



279729  
279729

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES HOMOPOLIMERAS Y COPOLIMERAS DE ESTERES DE ACIDO POLIACRILICO Y DE ESTERES DE ACIDO POLIMETACRILICO CON PARTICULAS DE LATEX DE CARGA POSITIVA".

- - - - -

Memoria descriptiva

Una antigua proposición concierne a un procedimiento para la obtención de dispersiones de ésteres de polivinilo, provistas de nuevas propiedades importantes desde el punto de vista de la técnica de su empleo, mediante el empleo de emulgadores

5 de la fórmula general que se indica en la página siguiente.

El presente procedimiento constituye un ulterior perfec-



279729

cionamiento del procedimiento de la antigua proposición mencionada anteriormente.

10 El objeto de la invención está constituido por la obtención de dispersiones acuosas estables de ésteres de ácido poliacrílico y de ésteres de ácido polimetacrílico así como de dispersiones acuosas de copolímeros de ésteres de ácido acrílico con ésteres de ácido metacrílico entre sí así como con ésteres vinílicos, cuyas partículas revelan condiciones de carga distintas de  
15 las que hasta aquí eran corrientes y se conocían en tales dispersiones.

A consecuencia de estas nuevas condiciones de carga, se abren para las correspondientes dispersiones nuevas y respectivamente mas amplias posibilidades de empleo. Es conocido el procedimiento de producir dispersiones de ésteres polímeros de ácido acrílico y de ácido metacrílico en una solución acuosa de  
20 substancias de superficie activa, como por ejemplo de sales alcalinas de alquilbenzoles sulfonados o de hidrocarburos sulfonados, o de ésteres de ácido sulfúrico de ácidos grasos superiores o de ácido etensulfónico, etc.  
25

Tales dispersiones no son siempre compatibles con un pigmento, es decir que, al añadirse el pigmento, puede producirse coagulación. Además poseen solamente una estabilidad insuficiente a la congelación, es decir que, al congelarse y deshelarse,  
30 las dispersiones se ponen inutilizables a consecuencia de coagulación. Los emulgadores jabonosos se distinguen de manera desfavorable, para muchos fines de aplicación, por la formación de espuma o por la mala estabilidad al agua de las películas formadas con ellos.





279729

60 Para la obtención de las dispersiones según la invención, pueden emplearse como ésteres de ácido acrílico y respectivamente de ácido metacrílico ésteres de los ácidos mencionados y de alcoholes monovalentes saturados alifáticos con hasta 8 átomos de C en disposición recta o ramificada, por ejemplo ésteres de los ácidos mencionados y de metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, butanol terciario, 2-etilhexanol y octanol.

65 Si se producen dispersiones de copolímeros con uno o varios ésteres de vinilo, se emplean como ésteres de vinilo aquellos constituidos por alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos con 1 a 18 átomos de C; como ésteres vinílicos mencionense a título de ejemplo: propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, éster vinílico de ácido 3,4-dimetil-hexancarboxílico, y además benzoato de vinilo; puede emplearse acetato de vinilo con particular ventaja.

75 Las dispersiones de copolímeros obtenidas por el procedimiento de la invención tienen que estar constituidas en un 50% molar cuando menos por uno o varios ésteres de ácido acrílico y respectivamente ésteres de ácido metacrílico.

80 En la fórmula indicada anteriormente, la cadena de óxido de alquileo A puede, por ejemplo, estar constituida por uno o varios segmentos hidrófobos de óxido de polipropileno, polímeros del óxido de butileno o del óxido de amileno, o de óxidos de alquileo todavía superiores, y además por polímeros del óxido de estírol y por uno o varios bloques hidrófilos de óxido de polietileno, teniendo eventualmente que estar contenido en el producto tanto óxido de polietileno que el compuesto nitrogenado con las cadenas de óxido de polialquileo A sea soluble en agua y posea un punto de enturbiamiento lo más





279729

siderablemente superiores, lo que es a menudo muy deseable.

115 Estos emulgadores, debido a los átomos de nitrógeno terciario, poseen ya, además, un carácter algo catiónicamente activo, lo cual favorece el carácter tixotrópico de la viscosidad de tales dispersiones, que es extraordinariamente deseable para muchas aplicaciones. No es sencillo producir dispersiones estables de ésteres poliacrílicos y de ésteres polimetacrílicos de carácter catiónicamente activo, lo que se consigue en el presente caso. A menudo, estas dispersiones de ésteres poliacrílicos y de ésteres polimetacrílicos son inestables, por lo cual, hasta ahora, se encuentran apenas en la práctica.

