó } (Hal)$

Es evidente para los peritos en la materia que la combinación de los radicales A, antes citados, con el radical X ha de ser químicamente significativa. Así pues, por ejemplo, el radical

15.  $-CH_2-N \begin{matrix} / R_2 \\ \backslash \end{matrix}$  normalmente está combinado con radicales A = b, c, d, e, h;

$-CO-$  normalmente está combinado con radicales A = b, e, f, g, i;

20.  $-O-$  normalmente está combinado con radicales A = b, d, e;

 normalmente está combinado con radicales A = b, c, d, e, f, g, k, l, m.

25. De acuerdo con la aplicación preferida de este invento, los monómeros de acuerdo con la fórmula I se eligen del grupo constituido por

- a) derivados de amida de ácido acrílico que contenga una agrupación alquil amida en la que el alquilo contenga por lo menos un

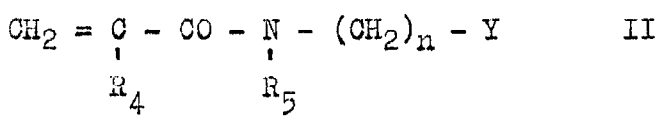


grupo -OSO<sub>3</sub>H o por lo menos un átomo halógeno;

- b) derivados estireno sulfamida que contenga en el grupo sulfamida, por lo menos un -OSO<sub>3</sub>H o un átomo halógeno;
- c) derivados de N-aril amida de ácido acrílico que contengan en el núcleo aromático un grupo sustituido sulfona o sulfamida, llevando dicho grupo un grupo -OSO<sub>3</sub>H o un átomo halógeno.

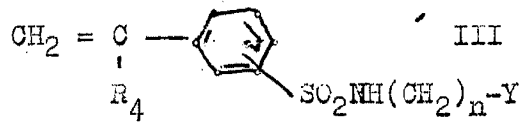
Los tipos citados de compuestos que se emplean como monómeros de acuerdo con la aplicación preferida de este invento, corresponden a las fórmulas siguientes:

- 15. 1.) Derivados acrilamida de la fórmula general



en la que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquílico de 1 á 4 átomos de carbono, o un radical que contenga el grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OSO<sub>3</sub>H; en ambos casos de la fórmula II, n es 2, 3 ó 4, e Y representa el grupo -OSO<sub>3</sub>H, un átomo de cloro, o un átomo de bromo.

- 25. 2.) Derivados estireno-sulfamida de la fórmula general

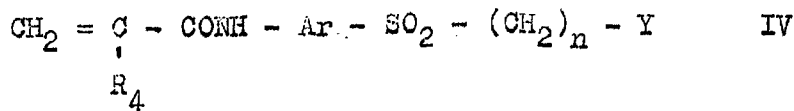


en la que R<sub>4</sub>, Y y n tienen los mismos significados que se indican a continuación de la



fórmula II,

- 3.) Derivados de N-aril amida del ácido acrílico, de la fórmula general

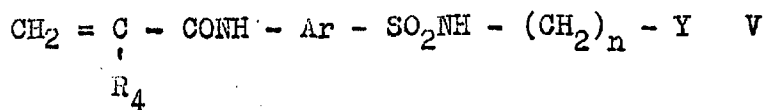


5.

en la que R<sub>4</sub>, Y así como n tienen los mismos significados indicados en la fórmula II, y Ar significa un sistema de anillo aromático, con preferencia un núcleo bencénico o naftalénico, que puede estar sustituido, o no.

10.

- 4.) Derivados de N-aril amida de ácido acrílico de la fórmula general



15.

en la que R<sub>4</sub>, Y así como n tienen el mismo significado especificado en la fórmula II, y Ar indica un sistema de anillo aromático, con preferencia un núcleo bencénico o naftalénico que puede estar sustituido o no.

20.

Los monómeros antes citados, pueden polimerizarse solos, o pueden polimerizarse, en mezcla, dos o más de los mismos. Los monómeros pueden también copolimerizarse con uno o más monómeros etilénicamente insaturados, distintos.

25.

Como ejemplos de monómeros adecuados para emplearse en el procedimiento de acuerdo con este invento pueden citarse

De acuerdo con la fórmula II: di-(β-cloroetil)-amida del ácido acrílico, di-(β-cloroetil)-amida del ácido metacrílico; (β-cloroetil)-amida, del ácido acrílico,

30.



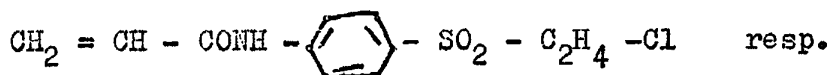
(β-cloroetil)-amida del ácido metacrílico, (β-sulfatoetil)-amida, del ácido acrílico, y (β-sulfatoetil)-amida, del ácido metacrílico.

5.

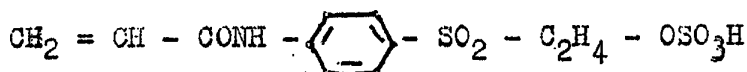
De acuerdo con la fórmula III: Estireno-(β-sulfatoetil)-sulfamida, estireno, (β-cloroetil)-sulfamida.

