



276973

276973

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:

"PROCELAMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS ESTABLES DE POLIMEROS DE ESTERES DE VINILO".

- - - - -

Memoria descriptiva

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas estables y mejoradas de ésteres de polivinilo y respectivamente de copolímeros de ésteres de vinilo con otros monómeros copolimerizables.

5            Las dispersiones de esta clase son utilizadas cada vez más para una entera serie de aplicaciones técnicas, por ejemplo como ligantes para colores en emulsión y masas plásticas, para revestimientos de paredes y masas para pisos, adhesivos y colas y muchas otras aplicaciones similares. El rápido desarrollo y la rápida propagación en este campo traen consigo que se exijan constantemente requisitos mayores de calidad a las dispersiones,

10



Además de un contenido suficientemente elevado de materias sólidas, del 50% y más, constituyen algunos de los primeros requisitos para la utilidad técnica de los productos una estabilidad de almacenamiento ilimitada, una suficiente insensibilidad a las sollicitaciones de corte e incluso elevadas diluciones. En la misma medida se desea la resistencia al frío más grande posible, aproximadamente de hasta -10º C. y más. La viscosidad de látex tiene que poderse regular dentro de amplios límites durante la misma obtención de las dispersiones - sin adiciones de agentes de espesamiento, que, como cuerpos extraños, perturban, en la mayoría de los casos, la formación de películas - sin que resulten alteradas otras propiedades deseadas. En muchísimos casos, como por ejemplo cuando se emplean como ligantes para pinturas y revestimientos, se requiere además un comportamiento tixotrópico de la dispersión. Además la dispersión tiene que ser compatible con plastificantes y pigmentos. Para fines de pintura, de adhesivo y respectivamente de cola, es importante el "punto blanco" más bajo posible, es decir que la dispersión, a la temperatura más baja posible (por ejemplo de algunos grados sobre 0) tiene que secar aún formando una película homogénea y clara, sin que un enturbiamiento blancuzco revele su falta de homogeneidad. En cuanto a las propiedades de la película, además de un buen brillo y de una suficiente flexibilidad y distensibilidad, se desea especialmente una resistencia al agua lo más grande posible, es decir una resistencia a la nueva emulgación y al rozamiento en estado húmedo, una absorción mínima de agua y un minimum de formación de velo blanco en contacto con el agua. Al propio tiempo, se desea que estas propiedades de la película existan ya después de un corto tiempo de secado.

La literatura de patentes indica una gran serie de procedimientos según los cuales se trata de conseguir una o varias de las propiedades mencionadas de la dispersión.

En general, las dispersiones acuosas estables de polímeros y respectivamente copolímeros de ésteres vinílicos se obtienen mediante

276973



45 dispersión del monómero en agua en presencia de un adecuado agente  
de dispersión que, al propio tiempo, tiene que llenar la función de  
coloide protector, removiéndose de manera adecuada y ejecutándose  
la polimerización del monómero o monómeros previa adición de catali-  
zadores de polimerización, a temperatura adecuada.

50 Tanto el tipo del agente de dispersión como la cantidad del mis-  
mo que se emplea son para un determinado monómero, decisivas para  
las propiedades básicas de una dispersión de polímero, como tamaño  
de partículas, viscosidad de látex y el entero comportamiento reoló-  
gico, estabilidad, resistencia al frío, punto blanco y tolerancia de  
pigmentos. De la misma manera, también las propiedades de la pelícu-  
55 la obtenida con las dispersiones, como por ejemplo homogeneidad, cla-  
ridad, brillo, flexibilidad, distensibilidad y resistencia al agua,  
dependen en manera decisiva del agente de dispersión.

60 Un agente de dispersión empleado en gran escala en la técnica  
es el alcohol de polivinilo, mediante el cual, por ejemplo según la  
Patente alemana 727.955, pueden obtenerse dispersiones de polímeros,  
por ejemplo dispersiones de ésteres de polivinilo y dispersiones de  
copolímeros de ésteres de vinilo de excelente estabilidad.

65 Cuando se emplea, por ejemplo, una dispersión de acetato de po-  
livinilo para pinturas y revestimientos, se manifiestan sin embargo,  
con frecuencia, dificultades debidas a una insuficiente resistencia  
al agua de las películas aplicadas. La insuficiente resistencia al  
agua es de atribuir a la presencia del medio de dispersión soluble  
en agua, por ejemplo alcohol de polivinilo, que provoca en medida  
70 más o menos grande una nueva dispersión del polímero secado. Otras  
dificultades que se manifiestan con películas de tales dispersiones  
son debidas a un insuficiente transparencia así como a una insu-  
ficiente capacidad para formar películas de las dispersiones, especial-  
mente a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Esto úl-  
timo es debido, en la mayoría de los casos, a que la compatibilidad  
75 del medio de dispersión con el polímero dispersado no es suficiente.



276973

80 Por este motivo, las pinturas hechas con estas dispersiones y aplicadas, por ejemplo, sobre madera pueden agrietarse después de algún tiempo. Tales fenómenos negativos, que en parte son de atribuir también a una insuficiente ductilidad y elasticidad de las películas, pueden evitarse hasta cierto punto como es sabido mediante adiciones de grandes proporciones de plastificantes exteriores. Sin embargo, tales adiciones son indeseables en muchos casos, porque dentro de cierto tiempo pueden modificar en sentido negativo la estructura del entero sistema de la película de revestimiento y respectivamente de pintura por la migración del plastificante a la capa de fondo o de cubrimiento.

85 Como, dentro de ciertos límites, es posible mejorar la capacidad de formación de películas de dispersiones de polímeros mediante la regulación de las partículas de polímero sobre un menor tamaño de partículas, según algunos procedimientos se le añaden con este objeto, al medio acuoso de reacción que contiene alcohol de polivinilo, materias solubles en agua y dotadas de actividad superficial, tales como se encuentran a disposición en forma de numerosos emulgadores corrientes del comercio. En la Patente Francesa 1.064.700 se describe cómo se puede reducir la sensibilidad al agua de pinturas hechas con dispersiones de acetato de polivinilo empleando en la fase acuosa, además de alcohol de polivinilo, por ejemplo productos de oxietilación de octilfenol como medios de dispersión.

100 También se conocen otros procedimientos que, además de alcohol de polivinilo, emplean en la fase acuosa emulgadores como medios de dispersión. Así, por ejemplo, según la Patente estadounidense 2.694.052, se emplean como emulgadores adicionales ésteres de ácidos grasos conteniendo grupos sulfónicos o grupos de ésteres de ácido sulfúrico. Según la Patente británica

105

276973



857.514, se emplea como medio de dispersión una combinación de alcohol de polivinilo con emulgadores solubles en agua, no iónicos del tipo del glicol de polipropileno oxietilado, y respectivamente alcohol de alquil-aril-polioxialquileno, y como tercer componente alcoholes dterciarios, por ejemplo dimetilhexin diol o dimetiloctindiol. Según la patente británica 767.729, se emplea como medio de dispersión en medio acuoso de reacción, en la obtención de dispersiones de copolímeros de estírol o acetato de vinilo con ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos alfa,beta sin saturar, una mezcla de, entre otros, alcohol de polivinilo, un producto de condensación de alcohol graso con glicol de etileno y, como tercer componente, un emulgador de aniones activos, por ejemplo la sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico del alcohol dodecílico o la sal sódica de un ácido alquil-aril-sulfónico. El procedimiento según la Patente alemana 1.046.314 para la obtención de finas dispersiones de un copolímero de acetato de vinilo y de ésteres de ácido maleico emplea, de manera similar, una combinación de emulgadores, constituida por alcohol de polivinilo, alcoholes grasos  $C_{14}-C_{18}$  parcialmente oxietilados y sulfonatos de alcoholes grasos  $C_{12}$  a  $C_{18}$ . Estos procedimientos, sin embargo, tienen el inconveniente de que la viscosidad de látex de las dispersiones es baja. Para muchas aplicaciones, especialmente como adhesivos, es por tanto necesaria una adición de medios de espesamiento, lo cual sin embargo vuelve a perjudicar la capacidad de formación de películas y la resistencia al agua de las películas mismas. Otro inconveniente de estas dispersiones, generalmente de partículas bastante finas, es su baja resistencia al frío, que en promedio llega sólo hasta  $-5^{\circ} C$ .

Constituye el objeto de la presente invención la obtención de dispersiones estables y resistentes al frío, relativamente en parti

276973



140 culas finas, de ésteres de polivinilo y respectivamente de copolí-  
meros de ésteres de vinilo provistas de una muy buena capacidad de  
formación de películas, de una resistencia al agua extraordinaria-  
mente elevada y de una buena flexibilidad y ductilidad de las peli-  
culas con ellas obtenidas, así como, dentro de amplios límites, de  
una viscosidad de látex regulable progresivamente desde una consis-  
tencia muy flúida hasta pastosa, empleando una combinación de emulga-  
dores constituida por alcohol de polivinilo y polímeros de injerto  
145 de ésteres vinílicos sobre hidrocarburos poli-1,2-epoxídicos y res-  
pectivamente sobre derivados de los mismos, como medios de disper-  
sión.

150 Como polímeros de injerto se emplean especialmente productos -  
preferiblemente solubles en agua - como los obtenidos según la Pa-  
tente alemana 1.077.430. Además, son también adecuados polímeros  
de injerto como los que se obtienen según la Patente (solicitud de  
patente alemana F 30 186 IVb/39c) y precisamente aquí también son  
adecuados, ante todo, productos solubles en agua.

155 Con especial ventaja pueden emplearse polímeros de injerto de  
los cuales cuando menos 20 partes en peso pueden ser disueltas en  
80 partes de agua a la temperatura de polimerización empleada en  
cada caso (corrientemente aprox. 60º - aprox. 90º C). Según la com-  
posición de los polímeros de injerto empleados según la invención,  
sus soluciones acuosas tienen distintos puntos de enturbiamiento,  
160 a los cuales, en una solución antes clara, se separan al ser calen-  
tada la misma, una vez alcanzada una determinada temperatura, par-  
tes pequeñas insolubles en fina distribución. Preferiblemente se  
emplean polímeros de injerto cuya solución acuosa al 1% no revela  
todavía, hasta aprox. 90º C, enturbiamiento alguno. Convenientemen-  
165 te, se añaden tales productos al medio acuoso de reacción antes  
de la polimerización, mientras que los de inferior solubilidad en

276973



agua o de un punto de enturbiamiento situado a temperaturas más bajas (por ejemplo 75º C) pueden ser empleados disueltos en el monómero y respectivamente en la mezcla de monómeros.

