

285121

PATENTE DE INVENCION

Le A 7166-Sp.

14 FEB



285121

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de dispersiones
acuosas, estables, de copolímeros".

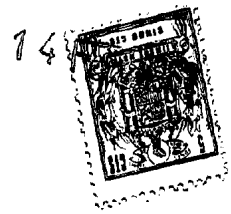
Solicitante:

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

Este invento se refiere a dispersiones acuosas, estables, de copolímeros elásticos y resistentes al envejecimiento, que pueden convertirse fácilmente en polímeros insolubles, completamente degradados o curados, por la acción de

5.

285121



-2-

calor y/o ácido, así como a un procedimiento para la obtención de las dispersiones citadas de copolímeros.

5. Es conocida la polimerización de esteres de ácido acrílico con otros compuestos polimerizables en dispersión acuosa.

10. Es también sabido que incorporando cantidades relativamente pequeñas de, por ejemplo compuestos metilólicos o bases de Mannich de dispersiones de amidas de ácido acrílico por polimerización, pueden prepararse copolímeros susceptibles de convertirse en productos degradados o curados por la acción de calor y/o ácido.

15. Las dispersiones conocidas de polímeros de esteres de ácido acrílico tienen, sin embargo, el inconveniente de que las películas con ellas obtenidas, poseen solamente una elasticidad ligera y una baja resistencia.

20. Además, es conocido el obtener dispersiones de copolímeros que contengan elevadas proporciones de butadieno, isopreno o cloropreno. Las películas, revestimientos, etc. posibles de obtener con estas dispersiones, poseen generalmente buenas propiedades elásticas. Sin embargo, adolecen del

25. defecto de que, a causa de su naturaleza insaturada, se decoloran y se transforman en quebradizas por la acción de la luz, el calor y el oxígeno atmosférico. Aunque el efecto desfavorable del dieno en las propiedades de envejecimiento o curado no

30. es tan grande cuando solamente se incorporan por

285121

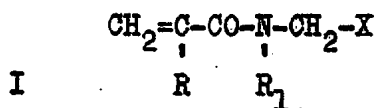


-3-

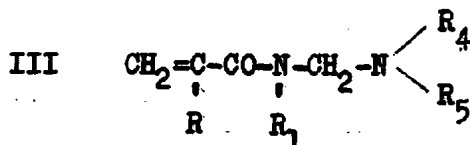
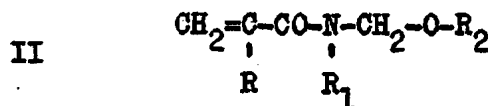
- polimerización pequeñas proporciones de dienos, por ejemplo inferiores al 30%, la elasticidad de las películas obtenidas de estas dispersiones de copolímeros, es también inferior. No es posible además
5. obtener dispersiones acuosas y estables de copolímeros utilizando solamente una pequeña proporción de dieno, por ejemplo butadieno, y una proporción elevada de esteres de ácido acrílico, si estos polímeros contienen también compuestos de metilol.
10. Es también conocido el polimerizar esteres metílicos de ácido metacrílico en emulsiones acuosas, en presencia de polímeros de butadieno. Estos conocidos copolímeros de adición o acoplamiento de polímeros de butadieno y de proporciones
15. superiores de esteres metílicos de ácido metacrílico, constituyen sin embargo materiales termoplásticos rígidos, tenaces y duros, cuyas dispersiones acuosas no son adecuadas para la obtención de revestimientos e impregnaciones y para uso como agentes de trabazón
20. para pigmentos y fibras, ya que no son susceptibles de formar películas coherentes, suaves y elásticas. Por otra parte, los polímeros de esta naturaleza que solamente están degradados o curados en grado reducido, se disuelven o dilatan en disolventes orgánicos. Los copolímeros de adición de los polímeros
25. de butadieno y esteres de ácido acrílico, son también conocidos, pero adolecen asimismo del inconveniente de que son solubles o por lo menos se dilatan en alto grado en los disolventes orgánicos.
30. Se ha comprobado que pueden obtenerse



- dispersiones acuosas estables de copolímeros de excelente elasticidad y resistencia, y que al mismo tiempo presenten una elevada oposición al envejecimiento, siendo además capaces de convertirse en productos degradados o curados por la influencia del calor y/o ácido, llevando a cabo una polimerización de adición con (a) 1-50% de un polímero de una diolefina alifática conjugada; (b) 98,8 - 30% de un éster de ácido acrílico con 1-8 átomos de carbono en el grupo alcohol alquílico y (c) 0,2 - 20% de un derivado metilol acrilamida de la fórmula general I:
- 5.
- 10.



- en la que X representa un miembro tal como $-\text{O}-\text{R}_2$, $-\text{O}-\text{R}_3-\text{Z}$ o $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$, o sea, más específicamente, un éter acrilamida metilol de la fórmula general II así como una base acrilamida Mannich de la fórmula general III
- 15.