De acuerdo con la fórmula general IV:

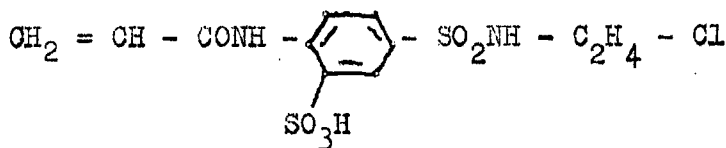
Compuestos de la fórmula



10.



y de acuerdo con la fórmula V:



15.

respectivamente los derivados análogos del ácido metacrílico.

Además, deben citarse como monómeros

adecuados, de acuerdo con la fórmula general I, compuestos tales como por ejemplo alil amida del

20.

ácido cloroacético, N-alil-N-metil-N-β-sulfatoetil-amina, N-alil-N-metil-N-β-cloroetilamina.

17 ENERO



- Los monómeros antes citados pueden copolimerizarse con uno o más monómeros distintos etilénicamente insaturados, tales como (a) ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados y derivados halógenos de los mismos (por ejemplo ácidos acrílico, metacrílico y  $\alpha$ -halogenoacrílico); (b) amidas, nitrilos y ésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, conteniendo dichos ésteres una cadena de carbono alifático saturado de 1 a 12 átomos de carbono, tal como por ejemplo los ésteres metílico, etílico, propílico, butílico, n-hexílico, 2-etilhexílico, n-octílico, de ácido acrílico y metacrílico; (c) ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados (por ejemplo ácidos maleico y fumárico); (d) derivados de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados (por ejemplo ésteres, amidas y semi-ésteres); (e) éteres vinílicos (por ejemplo éter vinil metílico, éter vinil etílico y éter vinil propílico); (f) éteres y ésteres de glicoles polialkilénicos; (g) ésteres de alcohol vinílico con ácidos orgánicos (por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y estearato de vinilo); (h) haluros de vinilo y de vinilideno (por ejemplo bromuro de vinilo y cloruro de vinilo); (i) ácido vinil-sulfónico; (j) estireno, estireno-sulfo ácidos, estirenos alquilados nucleares, estirenos alquilados en la cadena lateral y derivados halógenos de estireno; (k) compuestos que contengan dos enlaces dobles conjugados o aislados (por ejemplo 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil butadieno, 2-clorobutadieno, divinil-benceno y cianurato de tri-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



alilo) y (1) N- $\alpha$ -piridil acrilamida y (-dimetilamina-N-propil acrilamida

5. Resultan de un interés preferido dentro de este invento, los comonomeros tales como el ácido acrílico, los esterres amidas o nitrilos, de ácido metacrílico; haluros de vinilo y de vinilideno, estireno y butadieno, isopreno y 2-clorobutadieno.

10. Los monómeros se polimerizan o copolimerizan de modo conocido, por ejemplo, en sustancia, en solución o en emulsión. Es de importancia especial, sin embargo, la polimerización en emulsión acuosa utilizando sistemas redox conocidos, como sistemas activadores. Estas dispersiones polímeras acuosas, tienen un contenido de polímero de 10 a 60% en peso, con preferencia de 30 a 45% en peso, además de la fase acuosa.

15. Los monómeros de acuerdo con este invento, pueden estar presentes en el polímero o copolímero, en una proporción de 1 a 100% en peso, con preferencia de 3 a 30% en peso, sobre la base del peso total de los monómeros. La facilidad para la polimerización de los monómeros antes citados es naturalmente muy distinta según los derivados de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de amina alílica implicados. Consecuentemente, las proporciones máximas de estos monómeros susceptibles de incorporarse por polimerización, son también distintas en los casos especiales.

20. Los comonomeros de propiedades de enlace cruzado, tal como por ejemplo el divinil-benceno,

30.

17ENE 72



-10- 273552

el trialilcianurato, etc. han de incorporarse por copolimerización en cantidades que no excedan del 5% en peso, calculado sobre la cantidad total de monómeros.

- 5. Constituyen disolventes orgánicos adecuados para emplearse en el procedimiento de acuerdo con este invento, cuando la polimerización se realiza en solución: (a) los alcoholes alifáticos (por ejemplo metanol, etanol, n-propanol y n-butanol);
- 10. (b) los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno y xileno); (c) los hidrocarburos halogenados (por ejemplo, cloroformo, tricloroetileno, dicloroetileno y clorobenceno). El agua o las mezclas de agua y alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, pueden ser de interés práctico, si los monómeros que se emplean acusan por lo menos una solubilidad apreciable en agua.

- 15. Los activadores o sistemas activadores adecuados, son (a) los peroxi-compuestos (tal como persulfatos de metal alcalino por ejemplo persulfato potásico, persulfato amónico y perboratos, percarbonatos y perfosfatos); (b) los peroxi compuestos orgánicos (por ejemplo peróxidos dialcíclicos tales como peróxido de benzilo, los hidroperóxidos alquílicos, tales como hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano y peróxidos dialcíclicos, tales como peróxido de butilo di-terciario); (c) azo-compuestos tales como dinitrilo de ácido azo-diisobutírico; (d) sistemas redox que estén constituidos por un peróxi-compuesto
- 20.
- 25.
- 30.



