



281 770

281 770

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE UCB-UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN, S.A., DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN SAINT-GILLES-lez-BRUXELLES, 4 Chaussée de Charleroi (BELGICA)

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO Y AGENTES PARA ESTABILIZAR EMULSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS VINILICOS".-----

~~~~~

La presente invención se refiere a un procedimiento y a unos agentes para estabilizar emulsiones acuosas de polímeros vinílicos con respecto a la coagulación por los electrolitos.

5 Las emulsiones de polímeros vinílicos se utilizan mucho en la actualidad en la industria de pinturas, baños o capas de acabado para productos textiles, cuero, papel, etc. En todas estas aplicaciones se aprecian altamente las excelentes propiedades mecánicas, químicas y eléctricas de estos polímeros.

10 Estas emulsiones se obtienen por polimerización de monómeros



281770

vinílicos en un medio acuoso, eventualmente en presencia de un agente emulsor. Dichas emulsiones son generalmente estables, pero en presencia de electrolitos esta estabilidad se hace precaria. A partir de una cierta concentración de electrolitos se produce una coagulación. Por otra parte se aprovecha éste fenómeno cuando se desea recuperar los polímeros vinílicos partiendo de sus emulsiones acuosas. Ahora bien, para ciertas aplicaciones las emulsiones de polímeros vinílicos tienen que entrar en contacto con soluciones que contienen electrolitos. A pesar de la presencia de los emulsores convencionales, entonces se produce una coagulación de la emulsión que la hace inadecuada para todo empleo.

El fin de la presente invención consiste precisamente en remediar esta falta de estabilidad de las emulsiones acuosas vinílicas en presencia de electrolitos. Según el procedimiento de la invención, se reduce muy considerablemente y/o se suprime totalmente la coagulación de las citadas emulsiones añadiéndoles una cantidad conveniente de un agente estabilizador escogido entre los productos de condensación de un óxido de alquileo con un naftol, un xilenol o mezclas de naftoles y/o de xilenoles.

Por "polímeros vinílicos" se entiende a) los homopolímeros de compuestos que contienen el radical $\text{CH}_2 = \text{C} \leq$, como por ejemplo el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, estiroleno, el ácido acrílico sustituido o no y sus derivados funcionales tales como las amidas, nitrilos, ésteres, en particular los ésteres con alcoholes monovalentes por ejemplo el acrilato o el metacrilato de metilo, etc; igualmente que b) los copolímeros obtenidos partiendo de dos o varios compuestos vinílicos, por ejemplo un copolímero acetato de etilo-estiroleno, acetato de vinilo-cloruro de vinilo, acrilato de etilo-estiroleno, etc,.



281770

La expresión "emulsión de polímeros vinílicos" se usa para designar toda emulsión acuosa de polímeros vinílicos que contiene eventualmente uno o varios agentes emulsores convencionales de carácter aniónico o sus mezclas con agentes de carácter no iónico. Como ejemplos de tales agentes citaremos el producto de condensación de 10 moléculas gramo de óxido de etileno con una molécula gramo de monilfenol, los alquil-sulfatos alcalinos, los alquil-aril-sulfonatos alcalinos, etc.

Los agentes estabilizadores según la invención son unos productos de condensación de un naftol, de un xilenol o de una mezcla de naftoles y/o xilenoles con uno o varios óxidos de alquilenos. Como óxido de alquilenos se utiliza preferentemente el óxido de etileno. Estos agentes se preparan siguiendo métodos conocidos condensando de 5 a 35 moléculas gramo de óxido de alquilenos con una molécula gramo del componente fenólico. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen con productos de condensación que contienen de 8 a 25 moléculas gramo de óxido de alquilenos por molécula gramo del componente fenólico.

La cantidad de agente estabilizador de la invención a utilizar para evitar la coagulación de las emulsiones de polímeros vinílicos puede variar dentro de amplios límites; depende en particular de la naturaleza de la emulsión que se quiere estabilizar, de los electrolitos etc, etc. Esta cantidad se determina fácilmente en cada caso mediante algunos ensayos preliminares. En general, la cantidad de agente estabilizador de acuerdo con la invención representa alrededor del 0,25 al 10% por peso de la emulsión a estabilizar, preferentemente de un 1 a un 5% por peso.