- En las fórmulas anteriores que caracterizan el componente (c) de los copolímeros a preparar de acuerdo con este invento,
- 20.
- R = hidrógeno o un grupo metilo,

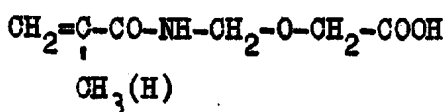
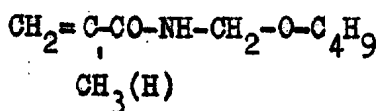
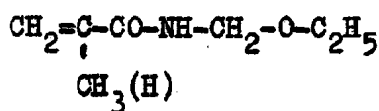
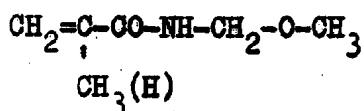
285121



-5-

- R_1 = hidrógeno o un grupo alkilo con 1-8 átomos de carbono.
- R_2 = un grupo alkilo, ramificado o no, saturado o no, con preferencia de 1-10 átomos de carbono.
5. R_3 = un grupo alkenilo de 1 a 3 átomos de carbono, y
- Z = un grupo $-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ (Na, K, NH_4), $-\text{SO}_3\text{H}$ (Na, K, NH_4) o $-\text{CN}$, o un grupo $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ en el que $n = 1-20$, o representa halógeno.,
- R_4 y R_5 = un grupo alkilo con 1-8 átomos de carbono, un radical cicloalkilo o un grupo $-\text{R}_3-\text{Z}$ como antes se especifica; en el que R_4 y R_5 pueden ser iguales o distintos y por tanto en el radical $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$ R_4 y R_5 junto con el átomo N adyacente, pueden formar un sistema de anillo heterocíclico, tal como uno de los radicales piperidino o morfolino.
- 10.
- 15.

Los siguientes son ejemplos de compuestos que corresponden a los tipos citados:

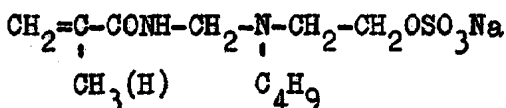
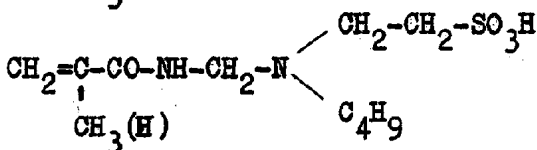
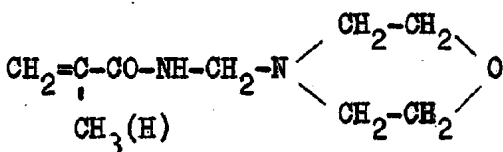
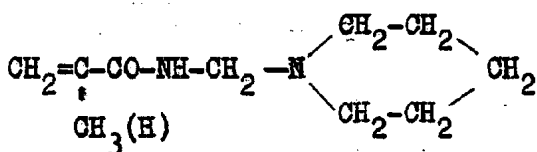
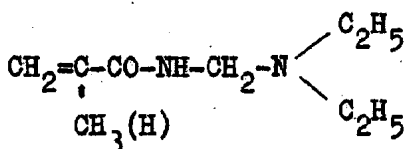
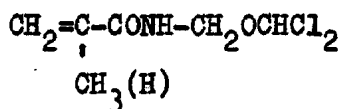
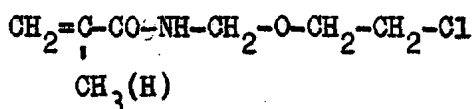
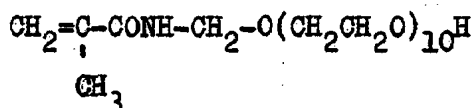
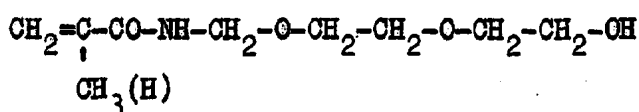
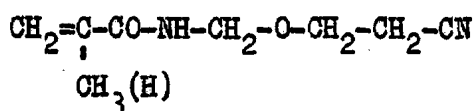
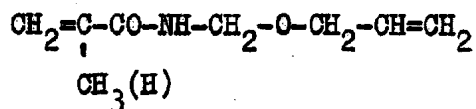
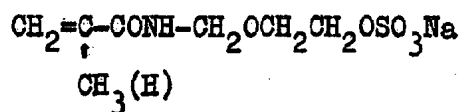


285121

14 FEB



-6-



285121

15 FEB



-7-

- En el procedimiento de este invento, debe entenderse que polímeros de diolefinas alifáticas conjugadas, significan homopolímeros que se han polimerizado en dispersiones acuosas o estan presentes en forma de latex de diolefinas alifáticas conjugadas, de 4 a 6 átomos de carbono, especialmente 1:3-butadieno, isopreno o 3-clorobutadieno o copolímeros de estos dienos con otros compuestos que puedan copolimerizarse con ellos, por ejemplo estireno, estirenos halogenados, estirenos alquilados en el núcleo, α -metilestireno, esteres de ácido acrílico, esteres de ácido metacrílico, acrilonitrilo, éter vinílico, ácido acrílico y metacrílico, y amidas de ácido acrílico y metacrílico. Estos polímeros pueden prepararse por los procedimientos conocidos y corrientes, por polimerización de los compuestos monómeros en emulsión acuosa.
- 5.
- 10.
- 15.

- Cuando estos polímeros son copolímeros, su contenido de diolefinas conjugadas, debe de ser, por lo menos del 50%.
- 20.

- Son ejemplos de copolímeros preferidos, los copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, con un contenido de acrilonitrilo de alrededor del 35%; copolímeros de butadieno con estireno, con un contenido de estireno de 30% aproximadamente; copolímeros ternarios de butadieno (alrededor de 60%), estireno (alrededor de 20%) y acrilonitrilo (20% aproximadamente) y copolímeros de butadieno y esteres de ácido acrílico, que contengan, por ejemplo, alrededor de 60% de butadieno y 40% de ester metílico de
- 25.
- 30.

285121



-8-

ácido metacrílico.