170 Dada la pluralidad de los polímeros de injerto para emplear según la invención, tales como pueden obtenerse por los procedimientos de la Patente alemana 1.077.430 y de la solicitud de Patente alemana F. 50 186 IVb/39c, no es posible una rigurosa enumeración esquemática, por ejemplo por el orden de su especial indicación. Sin embargo, los productos para distinguir en sus propiedades según la base de glicol de polialquileno y el éster y respectivamente la mezcla de ésteres de vinilo injertados, pueden ser experimentados fácilmente mediante ensayos previos en su particular adecuación como componentes de medio de dispersión, además de alcohol de polivinilo, para las distintas cargas de polimerización de dispersión.

180 Las cantidades de uno o varios polímeros de injerto para emplear según el procedimiento de la invención oscilan, en general, entre 1 y 20 partes en peso por 100 partes de monómero y respectivamente mezclas de monómeros empleados para la polimerización en dispersión. Preferiblemente, se emplean 5 - 10 partes. El polímero de injerto puede ser disuelto en la fase acuosa en su entera cantidad en caso de una suficiente solubilidad en agua y un punto de enturbiamiento suficientemente elevado. En tal caso, el polímero de injerto puede ser obtenido en el recipiente mismo de polimerización. En todo caso, se disuelve en agua a continuación en forma de masa de fusión todavía caliente y, previa adición de alcohol de polivinilo y regulación de la solución sobre el valor pH deseado, se obtiene el medio acuoso de reacción completo. Tal procedimiento está descrito en el Ejemplo 7 que viene a continuación. Sin embargo, es también posible emplear el polímero de injerto disuelto en el monómero. Ensayos realizados han revelado que esto es incluso ventajoso (véase para ello el Ejemplo 11 siguiente) en la polimerización en dispersión de varios monómeros y respectivamente mezclas de monómeros. En otros casos



- 8 -

276973

de polimerizaciones en dispersión, se obtienen resultados óptimos cuando se emplea el polímero de injerto en parte en el medio acuoso de reacción, y en parte disuelto en el monómero. Es conveniente de terminar mediante sencillos ensayos previos, además de la composición y cantidad óptimas del polímero de injerto, también su modo de adición a la mezcla de reacción más favorable.

205 Con investigaciones comparativas, se comprobó que empleando los polímeros de injerto como emulgadores únicos no se obtienen dispersiones que posean las mismas buenas propiedades que las del procedimiento según la invención, es decir obtenidas con empleo de una combinación de polímero de injerto y de alcohol de polivinilo. Esto está demostrado, entre otras cosas, por la comparación de los ejemplos 8 y 6.

Asimismo, con la adición ulterior de polímero de injerto a una dispersión de polímero acabada, obtenida con alcohol de polivinilo y respectivamente otros coloides protectores, incluso cuando tal adición se verifica con cantidades mayores de polímero de injerto y respectivamente a una temperatura elevada (de 75° a 80° C) y/o con adición de activadores corrientes de polimerización, no se obtienen dispersiones provistas de las mismas buenas propiedades que las dispersiones obtenidas según la invención. Este resultado puede verse, entre otras cosas, por la comparación de los ejemplos siguientes 1b y 1.

220 Si se sustituye un polímero de injerto destinado a ser empleado según la invención, además de alcohol de polivinilo, con glicol de polietileno puro del mismo peso molecular, no se produce tampoco efecto alguno en el sentido de una mejora de las propiedades de la dispersión y de las películas obtenidas con la misma, como muestra por ejemplo la contraposición de los Ejemplos siguientes 6 y 9.

230 Las propiedades del alcohol de polivinilo que hay que emplear además del polímero de injerto, como segundo componente principal de la combinación de medios de dispersión según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. Así, por ejemplo, puede emplearse tanto un alcohol de polivinilo como el que se obtiene por hidroliza

276973



ción completa de un éster de polivinilo, como también un éster de polivinilo hidrolizado sólo parcialmente, que contiene además grupos acilo hasta un 25% en peso aproximadamente, pero que tiene que ser soluble en agua, revelando su solución acuosa al 10% un punto de en  
235 turbiamiento de más de 90° C. Preferiblemente, se emplea acetato de polivinilo hidrolizado por completo o de manera correspondientemente parcial, con un valor K (según Fikentscher, Cellulosechemie, tomo 13, pág. 58 (1932)) de 20 a 100. Sin embargo, pueden también em  
240 plearse ventajosamente alcoholes de polivinilo modificados como los obtenidos por un procedimiento según las memorias de Patentes (solicitudes de patentes alemanas Fw 3436, Fw 2505 y respectivamente Fw 2505a). La cantidad del alcohol de polivinilo empleada además del polímero de injerto éster de vinilo-glicol de polialquileno oscila en  
entre 1 y 1.5 partes en peso, referidas a 100 partes de monómero y res  
245 pectivamente mezcla de monómeros, siendo preferiblemente de 2 a 5 partes.

Son adecuados monómeros, con los cuales pueden obtenerse las dispersiones según la invención, por ejemplo, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados que contienen de 2 a 18  
250 átomos de carbono, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butiratos de vinilo, valeriatos de vinilo, ésteres vinílicos de ácido caprónico, así como estearato de vinilo. También es adecudo el benzoato de vinilo. Estos ésteres pueden ser polimerizados aisladamente o en mezcla entre sí.

255 También es posible copolimerizar uno o varios de los ésteres mencionados juntamente con ésteres de ácidos carboxílicos sin saturar, por ejemplo ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido acrílico y respectivamente metacrílico, y alcoholes alifáti  
260 cos, preferiblemente alcoholes alifáticos monovalentes saturados con 1 - 8 átomos de carbono.

Estos copolímeros tienen que estar constituidos cuando menos en un 50% mol. por uno o varios ésteres vinílicos. Sin embargo, el proce



dimiento según la invención puede ser empleado con especial ventaja para la obtención de dispersiones mejoradas de homopolímeros de acetato de vinilo.

265 El monómero puede ser añadido a la mezcla de reacción en su entera cantidad de una sola vez, siendo por ejemplo emulsionado a temperatura normal o moderadamente elevada, mediante adición, con remoción, a la fase acuosa que contiene el medio de dispersión. Previa adición del catalizador de polimerización se mantiene la carga removiendo, a  
270 la temperatura de polimerización deseada, hasta que concluye la polimerización. Por otra parte, es también posible añadir a la fase acuosa una parte solamente de monómero, iniciando la polimerización mediante adición de catalizador y calentamiento de la mezcla, y añadir el resto del monómero en porciones o de manera continua. Otra forma de ejecución de la polimerización consiste en calentar el medio de reacción  
275 acuoso que contiene el medio de dispersión a la temperatura de reacción deseada, y añadir el monómero de manera continua previa adición del catalizador. Este modo de adición del monómero es preferido particularmente para la obtención de las dispersiones de homopolímeros de acetato de vinilo porque, con un procedimiento de trabajo relativamente  
280 sencillo, permite mantener la temperatura de reacción deseada mediante la correspondiente regulación de la velocidad de alimentación del monómero. En este caso, la temperatura de reacción es llevada desde aproximadamente 67° C iniciales hasta aproximadamente 88° - 90° C  
285 hacia el final de la polimerización. En la copolimerización de, por ejemplo, acetato de vinilo con los ésteres anteriormente mencionados de alcoholes y de ácidos carboxílicos sin saturar, es en muchos casos conveniente mantener la temperatura de reacción dentro de límites algo inferiores, por ejemplo entre 67 y 85° C.

290 Como catalizador de polimerización se emplean uno o varios compuestos que suministran radicales, por ejemplo compuestos de peróxido, solubles en agua, como por ejemplo agua oxigenada, persulfatos de amonio



295

300

305

nio o de metales alcalinos, como persulfato de potasio o de sodio o perboratos alcalinos. En general, la cantidad de catalizador es de un 0,05 hasta un 5%, y preferiblemente de 0,1 hasta 2%, referido al peso del monómero o monómeros. En muchos casos, es conveniente retener una pequeña parte del catalizador de polimerización y añadirla a la mezcla de reacción sólo una vez concluida la adición de monómeros, para eliminar por polimerización los últimos restos de monómeros. Además es a menudo ventajoso emplear, además de los catalizadores peroxidados, activadores reductores, por ejemplo una combinación de agua oxigenada y de sulfoxilato sódico de formaldehído, de agua oxigenada y de sales de hierro bivalente, por ejemplo sal de Mohr  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o de cobalto bivalente, como por ejemplo acetato de cobalto.

310

En general, la polimerización en dispersión según la invención es ejecutada con un valor pH de la fase acuosa que oscila entre 2,5 y 7, y preferiblemente de un valor pH de 3 a 6. Mediante la adición de distintos ácidos, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético y ácido sulfúrico, se hace bajar el valor pH inicial, de considerarse ello conveniente.

El tiempo de reacción oscila entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 6 horas y es, en general, de 2 a 3 horas.

315

El procedimiento según la invención permite obtener dispersiones homogéneas y estables de un contenido de sólidos de hasta el 65% aproximadamente, sin perjuicio de las muy buenas propiedades de las películas de dispersión indicadas en principio. La regulación sobre un contenido de materias sólidas deseado se verifica, para determinadas cantidades de monómeros y de medio de dispersión, mediante la elección de la correspondiente cantidad de agua en el medio de reacción. Sin embargo, es también posible hacer dispersiones de un contenido de materias sólidas inicialmente superior, por ejemplo del 60 o 65%, diluyéndolas a una concentración inferior deseada, por ejemplo

320



276973

del 50 o 55%, una vez concluida la polimerización.