- inorgánico y un agente reductor, tales como piro-sulfitos de metal alcalino, bisulfitos o tiosulfatos, cuando se trabaje en un medio ácido, o agentes reductores tales como trietanolamina y dietileno-triamina, cuando la polimerización se realiza en un medio alcalino. Pueden también emplearse como agentes reductores, el sulfoxilato de formaldehído y el ácido formamídina-sulfínico en combinación con iones metálicos densos, tales como hierro y cobre y, si se desea, un formador complejo tal como un pirofosfato ó ácido etileno diamina tetra-acético.
5. 10.

- La cantidad de activador o de sistema activador empleada, puede variar entre amplios límites. El activador o el sistema activador se emplea sin embargo con preferencia en una proporción de 0,1% a 2% en peso sobre la base del peso de los monómeros. Es posible utilizar emulsionadores catiónicos, aniónicos, y no-iónicos, cuando la polimerización se realiza en emulsión acuosa. Los ejemplos de emulsionadores iónicos adecuados son (a) sulfatos alquílicos y sulfonatos alquílicos de cadena lineal, con preferencia de 12 á 20 átomos de carbono en la molécula; (b) sales de ácidos alkilaril-sulfónicos; (c) sales de ácidos monocarboxílicos de cadena lineal, con preferencia que contengan de 10 a 12 átomos de carbono en la molécula; (d) sales de aceites sulfonados; (e) sales de productos de condensación de ácidos grasos con ácidos hidroxialkil-carboxílicos, y con ácidos aminoalkil-carboxílicos, y (f) ácidos bencenosulfónicos y
15. 20. 25. 30.



- naftalenosulfónicos alquilados. Los emulsionadores no-iónicos apropiados son (a) productos de reacción de óxido de etileno con fenoles, especialmente conteniendo más de 10 unidades de óxido de etileno (por ejemplo nonilfenoles etoxilados);(b) productos de reacción de un óxido de alqueno con un alcohol graso (por ejemplo alcohol oleílico etoxilado, y alcohol decílico etoxilado) y (c) esterres de azúcares y éteres de alcoholes de azúcares. La cantidad de emulsionadores ion-activos que se emplee no excederá en general del 5% en peso, sobre la base del peso total de los monómeros. El emulsionador especial que se utilice en cualquier caso dado, dependerá de la naturaleza de los monómeros a polimerizar.
- 5.
- 10.
- 15.
- El contenido de emulsionador es, en general, del orden de 0% a 20% en peso y, con preferencia, del orden de 0% a 5% en peso.
- La polimerización puede realizarse intermitentemente, emulsionando ante todo los monómeros en una solución acuosa de emulsionador, e iniciando luego la polimerización, añadiendo el activador. Sin embargo, la polimerización puede realizarse también de un modo semi-continuo o completamente continuo. Así, una parte de los reactivos puede introducirse primitivamente en el recipiente de reacción, y las cantidades restantes de los reactivos, agregarse durante la reacción. Como variante, todos los reactivos pueden suministrarse continuamente a la vasija de reacción, dotada de
- 20.
- 25.
- 30.



un dispositivo adecuado de agitación, y el latex resultante descargarse sin interrupción de aquella. La temperatura de polimerización debe ser de 5°C a 80°C y, con preferencia, de 20°C a 40°C. El valor del pH del medio de reacción, puede ser de 2 a 9, pero con preferencia es de 3 a 6. Es evidente que las temperaturas elevadas entre los límites citados, no se emplean simultaneamente con valores elevados de pH.

5.

10.

Es extremadamente sorprendente y contrario a lo que podría esperarse, que no se presenten reacciones de enlace cruzado, por ejemplo, al realizar el procedimiento de acuerdo con este invento, o sea, al polimerizar monómeros que, además del carbono polimerizable para los dobles enlaces de carbono, llevan una serie de grupos reactivos.

15.

20.

Los homopolímeros y copolímeros obtenidos por el procedimiento de acuerdo con este invento, especialmente los latex obtenidos por polimerización de emulsiones, acusan de modo sorprendente la propiedad de poder formar películas poliméricas sobre soportes de tipos muy distintos, por ejemplo textiles, cuero, vellones de fibras y papel. Estas películas poliméricas tienen una excelente resistencia para el lavado, aguantan muy bien el restregado y poseen un grado elevado de resistencia a los disolventes.

25.

30.

Además, los homopolímeros así como los copolímeros de acuerdo con este invento, son adecuados para la producción de capas o revestimientos



sobre distintos materiales tales como madera, metal, etc. y pueden utilizarse como las lacas o barnices para aplicación en caliente.

5. Por el procedimiento de acuerdo con este invento pueden obtenerse también copolímeros sólidos, que muestran propiedades inesperadamente convenientes ya que contienen un gran número de grupos susceptibles de enlace cruzado. En especial, ofrecen una resistencia térmica mejorada y una capacidad reducida de hinchazón en disolventes orgánicos, así como una capacidad mejorada de teñido.
- 10.

15. La fijación de estos latex sobre soportes de fibra, puede realizarse solo con elevar la temperatura, para cuyo objeto son adecuadas las temperaturas de 40°C a 160°C y, con preferencia, de 130°C a 140°C. Por otra parte, la fijación de los latex puede realizarse por el empleo simultáneo de agentes de fijación de ácido tales como hidróxidos, carbonatos y acetatos de metales alcalinos, y sales de estos metales, con ácidos débiles, tales como fosfatos y boratos de metales alcalinos (agentes amortiguadores). Los agentes de fijación de ácidos se emplean generalmente en una proporción de 0,8 a 1,5 equivalentes por equivalente de ácido para excindir, aunque en determinados casos pueden usarse cantidades superiores o inferiores.
- 20.
- 25.