- Pueden usarse como componentes de copolímero (b) esteres de ácido acrílico que contengan 1-8 átomos de carbono en la parte alcohólica de esterificación. Pueden citarse como ejemplos: éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico, éster inobutílico de ácido acrílico y éster 2-etil hexílico, de ácido acrílico.
- 5.
10. Los compuestos polimerizables (d) susceptibles de sustituir hasta el 50% los componentes (b) de éster de ácido acrílico, pueden ser esteres de ácido metacrílico con 1-2 átomos de carbono en el grupo éster alquílico; ácido metacrílico, metacrilamida, ácido acrílico, acrilamida, estireno, estirenos sustituidos en el núcleo, α -metilestireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éteres vinílicos y ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo, ácido maleico y sus derivados especialmente un éster de ácido maleico con un radical alilo inferior (de 1 a 5 átomos de carbono).
- 15.
20. Los copolímeros de adición de acuerdo con este invento, contienen con preferencia 3-30% de polímeros diénicos, 94,5 - 60% de ésteres de ácido acrílico y 0,5 - 10% de compuestos del tipo I o II. Si se desea, hasta el 50% del éster de ácido acrílico puede sustituirse por otros compuestos polimerizables (d).
- 25.
30. La preparación de las dispersiones acuosas y estables de copolímeros de adición constituidos

285121

14



-9-

- por 1-50% de polímero diénico, con preferencia un homopolímero de butadieno o copolímero de butadieno, 98,8 - 30% de éster de ácido acrílico, y 0,2 - 20% de acrilamida, éster metilólico o acrilamida/compuesto Mannich y, si se desea otros compuestos polimerizables en cantidades de hasta 50% del éster de ácido acrílico, se lleva a cabo por polimerización de los compuestos en una emulsión o dispersión acuosa.
- 5.
- El homo- o copolímero diénico presente en forma de latex, se diluye generalmente con agua para este objeto. Después de añadir emulsor y, si es necesario, agentes de regulación del pH, los monómeros se disuelven en esta mezcla si son solubles en agua, o se emulsionan en ella si son insolubles en el agua. La polimerización se inicia a una temperatura controlada, mediante la adición de catalizadores. En muchos casos, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas de 10 a 80°C, pero teóricamente, pueden emplearse temperaturas inferiores o superiores.
- 10.
- 15.
- 20.
- Como emulsores, pueden añadirse compuestos aniónicos y no-iónicos, así como cuerpos catiónicos de superficie activa, en las cantidades corrientes de 0,1 - 15% sobre la base de la cantidad de copolímero. Son ejemplos de emulsores aniónicos, las sales sódicas potásicas o amónicas de esteres alquílicos de ácido sulfúrico, de 8 a 20 átomos de carbono en el grupo alquílico; sales de alquilo de ácidos sulfónicos, con 8 - 20 átomos de carbono; sales de ácidos resínicos del tipo ácido abiético;
- 25.
- 30.

285121

14



-10-

- sales de metales alcalinos o amónicas de ácidos mono-carboxílicos de cadena lineal, especialmente de ácidos alifáticos monocarboxílicos, saturados, de 10 a 18 átomos de carbono; semi-esteres de ácido dicarboxílicos saturados o insaturados con alcoholes monohídricos de cadena lineal; sales de aceites sulfonados, tales como aceite de ricino; sulfo-succinatos, tales como sulfosuccinato de sodio-octilo, y similares. Constituyen emulsores catiónicos adecuados, por ejemplo, las sales de ácidos inorgánicos u orgánicos y las aminas alquílicas, arílicas y alkilarílicas o aminas resínicas, especialmente con aminas que contengan un radical alquílico de cadena lineal (10-20 átomos de carbono), tales como cloruro de dodecil-amina; sales de compuestos de amonio cuaternarios que tengan un radical alquílico de cadena lineal (10-20 átomos de carbono). Son emulsores no-iónicos adecuados, los productos de reacción del óxido de etileno con fenoles y alkil-fenoles, haciéndose reaccionar dichos fenoles con 6-60 unidades de óxido de etileno, tales como heptilfenoxipolietoxietanoles, octilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxifenoles, nonilfenoxipolietoxifenoles, y dodecilfenoxipolietoxifenoles; los derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena lineal, tales como los ácidos láurico, mirístico, palmítico, oleico y similares, que contengan de 6 a 60 unidades de óxido de etileno por molécula; productos de condensación de óxido de etileno de alcohol de cadena lineal,

285121 14 FEB



-11-

5. tales como octil-, decil-, lauril, o cetil-alcohol; derivados de óxido de etileno de compuestos polihidroxilados, eterificados o esterificados de cadena lineal (por ejemplo de 10 a 18 átomos de carbono), aminas, tales como dodecil-amina, hexadecil-amina y octadecil-amina (que contengan también de 6 a 60 unidades de óxido de etileno).

10. Pueden usarse como catalizadores de polimerización, compuestos peroxidados, en las cantidades corrientes, o sea, de 0,05 a 3% en peso, calculado sobre la cantidad total de monómeros; son ejemplos de estos catalizadores, el persulfato potásico y amónico, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de butilo terciario y el peróxido de cumeno.

15. Pueden también utilizarse sistemas Redox, ventajosamente, por ejemplo persulfato potásico y piro-sulfato sódico o trietanolamina o sulfoxilato de sodio-formaldehído. Pueden añadirse también sustancias para regular el peso molecular, por ejemplo dodecil-mercaptanes. La polimerización se realiza con un pH

20. comprendido entre 2 y 10.

La polimerización se continúa en general hasta que se han polimerizado por completo los monómeros.