120 El carácter catiónicamente activo de las dispersiones amplía considerablemente el campo de aplicación de estos látices, por ejemplo en el campo de los acabados. Pero también en el campo de las pinturas, los agentes de liga de carácter algo catiónicamente activo le confieren a la pintura un brillo característico y bello.

125 Los ésteres de ácido poliacrílico y de ácido polimetacrílico obtenidos por el sistema de emulgador según la invención, que como elemento esencial contiene un glicol de polialquileno superior oxietilado, nitrogenado y soluble en agua (por ejemplo un glicol de polipropileno oxietilado nitrogenado) se distinguen básicamente de todas las dispersiones de ésteres de ácido poliacrílico y de ácido polimetacrílico empleadas hasta aquí en la práctica en que sus partículas de látex tienen una carga eléctrica positiva, a pesar de lo cual las dispersiones son estables, mientras que las partículas de látex de las dispersiones de ésteres poliacrílicos y de ésteres polimetacrílicos hasta aquí utilizables industrialmente llevan una carga eléctrica negativa.

130

135

140



79729

145 La carga eléctrica de las partículas de látex ha sido determinada comprobando el potencial zeta por el método descrito en el Manual de Química Coloidal de la Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 3ª Edición, 1948, páginas 245/246. Las dispersiones de ésteres poliacrílicos y de ésteres polimetacrílicos obtenidas según los Ejemplos siguientes poseen potenciales zeta de:  
+ 20 hasta + 50 milivoltios.

150 Con fines de comparación, se indican algunos potenciales zeta de dispersiones obtenidas con sistemas de emulgador corrientes.

150 En general, en los ensayos tendientes a obtener látices mediante sistemas de emulgadores constituidos prevalentemente por emulgadores de cationes activos, se obtienen látices muy inestables con mucho coagulado, mientras que por el procedimiento de la invención se obtienen dispersiones muy estables.

155 Es evidente que los látices de partículas con carga positiva son de considerable valor industrial, siendo del mayor interés en todos los casos en los cuales se trata del revestimiento de soportes de carga negativa. Debido a la carga opuesta del soporte y de las partículas, se verifica una atracción electrostática, resultando revestimientos de excelente adherencia.

160 Por consiguiente, las dispersiones obtenidas según la invención son particularmente adecuadas para el revestimiento de papel, celulosa y tejidos.

165 A veces, puede ser ventajoso combinar los emulgadores según la invención con los óxidos oxietilados de polipropileno y con los óxidos superiores oxietilados de polialquileno de la Patente alemana 1 060 600 del 10.1.1958.

En comparación con las dispersiones obtenidas por los procedimientos conocidos hasta aquí, las nuevas dispersiones tienen



279729

170 además la ventaja de que ofrecen las ventajas tanto de los látices en dispersión fina como de los látices en dispersión gruesa, es decir una buena estabilidad a la congelación y una buena compatibilidad con los pigmentos, así como un buen brillo y una buena resistencia al lavado de las pinturas. Es característica de  
175 las dispersiones producidas por el procedimiento según la invención su débil tixotropia, característica muy deseada en la práctica, ya que en la técnica del empleo resulta de las propiedades tixotrópicas que las nuevas dispersiones, sometidas a la acción de una fuerza de corte, reducen fuertemente su viscosidad de látex, es decir que pueden ser aplicadas perfectamente con la brocha sin escurrirse de ésta.

Es particularmente sorprendente la estabilidad de las dispersiones obtenidas según la invención, especialmente de las que tienen un elevado contenido de materia sólida, ya que en general,  
185 cuando se emplean otros emulgadores catiónicamente activos, no se consiguen sino malas estabilidades, de forma que las dispersiones empleadas hasta aquí no han sido prácticamente nunca producidas con empleo exclusivo o prevalente de emulgadores catiónicamente activos.

190 Puede ser conveniente emplear los emulgadores y respectivamente mezclas de emulgadores según la invención juntamente con compuestos de acción estabilizadora, por ejemplo etensulfonatos alcalinos, acrilamida, alcohol de polivinilo, etc., no siendo en general, las cantidades de los compuestos de acción estabilizadora, superiores al 40%, y preferiblemente no superiores al 20%,  
195 referido al peso total de la combinación emulgador / estabilizador.