Los agentes de fijación de ácidos se añaden generalmente al latex antes de aplicarlo al soporte, por ejemplo material textil.

30. Los latex pueden aplicarse a un sopor-

11ENE



275 552

te por cualquier conjunto aplicador convencional, por ejemplo haciendo pasar los latex entre rodillos y sometiénolos luego a esfuerzos hasta que acusan un aumento de peso en estado húmedo, de 80% a 100%.

5. El material textil tratado se calienta, bien inmediatamente después del secado, o en una operación separada, para llevar a cabo la fijación de los latex sobre el material textil. La duración de este tratamiento térmico, depende de la naturaleza de los polímeros, pero en general es de 5 a 20 minutos.

10. En la misma operación de aplicación pueden acoplarse productos para la resistencia a las arrugas u otros terminados textiles, a condición de que ello sea posible en condiciones de trabajo idénticas.

15. Los polímeros obtenidos por el procedimiento de acuerdo con este invento, especialmente los latex de polímeros, son adecuados para el terminado de soportes de fibras, tales como géneros tejidos de fibras naturales (celulosa) tales como lana (seda), algodón, yute o celulosa regenerada así como fibras sintéticas tales como las basadas en poliamidas (policaprolactam) o poliuretanos, poliesteres, poliacrilonitrilo, así como vellones de fibras de estos materiales y, además, papel y cuero.

20. Los latex de polímeros de acuerdo con este invento que contienen grupos de solubilización en agua en la molécula del polímero, acusan
- 25.
- 30.



- una estabilidad mecánica especialmente elevada, y por tanto, constituyen productos de gran utilidad. Los ejemplos de estos latex de polímero contienen copolímeros de monómeros de la antes citada fórmula I, así como monómeros que contengan grupos de solubilización en agua. Estos últimos monómeros han de incorporarse en dichos copolímeros, en una cantidad de alrededor del 20% en peso, calculada sobre la cantidad total de monómeros.
5. Por grupos de solubilización en agua, se entiende, por ejemplo, los grupos  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  así como  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ . Por vía de ejemplo, como grupo de solubilización en agua que contiene monómeros, se cita el ácido estireno-sulfónico, la acrilamida de ácido sulfanílico, la acrilamida, el ácido vinil-sulfónico así como los ácidos acrílico y metacrílico. Además estos grupos citados de solubilización en agua, pueden estar contenidos en los monómeros de acuerdo con las fórmulas generales I y II a V.
10. Con el uso preponderante de emulsionadores que tengan una naturaleza no-iónica, o sea el empleo de un máximo de 5% de emulsionadores iónicos, basados en la cantidad total de monómeros, pueden obtenerse latex dotados de una estabilidad mecánica muy elevada y susceptibles de re-emulsiónarse. El grado de estabilidad del latex, o su re-emulsionabilidad, pueden regularse por aumento adecuado de la proporción de comonómero de solubilización en agua. Resulta especialmente sorprendente, que se obtengan de este modo latex que pueden
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



re-emulsionarse aún después de haberse secado a temperaturas de hasta 60°C y que, después de la condensación a temperaturas elevadas, forman películas sobre materiales textiles, dotadas de una extraordinaria resistencia al lavado.

5.

Los polímeros y copolímeros obtenidos por el procedimiento de acuerdo con este invento, son especialmente adecuados para el terminado de textiles, o sea para mejorar el "tacto". La resistencia al lavado y la solidez ante el restregado en húmedo. Son también útiles para impermeabilizar distintos soportes de fibras. Los terminados así obtenidos son muy resistentes a los disolventes,

10.

Otras propiedades de los textiles tratados, pueden modificarse también por la elección adecuada de los monómeros, el peso molecular de los polímeros y de los emulsionadores.

15.

Con objeto de que este invento pueda comprenderse más claramente, se facilitan solamente por vía de ilustración, los ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales salvo indicaciones en contrario.

20.

EJEMPLO 1 -

Se disolvieron 100 partes ( $\beta$ -sulfato-  
etil)-amida de ácido acrílico en 900 partes de agua,  
La polimerización se inició por la adición de 0,5  
parte de sulfoxilato de forma. Mehído sódico y 0,5  
parte de persulfato amónico a 40°C. Se obtuvo una  
solución clara y viscosa. Se agregaron a esta solu-  
ción 22,5 partes de sosa cáustica en forma de una

25.

30.

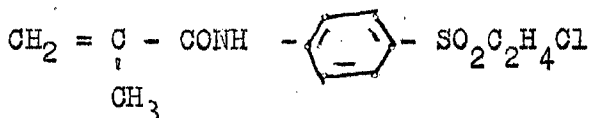


solución & 4 de hidróxido sódico. La solución alcalina resultante se aplicó a rayón en fibra por un procedimiento de Foulard. La solución aplicada se secó y se condensó durante 5 minutos a 140°C. La fibra de rayón así tratada tenía un tacto "lleno" y suave, acusando una excelente resistencia al lavado. Estas propiedades se conservaban después de lavar la fibra de rayón varias veces en agua hirviendo.

5.

10.