325

Una ventaja especial del nuevo procedimiento consiste en que, con un determinado contenido de materias sólidas, por ejemplo del 50%, puede regularse a voluntad la viscosidad de látex de las dispersiones dentro de amplios límites y ello progresivamente, desde una consistencia muy líquida hasta una consistencia pastosa, sin alteración de las propiedades de dispersión y de las películas. Esto es posible, en primer lugar, modificando la cantidad del medio de dispersión, es decir de la combinación polímero de injerto-alcohol de polivinilo referida a la cantidad de monómero empleada, aumentando la viscosidad del látex al aumentar la cantidad del medio de dispersión empleado. Sin embargo, la viscosidad del látex para una determinada cantidad de medio de dispersión y una relación elegida de cantidad entre el polímero de injerto y el alcohol de polivinilo puede ser variada en medida especial, y dentro de límites aún más amplios, mediante el peso molecular del polímero de injerto empleado. Como ejemplo para las correspondientes relaciones numéricas que a ello se refieren remitimos a las Figs. 2 y 2a. La variación del peso molecular del polímero de injerto empleado es posible tanto mediante la elección de un correspondiente peso molecular de la base de glicol de polialquileno como también mediante la mezcla de polímeros de injerto de distinto peso molecular.

330

335

340

345

350

La viscosidad de látex, por fin, para cantidades iguales de los componentes de la reacción, puede además ser variada mediante el valor K del alcohol de polivinilo empleado, y la viscosidad (que de él depende) de su solución acuosa puede además ser variada obteniendo, con empleo de un alcohol de polivinilo de más bajos valores K, dispersiones más flúidas y, con valores crecientes de K, viscosidades de látex más elevadas. Las dispersiones son tixotrópicas y, por tanto, muy adecuadas para su aplicación a superficies, debido a su buena facilidad de aplicación con la brocha que de ello resulta.



355 Las dispersiones obtenidas según la invención poseen un tamaño  
de partículas que oscila entre aproximadamente  $0,2\mu$  a  $1,2\mu$  aproxima  
damente, con una proporción principal de  $0,3\mu$  aproximadamente, per  
teneciendo por tanto a la categoría de los látices de fina disper  
sión. Esta distribución de tamaños de partículas es independiente  
360 del peso molecular del polímero de injerto empleado y de la viscosi  
dad de látex de las dispersiones regulada con el mismo (Figs. 1 y 3).  
El contenido de las dispersiones de monómero residual es muy bajo  
y muy inferior al 1%. Las dispersiones son estables, de manera prác  
ticamente ilimitada, al almacenamiento y mecánicamente muy resisten  
tes, por ejemplo también a grandes fuerzas de corte, como por ejem  
365 plo las que se manifiestan con una rápida remoción o en las bombas.  
También pueden diluirse como se quiera, sin que se manifiesten fenó  
menos de sedimentación. Su resistencia al frío es de por lo menos  
370  $-18^{\circ}\text{C}$ , es decir que ni la homogeneidad de las dispersiones mismas  
ni las propiedades de las películas hechas con ellas sufren a conse  
cuencia de un reiterado enfriamiento a  $-18^{\circ}\text{C}$  y un subsiguiente nue  
vo calentamiento a temperatura ordinaria. Esto es particularmente  
digno de nota porque las dispersiones finas o mixtas revelan en ge  
375 neral una resistencia al frío considerablemente inferior, por ejem  
plo de  $0$  a  $-5^{\circ}$ .

Otra ventaja de las dispersiones obtenidas según la invención  
consiste en que se secan al aire todavía a temperaturas relativamen  
te bajas, por ejemplo de  $+3^{\circ}\text{C}$ , formando una película clara y homo  
380 génea, lo que, con las dispersiones de polímeros hasta aquí conoci  
dos, no podía conseguirse más que con la adición de grandes cantida  
des de plastificantes o el empleo simultáneo de comonómeros inter  
namente plastificantes.

Las películas tienen una superficie lisa y muy brillante, son  
385 flexibles y tenaces e, incluso en el caso de un homopolímero de ace  
tato de vinilo, es decir sin comonómero plastificante añadido por



- 14 -

276973

390

395

400

405

410

415

polimerización, y sin adición de un plastificante exterior, poseen ya una ductilidad de un promedio del 210% y una resistencia a la rotura de aproximadamente 170 - 190 kg/cm<sup>2</sup>. Por lo tanto, poseen propiedades mecánicas que permiten su empleo técnico en muchos campos de aplicación, incluso sin adición de plastificantes exteriores. A título de comparación, se dirá que las películas de dispersiones obtenidas sin polímero de injerto y con alcohol de polivinilo como único medio de dispersión, son frágiles y no dúctiles. Aun cuando la polimerización según la invención sea ejecutada con empleo de un medio de dispersión constituido por componentes solubles en agua, las películas obtenidas con dichas dispersiones revelan una resistencia al agua extraordinariamente elevada, lo que no deja de ser sorprendente. Es además muy ventajoso el que la resistencia al agua que se revela por una completa resistencia a una nueva emulgación de las películas al ser frota das bajo el agua, así como por una absorción mínima de agua, en un promedio del 15% aproximadamente, al ser almacenados varios días en agua, así como por el comportamiento hidrófugo de la superficie, se manifiesta ya después de un tiempo de secado relativamente corto. In cluso un tratamiento en una corriente de vapor de agua, que conduce a un ablandamiento de la película termoplástica de polímero, no provo ca fenómeno alguno de nueva emulgación en la película, que queda per fectamente homogénea e intacta. En contraposición a ello, las pelícu las hechas con dispersiones obtenidas solamente con alcohol de polivi nilo como medio de dispersión resultan destruidas después de una cor ta exposición a dicha acción.

La resistencia al agua de la película puede ser aumentada toda vía más en el sentido de una resistencia inicial al agua particular mente elevada añadiéndole a la dispersión cantidades relativamente pe queñas, por ejemplo de un 10 - 15% referido al polímero, de un plasti ficante, como por ejemplo ftalato de dibutilo. Películas obtenidas con tales dispersiones y de un espesor de aproximadamente 30 a 50  $\mu$

276973



inmediatamente después del secado (unos 10 minutos de tiempo de secado a temperatura ambiente), al ser puestas en contacto a continuación con agua durante un tiempo determinado, no revelan ya enturbiamiento alguno y quedan claras como el cristal, mientras que las películas obtenidas con las dispersiones de polímeros corrientes del comercio, y especialmente las dispersiones de homopolímero de acetato de vinilo, adquieren inmediatamente un velo blanco, revelando por tanto la "formación de manchas de agua", técnicamente indeseada. También puede obtenerse una resistencia inicial al agua de la película muy elevada añadiéndoles a las dispersiones obtenidas según la invención pequeñas cantidades (por ejemplo del 5 a 10%, referido al polímero) de medios auxiliares "temporáneos" volátiles para la formación de película, como por ejemplo glicol de hexileno, ésteres de ácido glicólico y similares.

La adición de la pequeña cantidad de plastificante provoca además un aumento de la ductilidad del 210% aproximadamente sin plastificante a cerca del 1000%. Si se eleva al 25% la adición de plastificante, lo que equivale a una cantidad frecuentemente empleada en la técnica, la ductilidad aumenta hasta más del 5000%. En comparación con esto, esta cantidad de plastificante, en una dispersión análoga obtenida con alcohol de polivinilo como único medio de dispersión equivale a un aumento de la ductilidad de la película de sólo el 1100% aproximadamente.

Las dispersiones obtenidas según la invención son ilimitadamente compatibles, con y sin adición de plastificantes, con los pigmentos corrientes. Las pinturas obtenidas con tales dispersiones pigmentadas son extraordinariamente resistentes al agua y al frotamiento en húmedo, no revelando prácticamente formación alguna de manchas de agua.

Los ejemplos siguientes indican algunas posibilidades de ejecución del procedimiento de polimerización según la invención y permiten conocer sus ventajas en cargas en blanco y respectivamente de comparación que también se describen.

276973



Ejemplo 1

En un recipiente de reacción de una capacidad de 10 litros, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y recipiente de alimentación del monómero, se prepara como medio acuoso de reacción una solución de

450

95 g de alcohol de polivinilo con un contenido de acetilo de 1,5% y de una viscosidad de 18 a 25 cP en solución acuosa al 5%;

455

292 g de polímero de injerto soluble en agua acetato de vinilglicol de polietileno, con un contenido de acetato de vinilo del 21% en peso y de un peso molecular de la base de glicol de polietileno de aproximadamente 4000. La viscosidad de la solución acuosa al 10% de este producto es de 4 cP a 20° C, el punto de enturbiamiento de la solución acuosa al 1% se encuentra aproximadamente a 95° C. Una solución al 1% tiene a 20° una tensión superficial de aprox. 42 din/cm,

460

en 3055 g de agua, desalada.

465

Esta solución es regulada con una solución de carbonato de sodio al 10% sobre un valor pH de 6 y luego, con ácido fórmico, sobre un valor pH de 3.

Después de calentar la solución a 80° C, se añaden 14,5 g de agua oxigenada al 35% como activador, empezándose después inmediatamente la adición de monómero.

470

2636 g de acetato de vinilo son alimentados de manera continua en el transcurso de aprox. 180 minutos, con velocidad uniforme y a una temperatura de reacción de aprox. 80° C.

475

Una vez concluida la adición del monómero, se le añaden a la mezcla de reacción, para completar la transformación, otros 1,4 g de agua oxigenada al 35%. El reflujo del monómero cesa aprox. de 5 a 10 minutos después y la temperatura de la mezcla de reacción sube por sí sola a una temperatura de 85-88° C. Se mantiene otros 30



minutos aproximadamente sobre una temperatura de aprox. 20°C y luego se enfría.