279729

200 Los emulgadores para emplear según la invención son empleados disueltos en agua, o, siempre que sean solubles en monómeros, disueltos parcialmente en agua y parcialmente en monómeros.

205 Los mismos son utilizados en cantidades comprendidas entre el 2 y el 14%, y prevalentemente entre el 4 y el 10%, referidas al monómero. A veces, para obtener una adecuada distribución de las partículas de látex, puede ser conveniente añadir ulteriormente una parte del emulgador en solución acuosa, después de añadir una parte al baño. También puede ser ventajoso el simultáneo empleo de pequeñas cantidades, por ejemplo del 10%, referido a la cantidad total de emulgador, de emulgadores de estructura análoga a la de los compuestos descritos anteriormente, pero no solubles en agua, sino sólo dispersables y respectivamente emulgables en agua, ya que dichos emulgadores actúan a modo de antiespumosos.

210

215 A veces, es conveniente emplear simultáneamente pequeñas cantidades, por ejemplo del 0,1 hasta el 5%, referido al baño de polimerización, de disolventes, como por ejemplo metanol y glicol de hexileno, en los baños de polimerización.

220 Si la dispersión tiene que producir una película particularmente blanda, se pueden añadir durante la polimerización disueltos en el monómero los plastificantes por lo demás corrientes, como tricresilfosfato, ésteres de ácido flálico, etc.

En el procedimiento según la invención, se emplean como catalizadores substancias peroxidadas corrientes, como peróxido de hidrógeno, peróxidos alcalinos, perboratos alcalinos, peróxido de urea.

225 Los peróxidos mencionados pueden ser utilizados aisladamente o mezclados entre sí. También se puede utilizar la activación



27-729

230 redox, por ejemplo una combinación de peróxido de hidrógeno y de sulfoxilato sódico de formaldehído con sales de cobalto o de hierro. La cantidad de catalizador puede ser del 0,01% hasta el 5%, referido al monómero, pero en casos especiales puede ser también superior o inferior. Se prefieren cantidades del 0,05 hasta el 0,5%. El catalizador puede ser añadido como cantidad total al baño antes de la polimerización, o ser cargado sólo en parte y añadido luego ulteriormente en el transcurso de la polimerización.

235 Corrientemente, la polimerización se ejecuta disolviendo en agua los emulgadores, añadiendo al baño en pequeña cantidad el catalizador y el éster monómero del ácido acrílico o del ácido metacrílico o su mezcla o la mezcla de dichos ésteres con otros compuestos polimerizables como los que se mencionan más adelante, y calentando hasta que comienza la polimerización, lo que  
240 ocurre a 65 - 75º C. Luego se añade de manera continua más monómero. Una vez concluida la adición, la temperatura interior alcanza una punta debido a empobrecimiento en monómero. A continuación se enfría.

245 También se puede proceder añadiendo al baño todo el monómero, añadiendo catalizador y ejecutando la polimerización previo prudente calentamiento en el recipiente.

También puede emulsionarse el monómero en un recipiente separado en el baño dosificando de manera continua cantidades del mismo en una caldera de polimerización.  
250

Para la polimerización, se prefieren en general temperaturas comprendidas entre 60 y 90º C. Sin embargo, la temperatura puede también ser superior o, por ejemplo en el caso del sistema de emulgador de bajo punto de enturbiamiento o de activación redox, inferior.  
255





279729

285 ácido metacrílico. Se mantiene el baño a 80° C y 1/2 horas des-  
pués de la primera adición de monómero se introduce una mezcla  
de 75 g de éster butílico de ácido acrílico y 75 g de éster me-  
tílico de ácido metacrílico en un plazo de 3 horas. Entonces, se  
vuelven a añadir 0,5 g de peróxido de hidrógeno al 30%, con lo  
cual la temperatura alcanza una punta del 85° C. Se deja avan-  
290 zar la polimerización 1 hora más y luego se enfría.

Se obtiene una dispersión que resiste sin coagulación un  
enfriamiento a -10° C. y un deshielo. Si se adiciona la disper-  
sión con una suspensión acuosa de rojo de óxido de hierro o de  
rutilo (2 partes de pigmento cada 1 parte de polímero), no se  
295 revela formación alguna de grumos ni coagulación alguna. Las  
partículas de látex de la dispersión poseen un potencial zeta  
de +32 milivoltios.