Puede obtenerse un producto de propiedades análogas, si en lugar de la ( $\beta$ -sulfatoetil)-amida de ácido acrílico del ejemplo anterior, se utilizan compuestos de la fórmula



EJEMPLO 2 -

15.

Se emulsionaron 40 partes de butadieno, 41 partes de estireno, 15 partes de acrilonitrilo y 4 partes de ( $\beta$ -sulfatoetil)-amida de ácido acrílico, en una solución de 10 partes del producto de etoxilación de alcohol dodecílico con 20 moles de óxido de etileno en 100 partes de agua.

20.

La polimerización se inició por activación con 0,8 parte de ácido hexadecil-sulfínico a 25°C. Así se obtuvo un latex con un contenido de polímero del 47%. Como antioxidante, se agregaron



1,25 partes de 2,2'-dihidróxi-3,3'-diciclohexil-5,5'-dimetil difenil metanol, y los monómeros residuales se retiraron por tratamiento con vapor.

El latex resultante se diluyó con una cantidad doble de agua, y se aplicó, por medio de rodillos a hebra de algodón o de rayón que primeramente se había tratado con solución de hidróxido sódico al 2,5%. El material se secó a continuación y luego se calentó a 140° durante 5 minutos. Así se obtuvo un tejido terminado de un tacto agradable y resistencia perfeccionada al lavado.

Ensayo de lavado (empleando el aparato "Repenning"):

- 15. a) tejido terminado 1.500 ciclos
- b) tejido terminado como en a) después de un lavado hirviendo 1.300 ciclos
- c) tejido terminado como en a) después de cinco lavados hirviendo 1.300 ciclos
- 20. d) tejido sin tratar 600 ciclos

Lavado hirviendo: Se trató la tela durante 20 minutos a 100°C en una solución de 1 g por litro de jabón de Marsella, y 3 g por litro de sosa.

25.  EJEMPLO 3 -

Se emulsionaron o disolvieron de acuerdo con la tabla siguiente acríato de butilo, estireno y ( $\beta$ -sulfatoetil)-amida de ácido metacrílico, en una solución de 5 partes de dodecil sulfato sódico en 180 partes de agua.

30.



-20- 273552

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Acrilato de butilo	60	60	60	60	55	50	50	45	40	35
Estireno	40	35	30	25	25	25	20	15	10	5
(β-sulfatoetil)-amida de ácido metacrílico	-	5	10	15	20	25	30	40	50	60

5. Las suspensiones resultantes se polimerizaron añadiendo 0,8 parte de piro-sulfito sódico y 0,4 parte de persulfato potásico a 50°C. La estabilidad mecánica de los latex resultantes aumentó al

10. aumentar el contenido del componente (β-sulfatoetil)-amida de ácido metacrílico. La combinación indicada en (a) sin este comonomero, muestra una estabilidad bastante moderada, mientras que del experimento (c) (15% de este comonomero), se obtienen una capacidad

15. para el re-emulsiónamiento.

Estos latex pueden fijarse de modo análogo (como se describe en el Ejemplo 2) sobre algodón o rayón de fibra corta. A continuación figura otro método. En cada uno de los casos, el tejido terminado acusa una resistencia mejorada al lavado, mientras que la naturaleza del tacto se cambia con la relación de los monómeros introducidos. Una tela de fibras de rayón se impregnó con la solución acuosa siguiente:

- 20.
25. 180 partes de latex según Ejemplo 3 a
- 5 " de sulfato amónico
  - 180 " de una solución al 50% (en peso) de dimetilol-urea
  - 935 " de agua



Después de secar a 100°C, se realizó la condensación, calentando durante un período de 4 minutos a 135°C.

Ensayo de lavado (utilizando el aparato "Repenning"):

5.

- a) tejido terminado: 380 ciclos
- b) tejido tratado solamente con dimetilol-urea: 130 ciclos
- c) tejido sin tratar: 170 ciclos

10.

La recuperación de las arrugas del tejido terminado, como antes se ha descrito, era igual que la obtenida con un tejido tratado solamente con dimetilol-urea.

EJEMPLO 4 -

15.

Se añadieron 0,1 parte de peróxido de hidrógeno y 0,2 parte de ácido fórmico, a una solución de 5 partes de homopolímero de ( $\beta$ -sulfatoetil)-amida de ácido metacrílico en 100 partes de agua. Se introdujo continuamente a 60°C una solu-

20.

ción de 0,2 parte de peróxido de benzoilo en 85 partes de acetato de vinilo y 15 partes de ( $\beta$ -sulfatoetil)-amida de ácido metacrílico. Así se obtuvo un latex con un contenido de polímero del 46%.

25.

El latex podía re-emulsionarse y producir un terminado resistente al lavado, en algodón, después de condensación alcalina (análoga al procedimiento descrito en el Ejemplo 2).

Un tejido de algodón se trató con la solución acuosa siguiente (por impregnación):

30.

100 partes de latex, según ejemplo 4

273552 11ENE 1902



100 partes de dimetilol-etileno-urea (resina reactiva).