La presente invención se puede aplicar en todos los casos en que las emulsiones de polímeros vinílicos entren en contacto con electrolitos, en particular en las industrias de productos textiles, de papel, de cuero, de pinturas, de artículos que con-

281770



tengan aglutinantes hidráulicos, etc.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, pero sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1:

5 Para los ensayos se utiliza:

-una emulsión acuosa A que contenga, por 100 gr. de emulsión, 40 gr. de poli-acrilato de etilo de índice K (de Fikentscher) igual a 75, y 1,7 gr. de lauril-sulfato de sodio como emulsor;

10 -una solución acuosa B que contenga, por 100 gr. de emulsión, 20 gr. de un agente estabilizador de acuerdo con la invención que consistirá en un producto de condensación de 11 moléculas gramo de óxido de etileno con una molécula gramo de beta-naftol;

15 -una solución acuosa C que contenga, por 100 gr. de solución, 20 gr. de electrolito constituido bien por sulfato de cromo, bien por cloruro de magnesio, bien por cloruro cálcico.

En una serie de 11 ensayos se opera de la manera siguiente:

En un recipiente de 500 cm³, se introducen a la temperatura ordinaria 100 gr. de la emulsión A; a continuación se le añade una cantidad determinada de la solución B y se agita durante

20 unos minutos para obtener una emulsión homogénea. Después se introduce una cantidad determinada de la solución C y se agita durante unos minutos para asegurar la homogeneidad. Después de

25 5 días de reposo se examina la emulsión para comprobar si todavía es estable o si se ha coagulado. En la tabla siguiente que reproduce los resultados de estos ensayos, las cantidades de condensado oxietilado de beta-naftol y de los diversos electrolitos vienen expresadas en gramos de material seco por 100 gr. de la emulsión A.

TABLA

| 30 | Ensayo | Condensado | Cr ₂ (SO ₄) ₃ | MgCl ₂ | CaCl ₂ | Observaciones |
|----|--------|------------|---|-------------------|-------------------|---------------|
| | 1 | 0 | 1 | - | - | coagula |
| | 2 | 0 | - | 1 | - | id |



281770

| | | | | | | |
|---|----|---|----|----|----|---------|
| | 3 | 0 | - | - | 1 | coagula |
| | 4 | 1 | 2 | - | - | estable |
| | 5 | 2 | 10 | - | - | estable |
| | 6 | 2 | - | 10 | - | estable |
| 5 | 7 | 2 | - | - | 10 | estable |
| | 8 | 3 | 24 | - | - | estable |
| | 9 | 4 | 35 | - | - | estable |
| | 10 | 4 | - | 80 | - | estable |
| | 11 | 4 | - | - | 80 | estable |

10 EJEMPLO 2:

A 200 gr. de la emulsión A del ejemplo 1, se le añaden 300 gr. de emulsión acuosa de un copolímero 50/50 por peso de acrilato de etilo y de metacrilato de metilo que contenga 120 gr. de copolímero, 0,72 gr. de alqui-aril-sulfonato de sodio, 4,98 gr. de producto de condensación de 25 moléculas gramo de óxido de etileno con 1 molécula gramo de alcoholes grasos en C₁₆-C₁₈ y 30 gr. de sulfato de cromo. Inmediatamente se produce una coagulación.

Por el contrario, cuando se añaden 4 gr. de un condensado de 11 moléculas gramo de óxido de etileno con 1 molécula gramo de beta-naftol a la emulsión A o a la emulsión del copolímero antes de mezclarlas, se obtiene una emulsión estable durante 8 días por lo menos, a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 3:

Se preparan 100 gr. de una emulsión acuosa de un copolímero acrilato de etilo-estireno 55/45 por peso que contenga 15 gr. de copolímero por 100 gr. de emulsión. Se somete esta emulsión a una agitación fuerte por medio de un aparato para emulsionar de laboratorio del tipo IKA-TURRAX que gira a unas 10.000 revoluciones por minuto. Se para la agitación después de 10 minutos y se añaden unas gotas de fosfato de tributilo para que se caiga la espuma. Se comprueba que la emulsión está



1962

281770

destruida por completo.

5 Por el contrario, si a esta emulsión se le añaden 0,4 gr. de un producto de condensación de 15 moléculas gramo de óxido de etileno con una molécula de xilenol, después de haber agitado mecánicamente como se ha indicado más arriba y después de haber añadido algunas gotas de fosfato de tributilo, se comprueba que la emulsión no solamente ha quedado intacta sino que es estable durante 24 horas por lo menos.