#### Ejemplo 2

Se obtuvo una dispersión de manera análoga a la del Ejem-  
300 plo 1, eligiéndose sin embargo la proporción entre el éster bu-  
tílico de ácido acrílico y el éster metílico de ácido metacrí-  
lico no ya de 1:1, como en el Ejemplo 1, sino de 3:7. La dis-  
persión así obtenida revela la misma estabilidad durante la pig-  
mentación. El potencial zeta tenía aquí un valor de +49 milivol-  
305 tios.

#### Ejemplo 3

Este ejemplo tiene que demostrar la escasa compatibilidad  
con los pigmentos de dispersiones obtenidas con los emulgadores  
corrientes.

310 Se introducen en una matraz de cuatro cuellos

300 g de agua

3 g de laurilsulfato sódico



279729

3 g de dodecilbenzolsulfonato sódico

y se mantiene con ácido fórmico un valor pH de 6.

315 Luego se añaden 40 g de butiléster de ácido acrílico y 40 g de éster metílico de ácido metacrílico, se calienta a 70 $^{\circ}$  C. y se comienza la polimerización con 0,2 g de persulfato potásico. En el transcurso de 2 horas, se añade a gotas, a una temperatura de baño de 76 $^{\circ}$  C, una mezcla de otros 60 g de éster butílico de ácido acrílico y de 60 g de éster metílico de ácido metacrílico, así como una solución de 0,5 g de persulfato de potasio en 10 ml de agua. Se deja acabar de polimerizar durante 1 hora más y luego se enfría. La dispersión se coagula ya al pigmentarse en la proporción de rojo de óxido de hierro o de rutilo : polímero igual a 0,5 : 1. El valor del potencial zeta de las partículas de látex era de -33 milivoltios.

320

325

#### Ejemplo 4

Se prepara una dispersión como en el Ejemplo 3. Sin embargo, se emplean

330

8 g de laurilsulfato sódico y

8 g de dodecilbenzolsulfonato.

335

Esta dispersión es algo más estable que la obtenida según el Ejemplo 3, pero revela una gran tendencia a la formación de espuma. En la pigmentación, la coagulación, con una proporción de óxido de hierro y de plástico igual a 0,5 : 1, se verifica no antes de algunos días, mientras que con una proporción igual a 2 : 1 se verifica después de media hora aproximadamente. En caso de pigmentación con rutilo a 1 : 1, la coagulación se produce inmediatamente.

340

El potencial zeta de las partículas de látex tenía un valor de -41 milivoltios.



# 279729

## Ejemplo 5

En un matraz de cuatro cuellos como el descrito en el Ejemplo 1, se produce una solución constituida por:

345

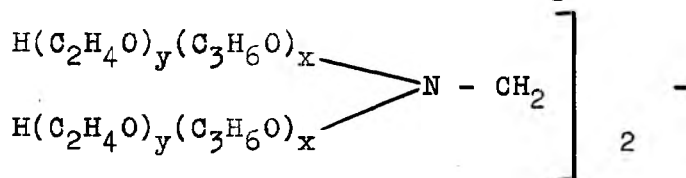
300 g de agua

0,8 g de ácido fórmico

25 mg de sulfato amónico de hierro (-II) y

12 g de un glicol de polialquilenos nitrogenado de un peso molecular de aproximadamente 11 000 y de un contenido de óxido de etileno de aprox. 70%, de la estructura siguiente:

350



355

siendo x = aprox. 14 e y = aprox. 44.

Además, se disuelven 6 g de un óxido de polipropileno oxetilado de un contenido de óxido de etileno de aprox. 70% y un cuerpo básico de óxido de polipropileno de un peso molecular de aprox. 1500. Se añaden 220 g de éster etílico de ácido acrílico, se calienta a 70º C y se añaden luego 0,5 ml de peróxido de hidrógeno al 30% al producto de la reacción. La polimerización empieza a los pocos minutos. Después de una hora, se vuelven a añadir 0,5 ml de peróxido de hidrógeno al 30% y se concluye la polimerización en un plazo de 2 horas a una temperatura exterior de 80º C.

360

365

Se obtiene una dispersión de polímero en partículas particularmente finas, que se seca formando una película brillante, que es compatible con el pigmento como los productos descritos bajo 1 y 2.

370

El potencial zeta de las partículas de látex tiene un valor de +26,5 milivoltios.