10 partes de cloruro de magnesía

790 partes de agua

5. Después de secar a 100°C se realizó la condensación calentando a 150°C durante 4 minutos.

Ensayo de lavado (usando el aparato "Repenning"):

a) tejido terminado: 430 ciclos

10. b) tejido tratado solamente con dimetilol-etileno-urea: 180 ciclos

c) tejido sin tratar: 200 ciclos

EJEMPLO 5 -

15. En una solución de 5 partes de dodecilsulfato sódico, en 180 partes de agua, se disolvieron o emulsionaron 20 partes de acrilonitrilo, 60 partes de estireno y 20 partes de ( $\beta$ -sulfatoetil)-amida de ácido metacrílico. La polimerización se inició por adición de 0,3 parte de persulfato potásico y 0,6 parte de piro-sulfito sódico. Así se obtuvo un latex que podía re-emulsionarse. El latex tenía un contenido de polímero de 39%.

EJEMPLO 6 -

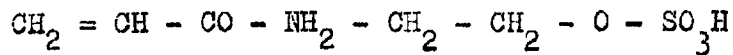
25. Se introdujeron 23 litros de agua exenta de sales, 27 g de acetato sódico, 45 cc de ácido fosfórico al 80%, y 5,4 mg de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  en una vasija de 40 litros provista de dispositivo agitador, conexión para el termómetro y tubo de entrada. La solución se calentó a 45°C. A continuación se añadieron 24 g de persulfato potásico y 48 g de

30.



pirosulfito sódico, y se inició la introducción de una mezcla de monómeros de 4.750 g de acrilonitrilo y 200 g de acrilato de metilo. Simultáneamente con la mezcla de monómeros se realizó la adición de una solución de 50 g del compuesto

5.



en 1000 g de agua. El suministro de los monómeros se reguló de tal modo que la cantidad total de los monómeros se había introducido al cabo de 4-1/2 horas. Al cabo de 90 minutos, se añadió una solución de 7,3 g de persulfato potásico en 2000 cc de agua, y a las 3 horas, se introdujo una solución de 14,6 g de pirosulfito sódico en 2000 cc de agua.

10.

15.

Después de terminar la introducción de los monómeros, la mezcla se agitó durante 30 minutos a 45°C, y luego se filtró y secó a 40°C.

Así se obtuvo un polímero blanco, puro, con un valor de K de 90, con un rendimiento del 92% del teórico.

20.

EJEMPLO 7 -

Se introdujeron una solución de 5 partes de un producto de etoxilación de alcohol oleílico con 20 moles de óxido de etileno y 1 parte de pirosulfito sódico en 170 partes de agua, en una vasija de reacción a 45°C con un método de trabajo semi-continuo, junto con una mezcla de 50 partes de acrilato de butilo, 30 partes de estireno y

25.



20 partes de N-metil-N- $\beta$ -cloroetil- $\alpha$ -metil acrilamida y una solución de 0,5 parte de persulfato potásico en 10 partes de agua. La proporción en que estos reactivos se introdujeron en una vasija de reacción, se reguló de modo tal que los monómeros introducidos polimerizaron inmediatamente, y no se formó exceso alguno de monómeros sin reaccionar. Se obtuvo de este modo un latex de un contenido de polímero del 35%.

5.

10.

El latex así obtenido, era muy adecuado para usarse en el terminado de tejidos, para la impresión o fulardeo de tejidos, y también para el tratamiento del cuero.

EJEMPLO 8 -

15.

Una mezcla de monómeros de 50 partes de acrilato de butilo, 30 partes de estireno y 20 partes de N-metil-N- $\beta$ -bromoetil- $\alpha$ -metil-acrilamida se polimerizó hasta un latex con un contenido de polímero del 32%, empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. El bromo así incorporado en el polímero, era especialmente reactivo y, por tanto, resultó adecuado para la fijación de la película de polímero sobre la fibra, de modo resistente al lavado y al restregado.

20.

25.

EJEMPLO 9 -

Otro latex con grupos reactivos incorporados en él, se preparó como sigue:

Se disolvieron 5 partes de dodecil-sulfato sódico, en 180 partes de agua, En la solución resultante se emulsionaron 55 partes de acrilato

30.



de butilo, 30 partes de estireno, 10 partes de estireno-( $\beta$ -sulfatoetil)-sulfamida y 5 partes de ácido N- $\alpha$ -metil acriloil sulfanílico. La polimerización se inició a 50°C añadiendo 0,8 parte de piro-sulfato sódico y 0,4 parte de persulfato potásico. De este modo se obtuvo un latex muy estable con un contenido de polímero del 33%.

5.

Puede obtenerse un latex de propiedades análogas, si en el ejemplo anterior la estireno-( $\beta$ -sulfatoetil)-sulfamida se sustituye por la misma cantidad de amida del ácido estireno-( $\beta$ -sulfatoetil)-carbónico.

10.

EJEMPLO 10 -

En una solución de 5 partes de dodecil sulfato sódico en 180 partes de agua, se emulsionaron 55 partes de acrilato de butilo, 25 partes de estireno y 20 partes de N-di-( $\beta$ -sulfatoetil)- $\alpha$ -metil acrilamida. La polimerización de la emulsión resultante se inició introduciendo una solución de 0,2 parte de hidroperóxido de butilo terciario, y una solución de 0,2 parte de sulfoxilato de formaldehído sódico. De este modo se obtiene un latex muy estable con un contenido de polímero de 32,5%.

15.

20.

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. También se

25.