480 La dispersión obtenida tiene un contenido de materia sólida de  
aprox. el 50%, es homogénea, libre de partículas gruesas y perfecta  
mente aplicable con brocha. Su viscosidad de látex, es con un conte  
485 nido de materia sólida del 50%, de aproximadamente 17,5 poise. La  
viscosidad de látex fué determinada, lo mismo que en los otros Ejem  
plos, a 20°C y con el viscosímetro de precisión Höppler. El tamaño  
de las partículas oscila entre 0,2 $\mu$  y aprox. 1,2 $\mu$  con la parte  
principal de 0,3 $\mu$  (véase para ello también la Fig. 1). El conteni  
do de monómero residual es de 0,3 hasta 0,5%. Un reiterado enfria  
490 miento a -18°C y un nuevo calentamiento no perjudican la homogenei  
dad de la dispersión. Asimismo, la dispersión es estable al almace  
namiento y no se altera incluso en caso de un almacenamiento de  
días a 70°C:

Capas de la dispersión forman todavía a +3°C películas homogé  
neas claras como el cristal y de brillo muy intenso. Las películas  
495 son resistentes a una nueva emulgación, es decir que al ser frota  
das en agua quedan intactas y no se produce enturbiamiento alguno.  
Su absorción de agua es aproximadamente de un 15%. Las películas  
son flexibles incluso sin adición de plastificantes. El alargamien  
to de rotura es del 210%, con una resistencia a la rotura de 170  
500 kg/cm<sup>2</sup>. Mediante la adición de por ejemplo un 15% - referido al po  
límero sólido - de ftalato de dibutilo a la dispersión como plasti  
ficante, el alargamiento de rotura aumenta hasta un promedio del  
1100%. La resistencia al agua resulta entonces aumentada ulterior  
mente. Unas películas de aproximadamente 30 $\mu$  de espesor hechas con  
505 esta dispersión plastificada no revelan por ejemplo, después de un  
tiempo de secado al aire de 10 minutos solamente, al ser rociadas  
con agua, enturbiamiento blanco alguno.

Una adición del 25% de ftalato de dibutilo aumenta el alarga  
miento de rotura hasta más del 5000%. Es particularmente valioso el

18  
276973



510 hecho de que la proporción del alargamiento reversible, por tanto elástico, de las películas es superior al de las películas de productos hasta aquí conocidos. La elevada resistencia al frío de la dispersión no es empeorada por la adición del plastificante.

515 La dispersión, con y sin adición de plastificantes, puede ser mezclada en una proporción cualquiera con pigmentos, sin que se produzcan coagulaciones. Tales dispersiones altamente pigmentadas revelaron una estabilidad al almacenamiento de por lo menos 9 meses.

520 La resistencia a una nueva emulgación de las películas de dispersión no pigmentadas repercute también en las películas de pintura pigmentadas en forma de una muy buena resistencia al rozamiento en estado húmedo. Asimismo, la ausencia de todo velo blanco al lavarse con agua las películas libres de pigmentos es de gran valor técnico para la resistencia al agua de películas de dispersión pigmentadas, por cuanto aquí, en la técnica práctica de la pintura, no se manifiesta la "formación de manchas de agua" tan indeseada.

530 Es posible, reduciendo la cantidad de agua de la carga, elevar hasta aprox. el 65% el contenido de materias sólidas de la dispersión, sin que se manifiesten alteraciones en la calidad de la dispersión, y respectivamente de las películas obtenidas con ella, como no sea la elevación de la viscosidad de látex hasta una consistencia pastosa.

Ejemplo 1 a.

535 Esta carga se distingue de la del Ejemplo 1 sólo en que se polimeriza en ausencia del polímero de injerto. La cantidad del polímero de injerto empleada en el Ejemplo 1 es sustituida aquí, para la obtención del mismo contenido de materias sólidas de la dispersión, con una cantidad igual de acetato de vinilo, que se alimenta juntamente con la cantidad de monómero indicada en el Ejemplo 1. Por lo demás, las condiciones de carga y de reacción son las mismas que se han descrito en el Ejemplo 1.

540 Se obtiene una dispersión homogénea con un contenido de materias

276973



sólidas del 50%, de una viscosidad de látex de aprox. 5 poises y de un contenido de monómero residual del 0,5%. El tamaño de las partículas oscila, distribuido ampliamente, entre aprox. 1  $\mu$  y aprox. 5  $\mu$  (con una proporción del 20% de más de 5  $\mu$ ), teniendo una proporción principal de 3,3  $\mu$  (véase para ello también la Fig. 1). Al secar al aire a menos de 15° C, la dispersión no forma ya películas claras, sino sólo capas blancas gredosas. Las películas hechas a más de 15° C son transparentes de manera opalina y no tienen sino un brillo mate. No son resistentes a una nueva emulgación y, al ser mojadas, se ponen en seguida blancas. La película tiene una resistencia a la rotura de 104 kg/cm<sup>2</sup>, pero no tiene capacidad alguna de alargamiento. La película es dura y frágil y se rompe ya al ser sometida a una sollicitación mínima de flexión. Después de plastificarse la dispersión con un 25% de ftalato de dibutilo (calculado con referencia al polímero sólido) la película tiene un alargamiento de rotura de un promedio de 1080%, mientras que el alargamiento de rotura de una película de la dispersión obtenida según el Ejemplo 1, con el mismo contenido de plastificante, es de más de 5000%.

Ejemplo 1 b

Se procede como en el Ejemplo 1 a, pero se emplea sólo la cantidad de acetato de vinilo indicada en el Ejemplo 1. Una vez concluida la polimerización, se añade removiendo el polímero de injerto descrito en el Ejemplo 1, en la cantidad allí indicada, en forma de solución acuosa al 50% caliente, de aprox. 75° C, a la dispersión aun caliente, de aprox. 80° C.

En un ensayo paralelo, se le añadieron mezclando a la dispersión, cada 100 partes en peso, antes de la adición del polímero de injerto, 0,26 partes en peso de agua oxigenada al 35%, manteniéndose después otras 2 horas a una temperatura de 75° C la dispersión mezclada con la solución de polímero de injerto.

Las dispersiones así modificadas proporcionaron películas que no



200-

276973

se distinguían en sus propiedades de aquellas obtenidas con la dispersión obtenida según el Ejemplo 1 a.

570 La comparación de los Ejemplos 1 y 1 a revela la notable mejora de las propiedades de películas de dispersiones obtenidas por polimerización en presencia de un polímero de injerto acetato de vinilo-glicol de polietileno. Como muestra el Ejemplo 1 b, este efecto no se consigue mediante la ulterior adición del polímero de injerto soluble en agua a una dispersión acabada, incluso en presencia de activador recién añadido.

580 En los Ejemplos siguientes 2, 3, 4, 5, y 6, se polimeriza en presencia de polímero de injerto y se procede, en lo referente a las cantidades de carga y a las condiciones de reacción como se describe en el Ejemplo 1. Sin embargo, se emplearon polímeros de injerto de más elevado peso molecular de la base de glicol de polietileno que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 2

585 En lugar del polímero de injerto empleado en el Ejemplo 1, se emplea ahora un polímero de injerto cuya base de glicol de polietileno tiene un peso molecular de 6100. El contenido del polímero de injerto de acetato de vinilo combinado es del 21,2% en peso, la viscosidad de la solución acuosa al 10% a 20° C es de 5,7 cP.

590 Se obtiene una dispersión lisa y homogénea de una viscosidad de látex de 23 poise, que en sus otras propiedades, también en lo que se refiere a las películas hechas con ella, corresponde a la dispersión obtenida según el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

595 En lugar del polímero de injerto empleado en el Ejemplo 1, se emplea ahora un polímero de injerto cuya base de glicol de polietileno tiene un peso molecular de 8200. El polímero de injerto contiene un 19,5% en peso de acetato de vinilo y la viscosidad de su solución acuosa al 10% es, a 20° C, de 7,45 cP. Se obtiene una disper



276973

600 sión estable y lisa que posee una viscosidad de látex de 100 poise. Las propiedades restantes de la dispersión y de las películas con ella obtenidas corresponden a las de los productos obtenidos según los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

605 En lugar del polímero de injerto empleado en el Ejemplo 1, se emplea ahora un producto con un 19% en peso de acetato de vinilo combinado y un peso molecular de la base de glicol de polietileno de 9250. La viscosidad de la solución acuosa al 10% del polímero de injerto es, a 20 $\pm$  C, de 8,56 cP.

610 La dispersión homogénea obtenida tiene una viscosidad de látex de 240 poise, mientras que las restantes propiedades y la calidad de la película de dispersión secada al aire son las mismas que se han descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

615 Apartándose del Ejemplo 1, se emplea ahora un polímero de injerto de acetato de vinilo que contiene un 18,6% en peso de acetato de vinilo combinado sobre un glicol de polietileno de un peso molecular de 10300. La solución acuosa al 10% del polímero de injerto tiene, a 20 $\pm$  C, una viscosidad de 9,96 cP.

620 Se obtiene una dispersión con una viscosidad de látex de 600 poise, cuyas restantes propiedades, incluidas las de la película obtenida con la dispersión, son idénticas a las descritas en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6

625 Apartándose del Ejemplo 1, se emplea ahora un polímero de injerto que contiene un 17% en peso de acetato de vinilo combinado, de acetato de vinilo sobre un glicol de polietileno de un peso molecular de 25000. La viscosidad de la solución acuosa al 10% del polímero de injerto es, a 20 $\pm$  C, de 48 cP.

La dispersión obtenida es completamente homogénea, pero tiene consistencia pastosa, de modo que la viscosidad de látex no puede me



22- 276973

630 dirse ya en el aparato de Höppler. En sus propiedades restantes, la dispersión equivale a la descrita en el Ejemplo 1.

635 Asimismo, una película secada al aire, obtenida con la dispersión, con un 209% de alargamiento de rotura y  $188 \text{ kg/cm}^2$  de resistencia a la rotura, posee prácticamente las mismas propiedades mecánicas que una película obtenida con la dispersión del Ejemplo 1. La película es también resistente a una nueva emulgación y revela la misma pequeña absorción de agua del 15% aproximadamente.

640 La determinación de la distribución de los tamaños de partículas produjo prácticamente la misma imagen que la dispersión obtenida según el Ejemplo 1. Los resultados de la medición están representados en la Fig. 3. Estos resultados muestran que tanto el tamaño de partículas como también las otras propiedades básicas de la dispersión, excepto la viscosidad de látex, así como las buenas propiedades comprobadas de las películas obtenidas con las dispersiones, son independientes del peso molecular del polímero de injerto empleado. El tamaño constante de partículas se explica con la actividad superficial uniforme (independiente del peso molecular) de 41 - 44 din/cm (determinada en soluciones acuosas al 1%), del polímero de injerto, empleado siempre en cantidades iguales (ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

650 Es de extraordinario valor técnico el que además, como muestran los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 y 6, la viscosidad de látex de las dispersiones obtenidas según la invención puede ser regulada progresivamente, dentro de amplios límites, mediante la elección del peso molecular del polímero de injerto empleado. De la misma manera que el peso molecular de la base de glicol de polietileno del polímero de injerto, también la viscosidad de soluciones acuosas del polímero de injerto de igual concentración puede ser relacionada con la viscosidad de látex de las dispersiones, ya que la viscosidad de las soluciones acuosas es una función del peso molecular.