25. La polimerización puede realizarse también añadiendo los monómeros, por partidas o continuamente, a la emulsión de polimerización. Si se desea, la polimerización puede iniciarse solo con una parte de la emulsión y añadir luego continuamente el

30. resto de la misma. Los polímeros de adición de acuer-

285121



-12-

- do con este procedimiento, y de las composiciones antes descritas forman dispersiones acuosas o latex estables con un contenido de sólidos comprendido entre 10 y 60%, con preferencia de 30 a 50%. Las
5. películas preparadas de las dispersiones acuosas, tienen una elasticidad elevada, una gran resistencia y una buena estabilidad con respecto a la luz, el calor y el oxígeno. Es digno de notarse que la elasticidad y la resistencia de las películas son considerablemente superiores a las que presentan los copolímeros de la misma composición general, pero en los que el butadieno se copolimeriza en forma monómera con los demás componentes. La diferencia es notablemente acusada cuando el contenido de butadieno es reducido, por ejemplo, inferior al 30%.
10. Con proporciones superiores de butadieno, estas diferencias entre los copolímeros y los copolímeros de adición, es inferior, pero por otra parte, los inconvenientes antes citados de los copolímeros, se hacen más acusados.
15. 20.

Es sorprendente, que la resistencia con respecto a las influencias atmosféricas (luz, oxígeno, calor) es notablemente superior en los copolímeros de adición preparados de acuerdo con este procedimiento que en los copolímeros.

25.

Los copolímeros preparados de acuerdo con el procedimiento de este invento, y las películas, revestimientos y estructuras similares con ellos obtenidas, no solamente tienen las ventajas antes mencionadas, sino que además poseen la facultad

30.

285121 14 FEB



-13-

- tad especial de experimentar la degradación o curado ulterior, por la aplicación de calor y/o ácido. La degradación o el curado completo que de este modo se realiza, convierte a estas estructuras en completamente insolubles en disolventes orgánicos, y prácticamente resistentes a la dilatación. La degradación o curado se realiza en pocos minutos a 150-200°C. Esta temperatura puede reducirse a 80-120°C aproximadamente, si se utilizan ácidos o compuestos que los producen a temperaturas superiores. Los ácidos adecuados para este objeto, comprenden el sulfúrico, el fosfórico, el oxálico, y el tartárico. Los compuestos adecuados que producen ácidos, comprenden el cloruro de fosfato y el tiocianato amónicos. La cantidad de ácido suficiente para las reacciones de degradación, viene dada por el valor del pH de la dispersión acuosa de polímero; conviene trabajar con un pH de 5 o de valor inferior. La degradación o curado, se realiza más lentamente cuando se lleva a cabo a temperaturas inferiores, por ejemplo 80°C en presencia de ácidos.

- Las dispersiones acuosas y estables de copolímeros preparadas de acuerdo con este procedimiento, son evidentemente adecuadas por ejemplo, para obtener revestimientos, capas de cubierta, etc. en cuero, vidrio o metales, y para encolar dichos materiales, y especialmente para la trabazón de madera, cartón, etc. y finalmente, como agentes de trabazón para pigmentos.

- Con la ayuda de las dispersiones de po-

285121



-14-

- límeros antes definidas, como agentes de trabazón, pueden prepararse estructuras planas de todos los tipos de fibras de origen natural, sintético o mineral. Los vellones o velos, de fibras pueden prepararse de modo conocido, por cardado o procedimientos análogos, Los vellones o velos con sus fibras paralelas, pueden amontonarse en varias capas de tal modo que las fibras de las distintas capas tengan direcciones distintas. Es también posible utilizar los velos de fibras en los que estas sean de direcciones irregulares.
- 5.
- 10.

- Todos los procedimientos corrientes y conocidos son adecuados para fabricar velos solidificados por medio de los polímeros de adición antes descritos.
- 15.

- Las dispersiones de los polímeros, pueden aplicarse por impregnación o por pulverización o rociado, por ejemplo. Esto puede llevarse a cabo en dos etapas constituidas por ejemplo por una solidificación preliminar por un procedimiento de impregnación. En un procedimiento convencional, por ejemplo, el velo parcialmente sólido se hace pasar a través de un par de rodillos, simultáneamente con la mezcla de trabazón, para proporcionar una impregnación uniforme. Las dispersiones de polímeros se ajustan para una concentración adecuada para la aplicación, en general entre 10 y 30% de contenido de sólidos en la dispersión (por dilución con agua). En principio, la dispersión de polímero puede tratarse con cualquier pH, pero en la prácti-
- 20.
- 25.
- 30.

285121 14 FEB.



-15-

ca, el pH es en general energicamente ácido, ya que los "donadores" de ácido generalmente añadidos a la dispersión para la degradación o curado, desplazan el pH al interior de la región del ácido.

5. Los velos impregnados, pueden tratarse con otros agentes de trabazón, agentes de terminado o agentes de degradación o curado antes o después del secado, por ejemplo productos de condensación de urea o melamina y formaldehído, Estos productos de condensación, si se desea, pueden añadirse ya a la mezcla de impregnación que, por tanto, está constituida prácticamente por las dispersiones de polímeros de acuerdo con este invento.

10. Los velos impregnados se secan a temperaturas en las que el polímero experimenta espontáneamente la degradación o curado a causa de las reacciones de condensación del éter metilólico incluido o de los grupos de bases Mannich. Generalmente se emplean temperaturas de 100a 200°C. Por
15. adición de ácidos o compuestos que proporcionan ácidos a temperaturas elevadas, por ejemplo ácido fosfórico, maleico, tartárico, fosfato amónico, nitrato amónico o tiocianato amónico, esta temperatura puede reducirse, por ejemplo a 80-130°C.