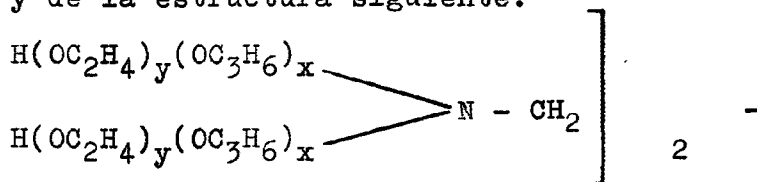
279729

Ejemplo 6

375 En este ejemplo, se emplea uno de los amulgadores corrientes. Se trabaja como en el Ejemplo 5, pero, en lugar del glicol de polialquileno nitrogenado y del óxido de polipropileno oxietilado, se emplean 12 g de alquilbenzolsulfonato sódico con una cadena de alquilo que comprende de 12 a 16 átomos de carbono . También aquí se obtiene una dispersión en partículas finas. Si se adiciona con pigmento de óxido de hierro o de rutilo en una  
380 relación entre el pigmento y el plástico correspondiente a 0,5 : 1, se produce una coagulación completa. El potencial zeta tiene aquí una valor de -72 milivoltios.

Ejemplo 7

385 En un matraz de cuatro cuellos, se disuelven en  
300 g de agua  
18 mg de sulfato amónico de hierro (-II)  
1 g de ácido acético,  
12 g de un óxido de polialquileno nitrogenado de un peso molecular de aprox. 27 000, de un contenido de óxido de etileno de aprox. 80% y de la estructura siguiente:  
390



siendo x = aprox: 25 e y = lo suficiente para que el contenido  
395 de óxido de etileno del compuesto sea del 80% aprox., así como 6 g de un óxido de polipropileno coxietilado de un contenido de óxido de etileno del 40% aprox. y un cuerpo básico de óxido de polipropileno del peso molecular de aprox. 1500.

400 En esta solución, se emulsionan 250 g de éster metílico de ácido metacrílico, se calienta a 60º C y se añaden 0,3 ml de pe

279729



405 róxido de hidrógeno al 30%. Una vez que la polimerización ha em-  
pezado después de 1/2 horas aproximadamente, se añade, repartido  
en 2 horas, cada vez después de 20 minutos, 0,1 ml de peróxido  
de hidrógeno al 30%. El producto de polimerización alcanza una  
punta de temperatura de 86º C. Por fin, se remueve 1 hora más a  
80º C.

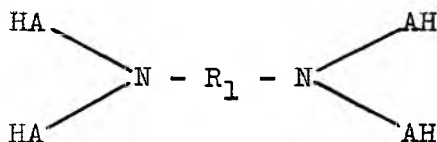
410 La dispersión en partículas finas nada pierde de su calidad  
al ser enfriada a -20º C y deshelada, pudiendo ser pigmentada con  
óxido de hierro o rutilo en la proporción de 1 : 2 sin que se pro-  
duzca coagulación alguna.

El potencial zeta de las partículas tiene un valor de + 28  
milivoltios.

415 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania  
el 9 de Agosto de 1961, bajo el número F 34 644 IVd/39c, se aco-  
ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S  
=====

420 1). Procedimiento para la obtención de dispersiones homopolíme-  
ras y copolímeras de ésteres de ácido poliacrílico y de ésteres  
de ácido polimetacrílico con partículas de látex de carga posi-  
tiva en presencia de catalizadores corrientes y en condiciones  
corrientes, caracterizado por ejecutarse la polimerización de  
los monómeros en presencia de un sistema de emulgador cuyo ele-  
mento esencial está constituido por un glicol de polialquileno  
425 nitrogenado soluble en agua de la fórmula:





779729

430

donde A es una cadena de óxido de alquilenos con 3 hasta aprox. 2000 miembros, de modo que el compuesto es soluble en agua y posee un punto de enturbiamiento muy elevado, representando  $R_1$  un resto de hidrocarburo bivalente que puede contener además otros grupos amino primarios o secundarios con átomos de hidrógeno capaces de reacción, que están transformados con óxidos de polialquilenos.

435

2). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES HOMOPOLIMERAS Y COPOLIMERAS DE ESTERES DE ACIDO POLIACRILICO Y DE ESTERES DE ACIDO POLIMETACRILICO CON PARTICULAS DE LATEX DE CARGA POSITIVA.

440

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

Madrid, a 2 de Agosto, de 1962

*ban*