655 Las Figs. 2 y 2a indican en cifras la relación entre la viscosi



660 dad de la solución acuosa y respectivamente el peso molecular de la base de glicol de polietileno del polímero de injerto, por una parte, y la viscosidad de látex de las dispersiones, por otra.

#### Ejemplo 7

665 La carga y la ejecución del ensayo corresponden a las del Ejemplo 1, con la sola diferencia de que el polímero de injerto es obtenido en el mismo recipiente de reacción en el que se efectúa en seguida la polimerización en dispersión.

670 Se ejecuta la reacción en un recipiente cilíndrico de acero afinado de una capacidad de 10 litros, provisto de un agitador que llega hasta cerca del fondo, de termómetro, de refrigerador de reflujo y de recipiente de alimentación del monómero.

#### 1) Obtención del polímero de injerto

230 g de glicol de polietileno, de un peso molecular de 4000 son fundidos en el recipiente a 80° C,  
675 62 g de acetato de vinilo, que contienen disueltos 0,62 g de peróxido de benzoilo, son añadidos a gotas en el transcurso de aprox. 1 hora manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción a 80° C.

680 La polimerización de injerto de acetato de vinilo sobre el glicol de polietileno se desarrolla sin dificultad, de modo que hay apenas reflujo. Para la transformación de restos del monómero, se calienta ulteriormente durante 1 1/2 horas a 90° C.

685 Se obtienen 292 g de polímero de injerto con un 21% en peso de acetato de vinilo combinado, siendo del 0,2% el contenido de monómero residual sin combinar del polímero de injerto.

El polímero de injerto posee las propiedades ya indicadas en el Ejemplo 1.

#### 2) Obtención del medio acuoso de reacción

690 Se añaden removiendo a la masa de fusión todavía caliente del polímero de injerto 980 g de agua desalada, en la cual el producto se disuelve rápidamente. A continuación se añade una solución de 95



g de alcohol de polivinilo del tipo descrito en el Ejemplo 1 en 2073 g de agua desalada. Después de regular la mezcla de soluciones, con un 10% de solución de carbonato de sodio, sobre un valor pH de 6 y luego, con ácido fórmico, sobre un valor pH de 3, se calienta a 80º C y se añaden, como activador, 14,5 g de agua oxigenada al 35%.

El modo de adición de 2636 g de acetato de vinilo así como las otras condiciones de reacción corresponden a la técnica indicada en el Ejemplo 1.

Se obtiene una dispersión de las propiedades descritas en el Ejemplo 1.

Ejemplo 8

Esta carga, así como la del ulterior Ejemplo 8a, fué realizada con polímero de injerto acetato de vinilo-glicol de polietileno como único emulgador y respectivamente coloide protector. La comparación con los resultados de una carga según el Ejemplo 6, según el cual se polimerizó en presencia de las mismas cantidades del mismo polímero de injerto, pero con empleo adicional de alcohol de polivinilo (3,6 partes cada 100 partes de monómero, y respectivamente 2,75% de concentración en la fase acuosa), indica las ventajas en lo referente a la calidad de la dispersión y de las películas fabricadas con ella cuando se emplea una combinación de polímero de injerto y alcohol de polivinilo, en comparación con el empleo del sólo polímero de injerto.

En un aparato como el descrito en el Ejemplo 1, se carga como medio de reacción la siguiente solución.

2988 g de agua desalada, regulada con ácido fórmico sobre un valor pH de 3,

293 g de polímero de injerto soluble en agua, como se describe en el Ejemplo 6.

Después de calentar la solución a 80º C, se añaden 7 g de persulfato de potasio, después de lo cual se empieza inmediatamente con la adición de monómero.



276973

Se añaden uniformemente

2635 g de acetato de vinilo en el transcurso de aprox. 100 mi

725

nutos. La temperatura de la mezcla de reacción es de 80-82° C. Aproximadamente 10 minutos después de concluir la adición de monómero, cesa el reflujó y la temperatura alcanza una punta de 86-88° C. Después del enfriamiento, se obtiene una dispersión de las propiedades siguientes:

730

Contenido de materias sólidas 48%, contenido de monómero residual inferior al 1%, relativamente homogénea y aplicable con brocha, pero con una considerable proporción de partículas gruesas. La viscosidad de látex de 8,5 poise, es relativamente baja.

735

Las películas de esta dispersión secadas al aire son arenosas, contienen numerosos gránulos y no tienen más que un brillo mate. Son perceptiblemente reemulsionables.

740

En contraposición a las películas obtenidas según el Ejemplo 6, las películas son además frágiles y no tienen más que el alargamiento mínimo de rotura del 3% aproximadamente. En comparación al Ejemplo 6, la resistencia de rotura, de 80 kg/cm<sup>2</sup>, no es además sino el 42% de la obtenida en dicho Ejemplo.

#### Ejemplo 8a

745

Como el Ejemplo 8, pero con la doble cantidad (586 g) del mismo polímero de injerto. La cantidad de acetato de vinilo fué reducida a 2350 g, para obtener una dispersión de contenido uniforme de materias sólidas. La conducción de la reacción corresponde a la del Ejemplo 8.

750

La dispersión obtenida muestra las siguientes propiedades:

Contenido de materias sólidas 48,3%, contenido de monómero residual inferior al 1%, consistencia pastosa y relativamente homogénea, viscosidad de látex, que no puede ya ser medida con el aparato de Höppler.

Las películas secadas de la dispersión en cuestión son, como



751 las obtenidas según el Ejemplo 8, fuertemente arenosas y contienen  
numerosos gránulos. Asimismo, no tienen más que un brillo mate. Las  
películas son también frágiles y no poseen ya ductilidad alguna sus  
ceptible de medición. Por su resistencia a la rotura, de aprox. 94  
kg/cm<sup>2</sup>, no se distinguen prácticamente, tampoco en este sentido, de  
760 las obtenidas según el Ejemplo 8, sobre todo teniendo en cuenta que  
la reemulsabilidad no se encuentra apenas reducida.

765 Queda con ello demostrado que tampoco un considerable aumento  
de la cantidad del polímero de injerto produce mejora alguna de las  
propiedades de la dispersión cuando el polímero de injerto es emplea  
do como único emulgador.

770 Las películas de las dispersiones obtenidas según los Ejemplos  
8 y 8a se ponen inmediatamente blancas al ser mojadas y al propio  
tiempo se ablandan mucho, mientras que las películas de las disper  
siones obtenidas según los Ejemplos 6 y 1 se ponen sólo opalinas ba  
jo el agua quedando intactas incluso de ser frotadas fuertemente.

Ejemplo 9

775 Las cantidades de la carga así como la conducción de la reacción  
son las mismas que se describen en el Ejemplo 6, aunque con la excep  
ción de que, en lugar del polímero de injerto acetato de vinilo/gli  
col de polietileno (peso molecular 25 000) que allí se emplea, se  
emplee glicol de polietileno puro, de peso molecular 25 000.

780 Se obtiene una dispersión del 50% de contenido de materias sólidas,  
de un contenido de monómero residual del 0,5% y de la viscosi  
dad de látex, relativamente baja, de 19 poise. En contraposición a  
la dispersión del Ejemplo 6, la dispersión no posee ya la elevada  
estabilidad al frío de hasta -18° C, sino tan sólo de hasta aprox.  
-5° C.

785 Las películas obtenidas por secado al aire de la dispersión  
son muy arenosas, transparentes sólo con turbieza y contienen nume  
rosos gránulos. El brillo es mate. La película, al ser mojada, se



ablanda fuertemente y la reemulgabilidad es perceptible.

La película no tiene alargamiento alguno y es frágil. Su resistencia a la rotura es de  $59 \text{ kg/cm}^2$  y alcanza, por tanto, solamente el 31,5% de la resistencia de una película obtenida según el Ejemplo 6.

790

La comparación de los Ejemplos 6 y 9 muestra que con glicol de polietileno como emulgador, además de alcohol de polivinilo, no se obtienen las propiedades mejoradas de la dispersión, y de las películas con ella obtenidas, como con la polimerización de dispersión en presencia de un polímero de injerto soluble en agua de acetato de vinilo-glicol de polietileno y alcohol de polivinilo.

795

Ejemplo 10

Obtención de una dispersión de un copolímero constituido por 77 partes de acetato de vinilo y 23 partes de maleato de dibutilo.

800

En un matraz de una capacidad de 2 litros, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y recipiente de alimentación, se prepara, como medio acuoso de reacción, la siguiente solución:

395 g de agua, desalada,

805

17,5 g de alcohol de polivinilo con un 10% en peso aproximadamente de grupos acetilo y de una viscosidad de la solución acuosa al 4% de aprox. 8 cP a 20° C,

3,0 g de alcohol de polivinilo con un 10% en peso aproximadamente de grupos acetilo y de una viscosidad de la solución al 4% de aprox. 16 cP a 20° C.

810

0,5 g de sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico de alcohol dodecílico,

0,45 g de bicarbonato sódico,

50,0 g de polímero de injerto soluble en agua acetato de vinilo-glicol de polietileno, con un contenido del 14,3% en peso de acetato de vinilo y de un peso molecular de

815

28 - 276973



820

la base de glicol de polietileno de aprox. 25 000. La viscosidad de la solución acuosa al 10% de este producto es de 40,5 cP, el punto de enturbiamiento de la solución acuosa al 1% se encuentra aprox. a 94º C. Una solución al 1% tiene, a 20º C, una tensión superficial de 43,8 din/cm.

825

En esta solución se introduce, emulsionándola por remoción a temperatura ambiente, la mezcla de monómeros, constituida por 346,5 g de acetato de vinilo y 103,5 g de maleato de dibutilo, en el transcurso de aprox. 30 minutos.