20. Las dispersiones antes descritas de polímeros de adición, llevan a la producción de estructuras o cuerpos planos que tengan un tacto esponjoso y suave. Esta propiedad, con anterioridad, solo se ha obtenido en estructuras planas que se
25. hayan tratado con polímeros elastómeros, o sea con
- 30.

285121

14



-16-

polímeros de más del 40% de butadieno.

5. Esta esponjosidad de las estructuras planas trabadas con los polímeros de adición de acuerdo con este invento es muy sorprendente, ya que los copolímeros corrientes con la misma cantidad de butadieno, por ejemplo, 10%, no tienen este efecto. Los copolímeros preparados con cantidades tan pequeñas de butadieno, con anterioridad, tenían un tacto acartonado y rígido de los polímeros de ester acrílico sin modificar.

10. Las estructuras planas obtenidas con ayuda de los polímeros de adición antes descritos, se distinguen no solamente por su buen tacto elástico, sino también por su buena resistencia al "envejecimiento", o sea no amarillean sometidas a la acción de la luz y del calor en el aire. Con la ayuda de estos polímeros, es posible obtener

15. estructuras planas, por ejemplo velos, completamente blancos. Además, son resistentes a los agentes químicos de limpieza, tales como percloroetileno, y resisten la sosa en ebullición o sea no pierden sus buenas propiedades tal como su elevada resistencia y su gran esponjosidad. Otras ventajas

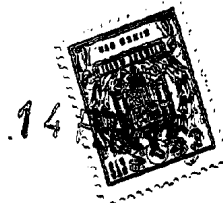
20. son su elevada oposición a la rasgadura y su gran resistencia al punzonamiento, así como su porosidad.

25. Además de esta aplicación preferida para el refuerzo de velos de fibras, las dispersiones de polímeros antes descritas pueden usarse

30. también en procedimientos para la fabricación de

285121

-17-



otras estructuras planas, por impregnación o revestido, por ejemplo géneros tejidos o de punto, papel y cartón.

5. Este procedimiento se describirá más detalladamente en los ejemplos que figuran a continuación. Las partes son ponderales, de no indicarse lo contrario.

EJEMPLO 1 -

10. En un recipiente de polimerización, de vidrio, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas, se mezclan 25 partes de un latex de polibutadieno al 40% (latex A, cuyo método de preparación figura más adelante) y 134,5 partes de una solución de agua exenta de sales, 4 partes de sulfonato de sodio-alkilo con unos 16 átomos de carbono y 0,5 parte de trietanolamina. En la mezcla se emulsionan 85 partes de ester acrílico de ácido butílico y 5 partes de éter metilol-metílico de metacrilamida. El aire se desplaza por la introducción de nitrógeno. Después de calentar la emulsión a 30°C, se agrega 0,3 parte de persulfato potásico disuelta en 5 partes de agua. La polimerización se inicia inmediatamente, y se completa después de 5 horas. La dispersión de polímero al 38%,
15.
20.
25. obtenida, es estable y no contiene granulado.

30. Se vierten 10 cc de esta dispersión obtenida, sobre una placa de vidrio de 10 x 10 cm. La película formada, después de secarse en aire, tiene una elasticidad y una resistencia elevadas o sea, una naturaleza análoga a la del caucho. En una se-

285121

14 FEB



-18-

gunda película, la dispersión se ajustó previamente a un pH de 3, con ácido sulfúrico N. Después de calentarse durante 5 minutos a 130°C, esta película es insoluble en disolventes orgánicos tales como tolueno, acetona o dimetilformamida y se hincha solo ligeramente. Prácticamente no se observa decoloración en la película después de varios días de exposición a la luz.

5.

Preparación del latex A de polibutadieno.-

10.

Se emulsionan, en ausencia de aire 100 partes de butadieno en una solución de 4 partes de sulfonato de sodio alquilo, con alrededor de 14-16 átomos de carbono y 0,05 parte de hidróxido sódico en 140 partes de agua, en un autoclave a presión de acero inoxidable, y se polimerizan a 40-55°C por adición de 0,3 parte de persulfato potásico. Se obtiene un latex al 40% después de polimerización durante unas 60 horas, y se retira del mismo el butadieno sin reaccionar, por agitación en vacío.

15.

20.

Experimentos de comparación.-

(a) Este experimento demuestra la desventaja de un procedimiento en el que la dispersión se prepara no por copolimerización de adición con polibutadieno, sino por copolimerización en la misma cantidad de butadieno monómero.

25.

Se coloca en un autoclave a presión, dotado de agitador y termómetro, una solución de 5 partes de sulfonato de sodio-alkilo con unos 16 átomos de carbono, y 0,5 parte de trietanolamina en 145 partes de agua. En esta solución se emulsio-

30.