30.



hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 18 de Enero de 1.961, nº F 32.993 IVb/39c acogíendose, 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 por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLÍMEROS"; caracterizándose por lo siguiente:

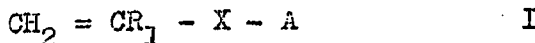
5.

10.

1ª - Procedimiento de obtención de

dispersiones acuosas de polímeros, caracterizado por comprender el polimerizar en emulsión acuosa un compuesto monómero de la fórmula general

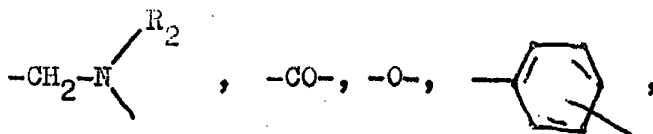
15.



-en la que R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburado alifático, saturado, que contenga de 1 á 5 átomos de carbono, un radical ciclohexilo o alquilciclohexilo, un radical fenilo que puede estar sustituido con radicales alkilo o alkoxi, o halógeno, o un átomo de halógeno; A, representa un radical orgánico monovalente que contenga por lo menos un grupo -OSO<sub>3</sub>H o por lo menos un átomo halógeno alifáticamente enlazado; y X representa un radical orgánico divalente que activa el carbono a un carbono de doble enlace en la fórmula anterior, tal como un miembro elegido del grupo constituido por

20.

25.



en la que R<sub>2</sub> indica un átomo de hidrógeno o un radical alquílico saturado, que contenga de 1 á 4 átomos de carbono- por medio de radicales libres formadores de catalizadores, con preferencia sistemas redox, en presencia de emulsionadores aniónicos, catiónicos o no-iónicos.

5.

2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª,

caracterizado porque dichos monómeros de acuerdo con la fórmula I se eligen del grupo constituido por derivados de amida de ácido acrílico que contenga un grupo alkil-amida en el que el alkilo contiene por lo menos un grupo -OSO<sub>3</sub>H o, por lo menos, un átomo halógeno; derivados estireno sulfamida que contengan en el grupo sulfamida, por lo menos un -OSO<sub>3</sub>H o un átomo halógeno, y derivados de N-aril amida de ácido acrílico que contengan en el núcleo aromático un grupo sulfona o sulfamida, que comprenda un grupo -OSO<sub>3</sub>H o un átomo halógeno.

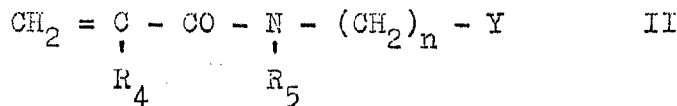
10.

15.

3ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª,

caracterizado porque dicho derivado de amida de ácido acrílico que contiene un grupo alkilamida, está representado por un compuesto que corresponde a la fórmula II

20.



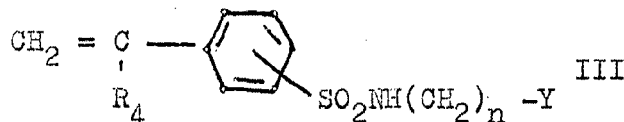
en la que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical metílico; R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 á 4 átomos de carbono, o un radical que contenga el grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OSO<sub>3</sub>H, siendo en ambos casos n en la fórmula II, 2, 3 ó 4, y representando Y el grupo -OSO<sub>3</sub>H, un átomo de cloro o de bromo.

5.

4ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el derivado

10.

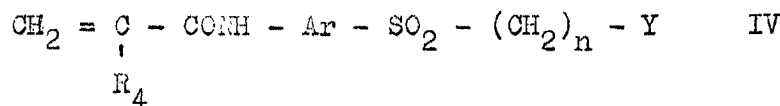
estireno sulfamida se halla representado por un compuesto que corresponde a la fórmula III



en la que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, Y representa el grupo -OSO<sub>3</sub>H, un átomo de cloro o de bromo, y n es 2, 3 o 4.

15.

5ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el derivado de N-aryl amida de ácido acrílico está representado por un compuesto que corresponde a la fórmula IV



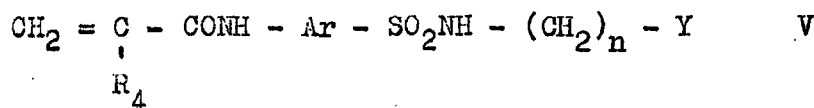


273552

en la que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical metílico; Y representa el grupo  $-OSO_3H$ , un átomo de cloro o de bromo,  $n$  representa 2, 3 o 4 y Ar indica un sistema de anillo aromático que puede estar, o nó, sustituido.

5.

6ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el derivado de N-arilamida de ácido acrílico está representado por un compuesto que corresponde a la fórmula V



10.

en la que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical metílico, Y representa el grupo  $-OSO_3H$ , o un átomo de cloro o de bromo,  $n$  indica 2, 3 ó 4 y Ar indica un sistema de anillo aromático que puede estar, o no, sustituido.

15.

7ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque dichos monómeros según la fórmula I se copolimerizan con otro u otros monómeros distintos etilénicamente insaturados.

20.

8ª - Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque los monómeros copolimerizables están constituidos por ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, y sus derivados; amidas nitrilos y esteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados; ácidos dicarboxílicos

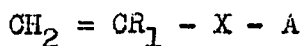
25.