830

Se calienta la mezcla a 67º C y se adiciona con una solución de 0,75 g de persulfato de potasio en 20 cm<sup>3</sup> de agua. La temperatura de la emulsión sube, por el calor de reacción de la polimerización que ahora empieza, a 72º C aproximadamente y queda a este nivel durante 3 horas y 20 minutos. En el transcurso de los 60 minutos siguientes, la temperatura sube, a consecuencia de un empobrecimiento en monómero y de la disminución de enfriamiento debida al mismo, con un reflujo suficientemente intensivo y alcanza por fin una punta de 84,5º C. Se mantiene durante otros 30 minutos aproximadamente a esta temperatura para hacer reaccionar restos de monómeros, después de lo cual se enfría a temperatura ambiente.

835

840

Se obtiene una dispersión homogénea de consistencia pastosa, de un contenido de materias sólidas del 55,5% y de un contenido de monómeros residuales inferior al 1%. La dispersión es tixotrópica y aplicable perfectamente con brocha. Su homogeneidad no resulta afectada por un reiterado enfriamiento a -18º C y un sucesivo nuevo calentamiento. La película de dispersión secada al aire es homogénea, clara como el cristal y posee un intenso brillo. Es resistente a la reemulgación. La ductilidad es del 400%.

845



Ejemplo 10a

276973

850

Se trabaja como se describe en el Ejemplo 10, pero omitiendo el polímero de injerto. La cantidad de este último es sustituida aumentando en 50 g la cantidad de la mezcla de monómeros acetato de vinilo-maleato de dibutilo (77 : 23).

855

Se obtiene una dispersión altamente viscosa reopéctica y muy mal aplicable con brocha. Su estabilidad al frío es considerablemente inferior a la del Ejemplo 10, siendo de -5º solamente. La película obtenida mediante secado al aire ambiente de la dispersión es homogénea, aunque algo turbia, y posee solamente un brillo apagado. Contrariamente a la película obtenida según el Ejemplo 10, no es resistente a la reemulgación. Su ductilidad es del 245%, y por tanto de un 60% solamente de la película de la dispersión del Ejemplo 10.

860

La comparación de los Ejemplos 10 y 10a revela la mejora de una serie de propiedades de la dispersión debida a la polimerización en presencia de polímero de injerto acetato de vinilo-glicol de polietileno y alcohol de polivinilo, incluso en el caso de una dispersión de copolímero.

865

Ejemplo 11

Obtención de una dispersión de copolímero constituida por 70 partes de acetato de vinilo y 30 partes de acrilato de butilo.

En un aparato como el descrito en el Ejemplo 10, se prepara como medio de reacción la solución siguiente:

870

521 g de agua, desalada

30 g de alcohol de polivinilo con aprox. 12% en peso de grupos acetilo y de un valor K (véase Fikentscher, Cellulosechemie, tomo 13, pág. 58 (1932)) de 45-48,

12 g de nonilfenol, condensado con 10-12 mol de óxido de etileno,

875

2,5 g de acetato de sodio, anhidro.

30 - 276973



880 Se calienta la solución a 72° C y se adiciona con 2,5 g de per  
sulfato de amonio, disueltos en 30 cm<sup>3</sup> de agua. Inmediatamente des  
pués, empieza la alimentación de la mezcla de monómeros constituida  
885 por 372 g de acetato de vinilo y 160 g de butiléster de ácido acrí  
lico, en la cual están disueltos 28 g de polímero de injerto acetato  
de vinilo-glicol de polietileno, de la composición y propiedades  
descritas en el Ejemplo 10. La adición del monómero tuvo lugar de  
manera continua a velocidad uniforme y concluyó en un plazo de 52  
890 minutos. Durante este tiempo, la temperatura de la reacción subió a  
79° C aprox. y alcanzó, una vez concluida la alimentación de monóme  
ro y cesado el reflujo, una punta de 87° C. Después de mantenerse  
otra media hora a 85° C aproximadamente, se enfría la dispersión aca  
bada a temperatura ambiente.

890 La dispersión es homogénea, de consistencia pastosa, con un con  
tenido de materias sólidas de 52,5% y no contiene ya más que un 0,7%  
de monómero residual. Es estable a -18° C. Las películas obtenidas  
con la dispersión por secado al aire son resistentes a la reemulga  
ción y poseen una ductilidad del 600%.

895 Si, en lugar del polímero de injerto de elevado peso molecular  
aquí empleado, se emplea un polímero de injerto de bajo peso molecu  
lar, por ejemplo un producto como el del Ejemplo 1, se obtiene una  
dispersión flúida de baja viscosidad de látex, pero por lo demás de  
propiedades igualmente buenas.

900 Ejemplo 11a

Se trabaja como en el Ejemplo 11, pero sin empleo del polímero  
de injerto. Los 28 g de polímero de injerto empleados en el Ejemplo  
11 son sustituidos por una cantidad igual de una mezcla de 70 partes  
de acetato de vinilo y 30 partes de butiléster de ácido acrílico.

905 Se obtiene una dispersión homogénea con un 52% aproximadamente  
de contenido de materias sólidas, que tiene una viscosidad de látex

276973



de 9 poise. En contraposición a la dispersión obtenida según el Ejemplo 11, su estabilidad al frío, de -52 C solamente, es considerablemente inferior. La película sacada es fácilmente reemulgable. Su ductilidad es del 490%.

Como indica la comparación de los ejemplos 11 y 11a, la polimerización en presencia de polímero de injerto acetato de vinilo-glicol de polietileno y alcohol de polivinilo como coloide protector resulta extraordinariamente favorable, también en el caso de esta dispersión de copolímero, para la mejora de las propiedades de la dispersión y de la película, como estabilidad al frío y resistencia a la reemulgación.

#### Ejemplo 12

En un recipiente de reacción esmaltado, de una capacidad de 10 litros, provisto de un agitador de ancla (65 r.p.m.), refrigerador de reflujo, termómetro y bomba dosificadora de monómero, se prepara como medio acuoso de reacción la siguiente solución:

2972 g de agua desalada,

114 g de alcohol de polivinilo con un contenido residual de acetilo de un 0,3 a un 0,8% en peso, parcialmente acetalizado con butiraldehído y que contiene, combinado químicamente, un 10% en peso aproximadamente de butialdehído.

El valor K de este alcohol de polivinilo modificado (véase Fikentscher, Cellulosechemie, tomo 13, pág. 58 (1932)) es de aprox. 50 unidades. La solución acuosa al 10% tiene una viscosidad de aprox. 300 cP, la solución al 5% una viscosidad de aprox. 25 cP. La tensión superficial de la solución acuosa al 1% es de 47 a 50 din/cm a 202 C.

350 g de polímero de injerto acetato de vinilo-glicol de polietileno, con un contenido de 19,8% en peso de acetato de vinilo-glicol de polietileno, con un contenido de 19,8% en peso de acetato de vinilo y un peso molecular de la base de glicol de polietileno de aprox. 8200. La viscosidad de la solución acuosa al 10% de este producto es a



- 32 - 276973

940 20º C de aprox. 7,5 cP y la tensión superficial de la solución acuosa al 1% de 42 din/cm. Un débil enturbiamiento de la solución acuosa al 1% se manifiesta sólo por encima de los 95º C.

945 Se regula la solución, con pequeñas cantidades de ácido mineral, sobre un valor pH de 4.

A continuación, se calienta, a 80º C y se añade como activador: 15 g de agua oxigenada al 35%, después de lo cual se empieza inmediatamente la adición del monómero.

950 3162 g de acetato de vinilo son bombeados con uniformidad en el transcurso de aprox. 190 minutos.

La temperatura de la mezcla de reacción baja, en el transcurso de los 45 a 50 primeros minutos, a 72º C aproximadamente. En este momento se añaden entonces otros 1,7 g de agua oxigenada al 35%.

955 La temperatura de reacción sube ahora por sí mismo uniformemente y, al concluir la adición de monómero, alcanza aprox. 80º C. Durante este tiempo, el agua que circula en la envoltura del recipiente de reacción es mantenida a 85º C aproximadamente. Aproximadamente 5 minutos después, cesa el reflujo, y después de otros 5 minutos aproximadamente se alcanza una punta de temperatura de 86 a 87º C. Para la transformación de pequeños restos de monómero, se mantiene la mezcla de reacción, a continuación, durante aprox. 30 minutos, a 86º hasta 80º C.

965 La dispersión homogénea obtenida posee un contenido de sólidos, de aprox. 55%, tiene a temperatura ambiente una consistencia pastosa, pero puede aplicarse con brocha en películas lisas de superficie brillante.

970 Para la regulación de la dispersión sobre un contenido de sólidos del 50%, como el corrientemente presente en los látices de polímero del comercio, la dispersión puede ser diluída con la correspon

276973



975 diente cantidad de agua. Este se hace convenientemente a 70º C aproximadamente. En el presente caso, la dispersión contenida en el recipiente de reacción es enfriada de aprox. 80 a 70º C sobre la envoltura del recipiente de reacción, y es luego adicionada, removiéndola ulteriormente y en el transcurso de aprox. 30 minutos, con 690 g de agua desalada de temperatura ambiente.

980 Como producto final, se obtiene luego una dispersión lisa y homogénea de una viscosidad de látex de aprox. 60 poises (aparato Höppler, 20º C) y un contenido de monómero residual de aprox. 0,5%.

Las propiedades restantes del producto y de las películas obtenidas con el mismo por secado al aire a temperatura ambiente son prácticamente las mismas que las de la dispersión obtenida según el Ejemplo 1.

985 Constituye una ventaja particular el hecho de que la dispersión puede ser elaborada directamente con los pigmentos corrientes en la técnica, es decir que los pigmentos pueden ser añadidos en seco, quedando suprimido el amasado corriente con agua de los pigmentos, con empleo de medios humedecedores y emulgadores.

990 Ejemplo 13

La carga y la conducción de la reacción corresponden a las del Ejemplo 12, con la sola excepción de que en lugar del polímero de injerto allí, empleado, se emplea un polímero de injerto de un peso molecular de la base de glicol de polietileno de aprox. 6 100 y de un contenido de acetato de vinilo del 21% en peso.

995 La dispersión puede ser obtenida tanto directamente con un 55% de contenido de sólidos, como ser diluída también ulteriormente, con agua, hasta una concentración cualquiera. Con un contenido de sólidos del 50%, la viscosidad de látex es de 22 poise, mientras que las restantes propiedades de la dispersión y de las

1000

-34- 276973



películas con ella obtenidas corresponden a las del producto del Ejemplo 12 y respectivamente del Ejemplo 1.