285121

14 F



-19-

- na una mezcla de 85 partes de éster butílico de ácido acrílico y 5 partes de ester metilometílico de metacrilamida. Cuando el aire se ha desplazado por nitrógeno, se introducen 10 partes de butadieno a presión en el autoclave cerrado. La temperatura se eleva a 30°C. La polimerización se inicia introduciendo a presión, 0,3 parte de persulfato potásico disuelto en 5 partes de agua. Se forma una dispersión finamente granular y coagulada, después de polimerizar durante unas 10 horas. No se obtiene dispersión estable ni aún después de repetir el experimento varias veces.
- 5.
- 10.
- (b) Este experimento demuestra las propiedades de un polímero que no contiene éter metilológico, pero que por lo demás se ha preparado como se describe en (a). Se obtiene una dispersión al 37% de la que se produce una película como se describe en el Ejemplo 1. La película tiene una elasticidad y una resistencia reducidas. Se desgarran aún cuando se halla sometida a tensiones relativamente bajas. Después de calentar a 130°C (ver ejemplo 1), la película se hincha en disolventes orgánicos, hasta una estructura amorfa.
- 15.
- 20.
- (c) Este experimento demuestra las propiedades de un polímero que se ha preparado como en el Ejemplo 1, pero sin éter metilol metílico de metacrilamida.
- 25.
- Aún cuando la película producida de la dispersión tiene elasticidad y resistencia buenas, experimenta un enérgico hinchamiento en disolventes orgánicos, después de haberse calentado a 130°C
- 30.

285121

14 FEB



-20-

(ver ejemplo 1). Los polímeros preparados de acuerdo con los párrafos (a) a (c) no están comprendidos en el alcance de este invento.

EJEMPLOS 2 a 8 -

5. La proporción de polímero de butadieno, se varió en una serie de siete dispersiones de polímero. Los procedimientos por lo demás se llevaron a cabo como en el Ejemplo 1. La tabla siguiente resume la composición de los polímeros y las propiedades de las películas de los mismos.
- 10.

Ejemplo Nº	Polímero 1)	Composición		Propiedades de las películas 5)		
		2) ABE	3) MAAM	Elasti- cidad	Resisten- cia	Oposición al ⁴⁾ envejecimiento
2	0	95	5	5	4	1
3	3	92	5	3	3	1
4	10 ⁶⁾	85	5	1	1	1
5	20	75	5	1	1	1
6	30	65	5	2	2	2
7	40	55	5	3	3	3
8	50	45	5	4	3	4

1) Polibutadieno

2) Ester butílico de ácido acrílico

3) Eter metilol metílico de metacrilamida

4) Las películas se calentaron a 80°C durante 24 horas

5) Interpretación: 1 = muy buena; 2 = buena; 3 = moderada;

4 = ligera; 5 = baja

6) Corresponde al ejemplo 1.



Ya el 3% de polímero de butadieno mejora acusadamente la elasticidad y la resistencia del polímero. De 40% de polímero de butadieno en adelante, la elasticidad y la resistencia se reducen de modo acusado. La oposición al envejecimiento, se reduce también, o sea, las películas de polímero se decoloran en amarillo o marrón, al calentarse a 80°C.

Los polímeros de los ejemplos 2 y 8, no están comprendidos en el alcance de este invento.

10. EJEMPLO 9 -

Se mezclan 25 partes de un latex de copolímero al 40% de butadieno-acrilonitrilo con un 35% de acrilonitrilo en el copolímero (latex B, cuyo método de preparación figura más adelante) con una solución de 125 partes de agua, 5 partes de un alcohol estearílico oxietilado con 16 unidades de óxido de etileno como emulsionador en el recipiente de polimerización de vidrio, descrito en el Ejemplo 1. Se emulsionan en esta mezcla, 78 partes de éster butílico de ácido acrílico, 10 partes de estireno y 3 partes de éter metilólico de metacrilamida. Cuando el aire se ha desplazado mediante nitrógeno, la temperatura de la emulsión agitada se eleva a 50°C. La polimerización se inicia casi inmediatamente al añadir 0,3 parte de metabisulfato sódico y 0,3 parte de persulfato potásico, por 5 partes de agua. La polimerización se termina después de unas 6 horas. Se obtiene una dispersión al 38% muy estable. Las películas obtenidas de estas dispersiones, como se describe en el Ejemplo 1, tienen elasticidad y re-



sistencia elevadas. No se decoloran en marrón al calentarse a 80°C durante 24 horas. Una película calentada a 130°C durante 5 minutos, es insoluble en los disolventes orgánicos y se hincha solo muy ligeramente en los mismos.

5.

Preparación del latex de copolímeros butadieno-acrilonitrilo (latex B).

- Se coloca en un autoclave de acero inoxidable resistente a la presión, provisto de agitador, una solución de 4 partes de sulfonato de sodio-alkilo con 14 á 16 átomos de carbono y 0,2 parte de sulfonato de sodio-alkilo con 14 a 16 átomos de carbono disueltos en 145 partes de agua. Después de desplazar el aire mediante nitrógeno, se agregan 35 partes de acrilonitrilo y 65 partes de butadieno que se introducen sometidas a presión, y la mezcla se emulsiona. Introduciendo 0,5 parte de ácido sulfúrico N sometido a presión, el pH de la emulsión se reduce a 3 aproximadamente. La polimerización empieza a 20°C y se completa después de unas 7 horas. Los monómeros restantes se eliminan agitando el latex en vacío. La dispersión obtenida contiene 40% de polímero.

10.

15.

20.

EJEMPLO 10 -

25.

Se coloca en un autoclave de presión, de acero inoxidable y provisto de agitador y termómetro, una solución de 90 partes de agua libre de disolvente, y 0,5 parte de alkilsulfonato sódico con 14 a 16 átomos de carbono aproximadamente, y 0,1 parte de persulfato potásico. Después de eli-

30.