EJEMPLO 4:

10 Se prepara una emulsión acuosa que contenga, por 100 gr. de emulsión, 40 gr. de un copolímero 50/50 por peso acrilato de etilo/metacrilato de metilo, 0,24 gr. de un alquil-aril-sulfonato de sodio y 1,66 gr. de un condensado de 25 moléculas gramo de óxido de etileno con una molécula gramo de alcoholes grasos
15 en C₁₆-C₁₈. Se le añade 0,15 gr. de carbonato sódico para tamponar la emulsión y obtener un valor pH de 7-7,3. Cuando a esta emulsión se le añade ácido clorhídrico 1 N para reducir el valor del pH hasta 2 se produce una coagulación.

20 Sin embargo, si antes de echar el ácido clorhídrico se le añaden a la emulsión 2 gr. de un producto de condensación de 21 moléculas gramo de óxido de etileno con una molécula gramo de beta-naftol, se puede reducir el valor del pH hasta 1,6 sin que se den señales de coagulación. Además la emulsión ácida conserva su estabilidad durante más de 8 días.

25 EJEMPLO 5:

Cuando a la emulsión A del ejemplo 1, que tenga un pH igual a 7, se le añade ácido clorhídrico 1 N como se describe en el ejemplo 4, se observa una coagulación de la emulsión en un pH de 6,5, es decir después de añadir unas gotas de ácido.

30 Por el contrario, cuando a ésta emulsión se le añaden de antemano 2 gr. de un producto de condensación de 21 moléculas



281770

5 gramo de óxido de etileno con 1 molécula gramo de beta-naftol, se le puede añadir ácido clorhídrico 1 N para bajar el valor del pH hasta 2,6, sin que se produzca coagulación alguna. Además en este mismo pH, la emulsión se conserva perfectamente estable durante más de 8 días.

EJEMPLO 6:

10 A 100 gr. de una dispersión acuosa de poli-estireno "UBATOL-2003" (producto comercial) de U.B.S. CHEMICALS), se le añaden 10 gr. de una solución acuosa que contenga 10 gr. de cloruro cálcico por 100 gr. de solución. Se produce una presa en masa de la dispersión que la convierte en inútil por completo.

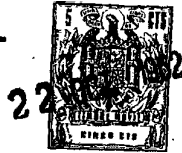
15 Por el contrario, si antes de añadir la solución de electrolito se introducen en esta misma dispersión 4 gr. de una solución acuosa al 50% por peso de un producto de condensación de 21 moléculas gramo de óxido de etileno con una molécula gramo beta-naftol, la dispersión se mantiene estable durante 24 horas por lo menos.

N O T A

20 En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.-Procedimiento y agentes para estabilizar emulsiones acuosas de polímeros vinílicos, caracterizado porque a la emulsión se le añade un agente estabilizador escogido entre los productos de condensación de un óxido de alquileno con un naftol, un xilenol o mezclas de naftoles y/o de xilenoles.

30 2ª.-Procedimiento y agentes para estabilizar emulsiones acuosas de polímeros vinílicos, según la reivindicación anterior, caracterizado porque el agente estabilizador contiene de 5 a 35 y preferentemente de 8 a 25 moléculas gramo de óxido de alquileno por molécula gramo de componente fenólico.



281770

3^a.-Procedimiento y agentes para estabilizar emulsiones
 acuosas de polímeros vinílicos, según las reivindicaciones an-
 teriores, caracterizado porque a la emulsión se le añaden de
 0,25 a 10 gr. y preferentemente de 1 a 5 gr. de agente estabiliza-
 dor por 100 gr. de emulsión.

4^a.-Procedimiento y agentes para estabilizar emulsiones
 acuosas de polímeros vinílicos, según las reivindicaciones an-
 teriores, caracterizado porque los polímeros vinílicos son homo-
 polímeros, así como copolímeros obtenidos partiendo de dos o
 varios monómeros vinílicos.

5^a.-Procedimiento y agentes para estabilizar emulsiones
 acuosas de polímeros vinílicos, según las reivindicaciones ante-
 riores, caracterizado porque las emulsiones de polímeros viníli-
 cos contienen eventualmente uno o varios emulsores del tipo
 aniónico o sus mezclas con emulsores del tipo no iónico.

6^a.-Procedimiento y agentes para estabilizar emulsiones
 acuosas de polímeros vinílicos, según las reivindicaciones ante-
 riores, caracterizados porque los agentes consisten en produc-
 tos de condensación de un óxido de alquileo con un naftol, un
 xilenol o mezclas de naftoles y/o xilenoles.

7^a.-PROCEDIMIENTO Y AGENTES PARA ESTABILIZAR EMULSIONES
 ACUOSAS DE POLIMEROS VINILICOS.-----

Según se describe en la presente memoria que consta de ocho
 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1962