Ejemplo 14

1005      Corresponde al Ejemplo 12, pero se emplea un alcohol de poli-  
vinilo de las siguientes propiedades:

1010      Contenido de acetilo residual 0,5%, acetalizado parcialmente  
con acetaldehído sobre un contenido de este último del 7,5% en  
peso. El valor K es de aprox. 52 unidades y la viscosidad de la  
solución acuosa al 4% es de aprox. 9 a 10 cP. La tensión superficial  
de la solución acuosa al 1% es de aprox. 48 a 50 din/cm.

1015      Previa dilución hasta un contenido de sólidos del 50%, se ob-  
tiene una dispersión homogénea, de fina dispersión y estable, de  
una viscosidad de látex de aprox. 40 poise. Las otras propiedades  
de la dispersión, así como las de las películas obtenidas con la  
misma, son prácticamente las mismas del Ejemplo 1.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania  
el 6 de Mayo de 1961, bajo el número F 33 867 IVd/39c, se acoge a  
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-  
dad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

1020

REIVINDICACIONES  
=====

1025      1). Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas esta-  
bles de polímeros de ésteres de vinilo, caracterizado por realizar  
se la polimerización de ésteres de vinilo, eventualmente con otros  
monómeros susceptibles de copolimerización, en presencia de una  
combinación de emulgadores constituida por polímeros de injerto  
de ésteres de vinilo o mezclas de ésteres de vinilo con otros com-  
puestos polimerizables sobre poli-1,2-epoxi-hidrocarburos y por  
alcohol de polivinilo y/o alcohol de polivinilo modificado.

1030      2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por  
emplearse una combinación de emulgadores que contiene un polímero

276973



de injerto soluble en agua de acetato de vinilo sobre glicol de polietileno.

1035 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse una combinación de emulgadores que contiene un polímero de injerto obtenido según las patentes alemanas occidentales 1 077 430 y (solicitud de Patente F 30 186 IVb/39c).

1040 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse una combinación de emulgadores que contiene alcoholes de polivinilo modificados, obtenidos según las patentes alemanas occidentales (solicitudes de Patentes F 25 875 IVb/39c, F 28 797 IVb/39c y F 33 349 IVb/39c).

5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS ESTABLES DE POLIMEROS DE ESTERES DE VINILO.

1045 Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

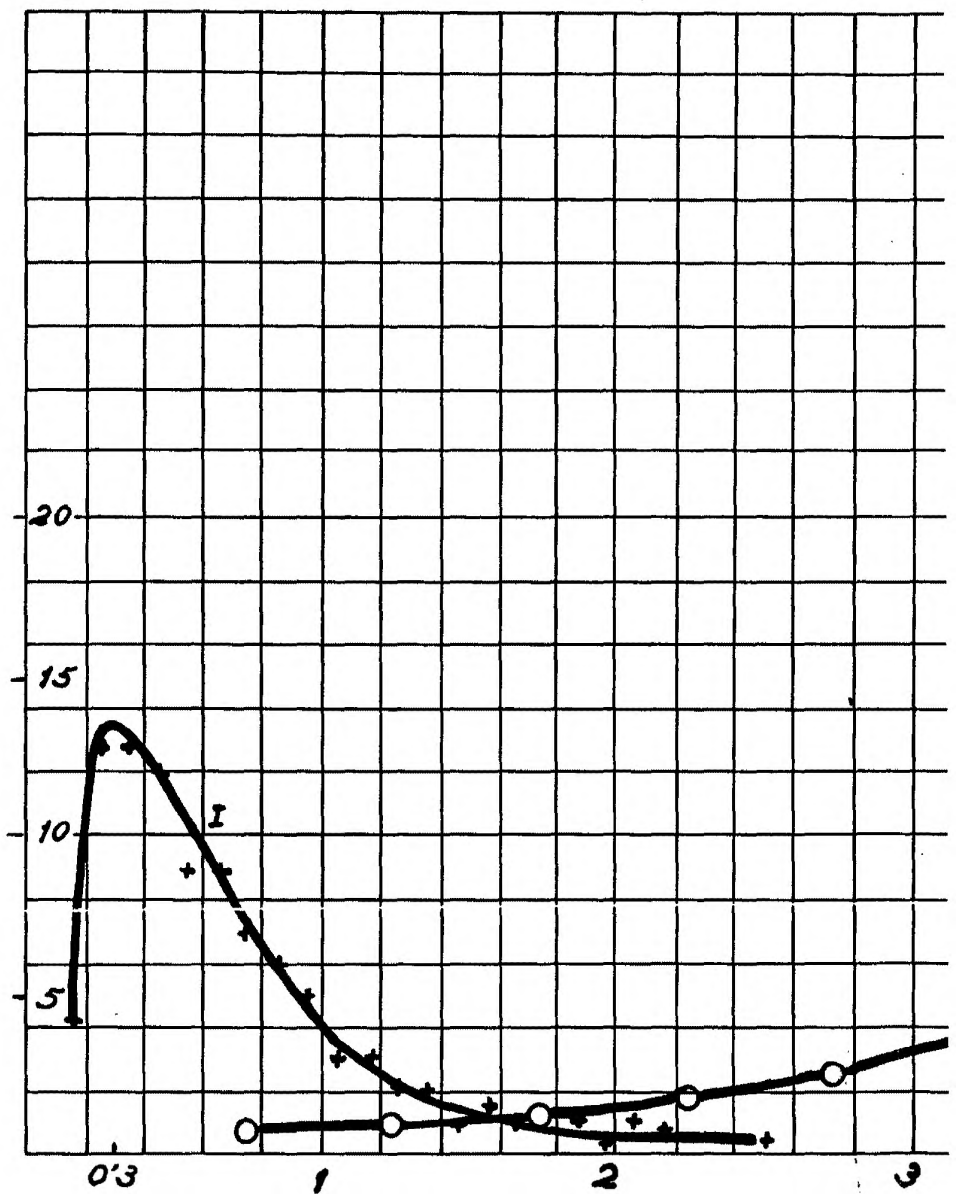
Madrid, 3 de Mayo de 1962

*Cbaum*

276973

FARBWERKE HOECHST AG.

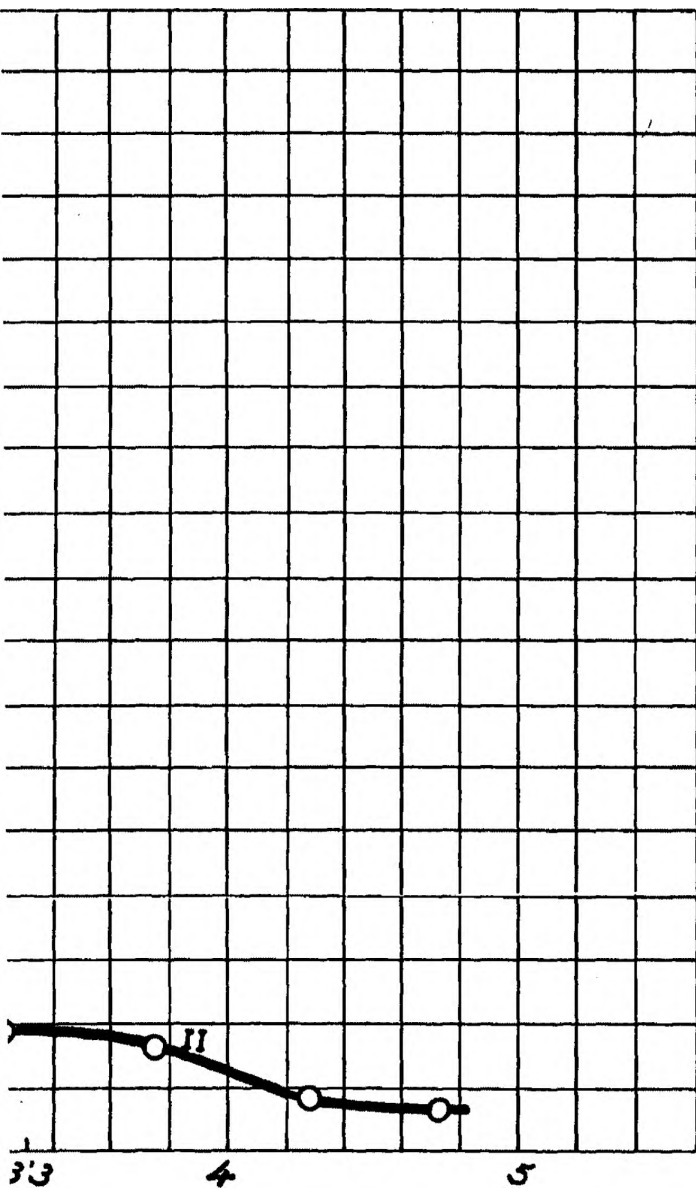
FIG. 1.



ESCALA VARIABLE.



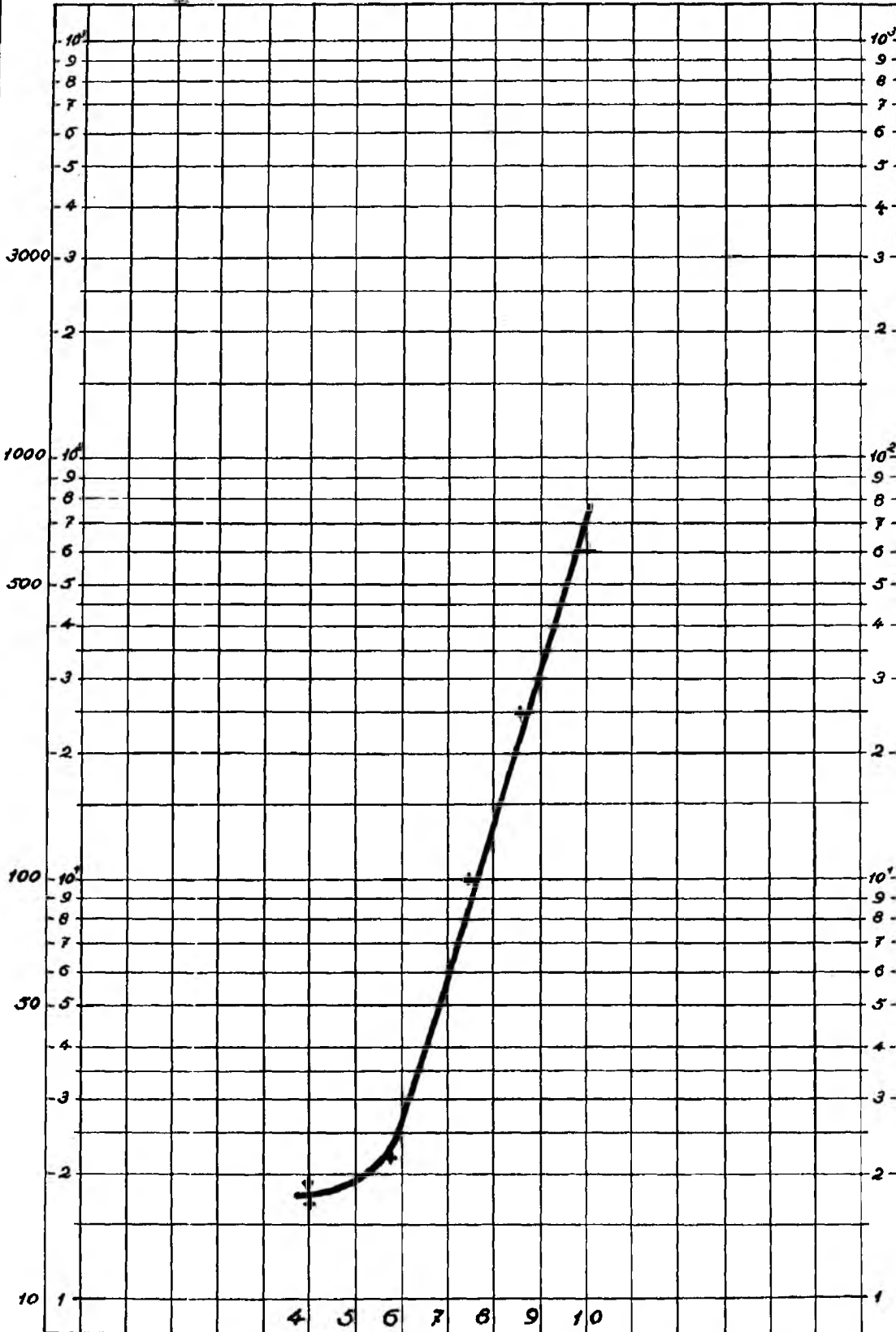
276973



MADRID: 3-5-1962

*Barro*

370019 FIG. 2.



MADRID: 3-5-1963

ESCALA VARIABLE.

*Caro*

*Ben*

MADRID: 3-6-1968

276973

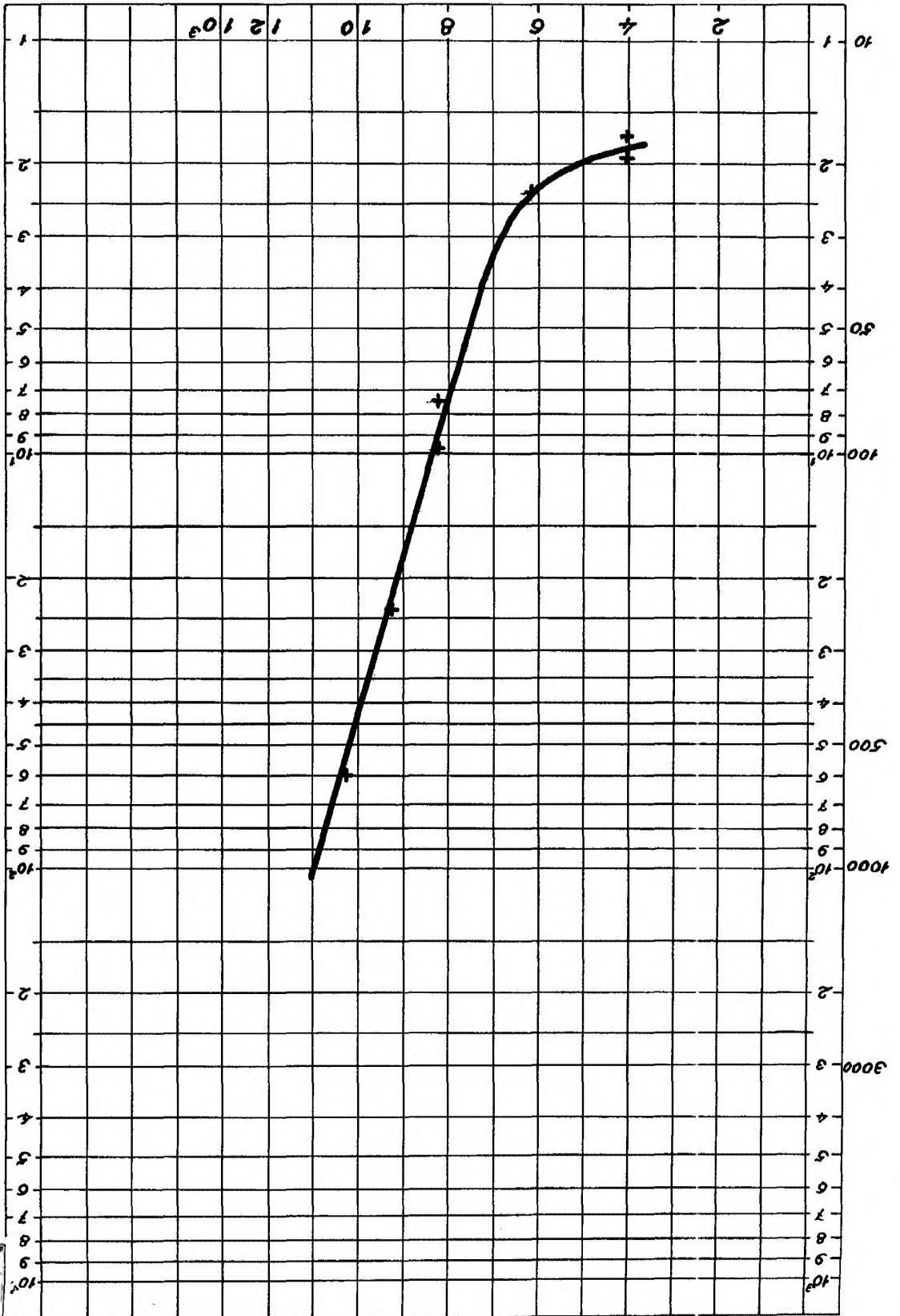
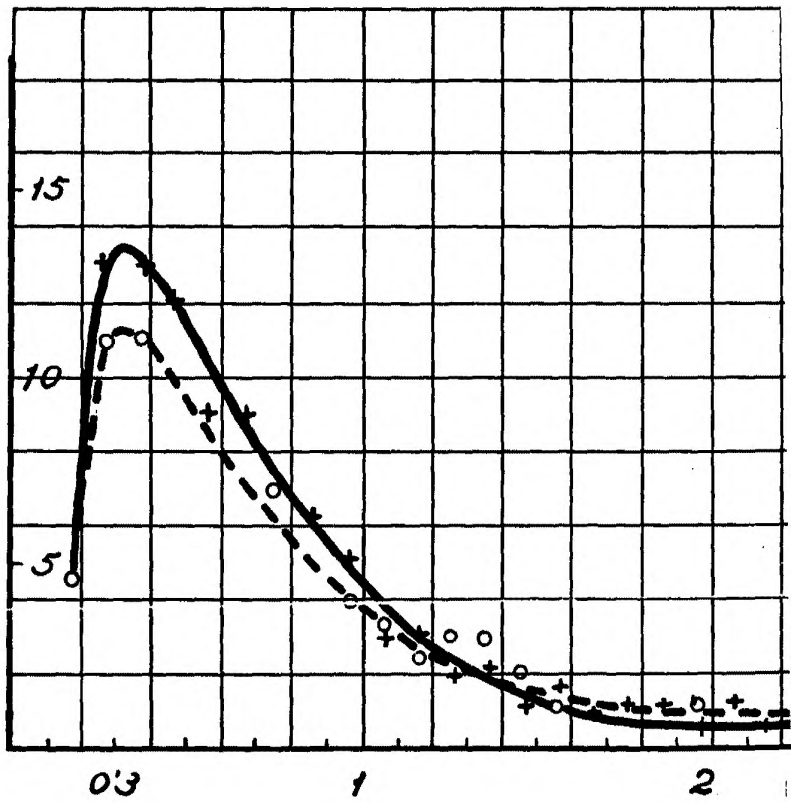


FIG. 2a.



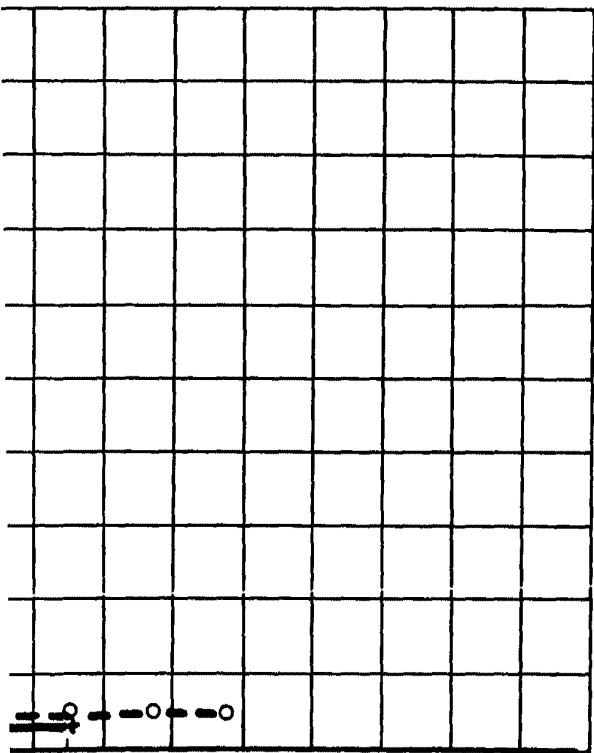
276973





276973

G. 3.



MADRID: 3-5-1960

*Claw*