- minar el aire mediante nitrógeno, se emulsionan en esta solución 3 partes de estireno, y se introducen 10 partes de butadieno sometidas a presión. Calentando el autoclave a 50°C, se polimeriza prácticamente todo el monómero, completamente, en unas 12 horas. Se agregan a este latex de un copolímero butadieno-estireno, una solución de 5 partes de un alcohol oleílico oxietilado, con alrededor de 16 unidades de óxido de etileno, disueltas en 40 partes de agua. luego se emulsionan en el mismo 63 partes de éster butílico de ácido acrílico, 4 partes de éter metilometílico de metacrilamida, y 20 partes de éster metílico de ácido metacrílico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- A continuación se añaden, a 45°C, 0,3 parte de piro-sulfito sódico y 0,3 parte de persulfato potásico, cada uno disuelto en 10 partes de agua. La polimerización se inicia inmediatamente y se completa después de 8 horas. Se obtiene una dispersión estable al 38,5%. Las películas obtenidas son elásticas y no se decoloran después de calentarse durante 24 horas a 80°C, y solo se hinchan muy ligeramente en disolventes orgánicos, después de calentarse durante 5 minutos a 130°C.

EJEMPLOS 11 a 18 -

- 25.
- Se preparan varias dispersiones de copolímeros de adición, como en el Ejemplo 1, excepto que contienen 5 partes de uno de los compuestos siguientes, en lugar del éter metilometílico de metacrilamida:

285121

-24-



- 11) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2\text{OCHCl}_2$
- 12) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
- 13) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
- 14) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa}$
- 15) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$
- 16) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$
- 17) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
- 18) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$

Se obtienen dispersiones de copolí-
meros estables, en los 8 casos, Las películas de
polímero preparadas de los mismos, tienen las mis-
mas buenas propiedades que las del Ejemplo 1.

5.

EJEMPLO 19 -

Un velo de fibras desorientadas de fibras
de celulosa natural dispuestas entre tamices se im-
pregna con la mezcla siguiente:

400 partes de una dispersión de polímeros diluida

10.

para una concentración de polímeros del

285121

14



-25-

25% y preparada por copolimerización de

	25	partes de latex de polibutadieno (40%)
	75	" " éster butílico de ácido acrílico
	10	" " estireno
5.	5	" " éter metilol metílico de metacrilamida
	135	" " agua
	5	" " alcohol oleílico oxietilado, con unas 15 unidades de óxido de etileno
10.	6	" " solución acuosa al 30% de precon- densado comercial de melaminaformal- dehído
	20	" " solución acuosa de cloruro amónico al 10%

15. El velo impregnado se separa de la mezcla en exceso por escurrido entre rodillos, y al mismo tiempo se comprime el espesor deseado. Luego se seca en aire y a continuación se calienta en un horno continuo a 130°C durante 30 minutos, para la degradación.

20. Cuando se utiliza material fibroso blanco, el velo es de un color blanco puro que no desaparece, como ocurre generalmente cuando se usan agentes de trabazón elastómeros, para el polímero, en el agente de trabazón. El producto se caracteriza por un tacto suave y, al mismo tiempo, elástico.

25. Para ensayar el velo con respecto a la resistencia al lavado en ebullición, se hierve durante unos 10 minutos en una solución al 0,7% de un detergente alcalino comercial. En el procedimiento, no pierden el tacto elástico. Para ensayar el velo

30.

285121

-26-



- en cuanto a su resistencia a los disolventes, se agita durante 20 minutos a la temperatura ambiente, en tricloroetileno. El buen tacto elástico, se mantiene por completo. Para ensayar la oposición al envejecimiento, el velo se expone al oxígeno a una presión de 21 atmósferas, a 70°C, en una bomba de oxígeno. Solo se aprecia una decoloración muy ligera después de 10 días. No se aprecia endurecimiento al tacto.
- 5.
10. Al iluminar el velo con una lámpara ultravitalux UV a una distancia de 40 cm, la decoloración amarilla es apenas perceptible después de 72 horas.
- EJEMPLO 20 -
15. Un velo de fibra no orientada constituida por una mezcla de fibras sintéticas y naturales, se impregna como se describe en el Ejemplo 1 con la mezcla siguiente.
- 400 partes de una dispersión de polímero disuelta para una concentración de polímero del 25%, preparada por polimerización de adición de 52,6 partes de un latex de copolímero butadieno-acrilonitrilo, con el 35% de acrilonitrilo
- 20.
25. 75,0 " de éster butílico de ácido acrílico
5,0 " de éster metilol metílico de metacrilamida
117,4 " de agua
3,0 " de sulfonato de sodio alquilo con unos 16 átomos de carbono
- 30.

285121

14 FEB



-27-

20,00 partes de solución acuosa al 10% de cloruro amónico

El velo húmedo se trata como se describe en el Ejemplo 1.

5. Se obtienen los mismos buenos resultados que se describen en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 21 -

10. Un velo de fibra no orientada constituido por una mezcla de fibras naturales y sintéticas, se impregna, como se describe en el Ejemplo 1, con la mezcla siguiente.

15. 400 partes de una dispersión de polímero diluida para un contenido de polímero del 25%, preparada por polimerización de adición de 28,6 partes de latex de copolímero de butadieno-estireno al 35%, con 25% de estireno.

20. 45,0 " de ester butílico de ácido acrílico
36,0 " de éster etílico de ácido acrílico
4,0 " del compuesto $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$

25. 121,4 " de agua
2,0 " de sulfonato de sodio alkilo con 16 átomos de carbono
3,0 " de alcohol estearílico oxietilado en 20 unidades aproximadamente de óxido de etileno

6,0 " de solución acuosa al 30% de precondensado comercial de melamina-formaldehído

285121

14 FEB 1954



-28-

20,0 partes de solución acuosa al 10% de cloruro amónico

El velo húmedo se trata como se describe en el Ejemplo 1. Se obtienen los mismos buenos resultados de los ensayos descritos en el Ejemplo 1.