$\alpha, \beta$ -insaturados y sus derivados; éteres vinílicos; éteres y esteres de glicoles polialkilénicos; es-



teres de alcohol vinílico; haluros de vinilo y de vinilideno; ácido vinyl-sulfónico; estireno y sus derivados; así como diolefinas conjugadas.

- 5. 9ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones acuosas de polímeros según reivindicación 1ª, y además porque los polímeros contienen, como unidades monómeras, compuestos de acuerdo con la fórmula I



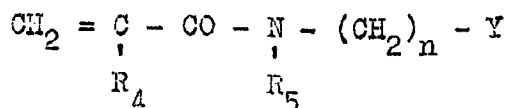
- 10. en la que R<sub>1</sub>, X y A tienen los mismos significados especificados en la reivindicación 1ª.

- 15. 10ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, según reivindicación 2ª, y además porque los polímeros contienen como unidades monómeras, derivados de amida de ácido acrílico que contengan un grupo alkilamida, en el que el alquilo contiene por lo menos un grupo -OSO<sub>3</sub>H o por lo menos un átomo halógeno, derivados estireno sulfamida que contengan en el grupo sulfamida, por lo menos un -OSO<sub>3</sub>H o un átomo halógeno, o derivados de N-arilamida de ácido acrílico que contengan en el núcleo aromático un grupo sulfona o sulfamida sustituido, que comprenda un grupo -OSO<sub>3</sub>H o un átomo halógeno.

- 25. 11ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones acuosas de polímero según la reivindicación 3ª, y porque los polímeros contienen como unidades monómeras,



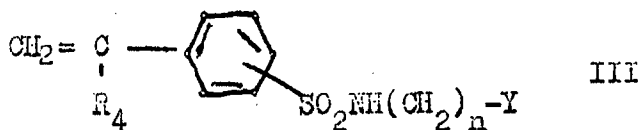
compuestos de acuerdo con la fórmula II



en la que R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, n e Y tienen los mismos significados de la reivindicación 3ª,

5.

12ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, según reivindicación 4ª, en las que los polímeros contienen como unidades monómeras, compuestos según la fórmula III



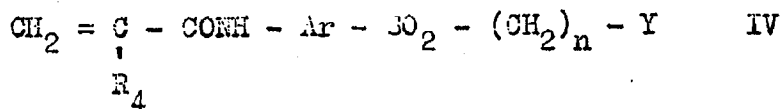
10.

en la que R<sub>4</sub>, n e Y tienen los mismos significados especificados en la reivindicación 4ª.

13ª - Procedimiento, caracterizado

por permitir la obtención de dispersiones acuosas de polímero según reivindicación 5ª, en las que los polímeros contienen como unidades monómeras, compuestos de acuerdo con la fórmula IV

15.



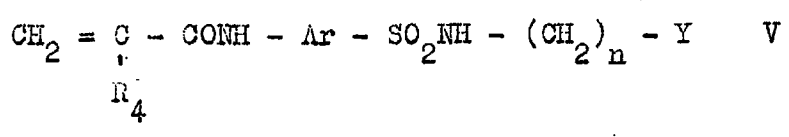
en la que R<sub>4</sub>, Y, n y Ar tienen los mismos significados especificados en la reivindicación

11 EN



273552

5. 14ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, según reivindicación 6ª, en las que los polímeros contienen como unidades monómeras, compuestos de acuerdo con la fórmula V



en la que R<sub>4</sub>, Y, n y Ar tienen el mismo significado especificado en la reivindicación 6ª.

10. 15ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones de copolímeros según reivindicación 7ª.

16ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de dispersiones de copolímeros según reivindicación 8ª.

15. 17ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por usarse agentes de emulsionamiento de naturaleza no-iónica en combinación con emulsionadores ión-activos y porque la cantidad de los primeros no excede de 0,5% en peso sobre la base de la cantidad total de monómeros aplicados.

20.

18ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de composiciones de estampado y teñido que contengan dispersiones acuosas de polímeros según reivindicación 9ª.

25. 19ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de composiciones de es

11 ENE



tampado y teñido que contengan dispersiones acuosas de polímeros según reivindicación 10ª.

5. 20ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de composiciones de estampado y teñido que contengan dispersiones acuosas de copolímeros según reivindicación 15ª.

10. 21ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de composiciones de estampado y teñido que contengan dispersiones acuosas de copolímeros según reivindicación 16ª.

15. 22ª - Procedimiento, caracterizado por utilizarse para tratar soportes fibrosos y por comprender el usar como agentes de impregnación, dispersiones acuosas de polímeros según reivindicación 9ª, y enlazando cruzadamente la película y los terminados obtenidos con la dispersión, sobre el soporte fibroso, con aplicación de temperaturas elevadas y/o compuestos de naturaleza acídica.

20. 23ª - Procedimiento, según reivindicación 22ª, caracterizado por comprender el empleo como agentes de impregnación, de dispersiones acuosas de polímeros según reivindicación 10ª.

25. 24ª - Procedimiento, según reivindicación 22ª, caracterizado por comprender el empleo, como agentes de impregnación, de dispersiones acuosas de copolímeros según reivindicación 15ª.

30. 25ª - Procedimiento, según reivindicación 22ª, caracterizado por comprender el empleo como agentes de impregnación de dispersiones acuo-



273552

-34-

sas de copolímeros, según reivindicación 16ª.

26ª - Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas de polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 ENE 1962

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. A.