5.

EJEMPLO 22 -

Un velo de fibra no orientada, constituido por una mezcla de fibras de celulosa y Perlón, se trata como se describe en el Ejemplo 1, en la mezcla siguiente.

10.

400 partes de una dispersión de polímero diluida para un contenido de polímero de 25%, preparada por polimerización de adición de

15.

38,5 partes de un latex de policloropreno al 39%
 69,0 " de ester butílico de ácido acrílico
 10,0 " de acrilonitrilo
 2,0 " de acrilamida
 4,0 " del compuesto $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

126,5 " de agua

20.

5,0 " de alcohol oleílico oxietilado con alrededor de 15 unidades de óxido de etileno

20,0 " de solución acuosa al 10% de fosfato amónico.

25.

El velo impregnado se trata como se describe en el Ejemplo 1. Siguiendo las indicaciones de dicho Ejemplo, el velo blanco puro tiene un tacto esponjoso una buena resistencia al lavado en ebullición y una elevada oposición a los disolventes así

285121

14 FEB



-29-

como una elevada resistencia al envejecimiento.

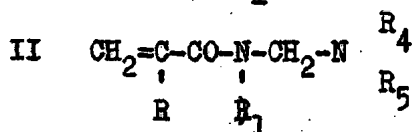
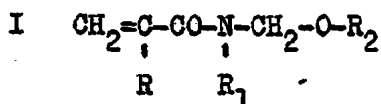
5. En los ejemplos anteriores, es también posible aplicar como agente ácido de degradación o curado el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico, así como sales ácidas tales como KHSO_4 o NaH_2PO_4 en cantidades correspondientes, sin inconveniente alguno.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
15. el invento se refiere a dos solicitudes de Patente presentadas en Alemania, con fechas 14 de febrero de 1.962, números F 36029 IVa/39c y F 36030 IVc/81 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo
20. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS, ESTABLES, DE COPOLIMEROS"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª - Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas, estables, de copolímeros, con elevada elasticidad, resistencia y oposición al envejecimiento, caracterizado porque de 1 a 50% de polímero de una dielefina alifática conjugada, 98,8 a
30. 30% de un éster de ácido acrílico con 1-8 átomos de



carbono en el grupo alquílico y 0,2 a 20% de un éter metilólico de acrilamida I o un compuesto acrilamida-Mannich II



en los que R = hidrógeno o un grupo metílico;

5. R_1 = hidrógeno o un grupo alquílico con 1-8 átomos de carbono; R_2 = un grupo alquílico ramificado o no, saturado o no, y con preferencia que contenga de 1 a 10 átomos de carbono; o el radical $-\text{R}_3-\text{Z}$ en el que R_3 = a un grupo alkenilo con 1-3 átomos de carbono y
10. Z = a un grupo $-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ (Na, K, NH_4), $-\text{SO}_3\text{H}$ (Na, K, NH_4), o un grupo $-\text{CN}$, o un grupo $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ en el que $n = 1-20$, o representa halógeno; R_4 y R_5 = un grupo alquílico con 1-8 átomos de carbono, un radical cicloalquílico o un grupo $-\text{R}_3-\text{Z}$ como antes se indica, R_4 y R_5 pueden ser iguales o distintos, y $-\text{N}$ ^{R_4} _{R_5} puede representar un radical piperidino o morfolino,
15. se copolimerizan en dispersión o emulsión acuosa en la que hasta el 50% del éster de ácido acrílico puede sustituirse por otros compuestos polimerizables.
20. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque las diolefinas conjugadas, los homopolímeros de butadieno preparados por polimerización en emulsión, o los copolímeros de butadieno con acrilonitrilo y/o estireno, se utilizan

285121

14 FEB 1953



-31-

como polímeros, y estos contienen como mínimo el 50% de butadieno.

5. 3ª - Procedimiento, según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque los emulsores no-iónicos se utilizan en la preparación de dispersiones acuosas estables.

10. 4ª - Procedimiento, según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque una mezcla de 3 a 30% de polibutadieno preparada por polimerización en emulsión acuosa, 96-60% de éster butílico de ácido acrílico, y 1 a 10% de éter metilol metílico de metacrilamida, se copolimeriza en emulsión acuosa, en la que hasta el 50% del éster butílico de ácido acrílico puede sustituirse por otros compuestos polimerizables.

15.

20. 5ª - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por utilizarse para la preparación de estructuras planas por tratamiento de bases de apoyo fibrosas, con copolímeros basados en ésteres de ácido acrílico y por comprender el empleo, como agentes de trabazón de dispersiones acuosas de copolímeros de adición según reivindicación 1ª, y degradando a continuación, por caldeo a temperaturas comprendidas entre 80 y 200°C.

25. 6ª - Procedimiento, según reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por utilizarse para la preparación de estructuras planas por tratamiento de bases de apoyo fibrosas, con copolímeros basados en ésteres de ácido acrílico, y por comprender el empleo, como agentes de trabazón, de disper-

30.

285121 14



-32-

5. siones acuosas de copolímeros de adición según reivindicación 1ª, y degradando a continuación, por caldeo a temperaturas comprendidas entre 80 y 120°C en presencia de una sustancia acídica susceptible de acidificar la dispersión acuosa de copolímero a un pH de 5 como mínimo.

10. 7ª - Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas, estables, de copolímeros, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 FEB. 1963

FARBENFABRIKEN FAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET