



287682

287682

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ACUOSAS, ESTABLES DE ACETATO DE POLIVINILO", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH., domiciliada en DÜSSELDORF (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se conoce la utilización de alcohol de polivinilo, oxietilcelulosa y amida poliacrítica, como adición, para la polimerización de la emulsión o dispersión de acetato de vinilo, eventualmente con otros monómeros copolimerizables con acetato de vinilo. Además se han propuesto po-

5.



287682

límeros mixtos solubles en agua, de metiléster o etiléster acrílico, amida acrílica y amida metacrílica, como dispersantes con propiedades de coloide bloqueador para materias no mezclables con agua.

5. Sin embargo, los coloides bloqueadores mencionados o bien agentes para el estabilizador de dispersiones no dan en todo caso dispersiones lo suficiente estables en el almacenado. Esto sobre todo es válido para el caso, de que deban prepararse dispersiones de tales polímeros mixtos de acetato de vinilo, que contenga grupos carboxilo libres.

10. Ahora se ha observado, que para la preparación de dispersiones acuosas, estables, de acetato de polivinilo, en especial de dispersiones de los polímeros mixtos de acetato de vinilo, que contienen grupos carboxilo libres, se utilizan con ventaja coloides bloqueadores, los cuales se prepararon mediante polimerización mixta de amida acrílica y amidas N-alquilacrílicas inferiores, para lo cual se elige la proporción de los componentes de la polimerización mixta, de forma que resulten productos solubles en agua.

15. Son adecuados para el procedimiento, de acuerdo con la invención, en primer lugar, los polímeros mixtos de amida acrílica y las amidas N-alquilacrílicas, cuyos radicales alquilo contienen de 2 a 6 átomos de carbono.
20. Como radicales alquilo, pueden entrar en consideración por ejemplo:



287682

5. n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, tercibutílico, n-pentilo, i-pentilo, neo-pentilo. También se pueden presentar dos radicales alquilo en el átomo de nitrógeno de la amida acrílica, con tal de que el número total de átomos de carbono no pase de 6, por ejemplo, dos radicales, etilo, etilo y metilo, propilo y metilo.

10. Asimismo los polímeros mixtos a utilizar de acuerdo con la invención pueden contener varias de las amidas N-alquilacrílicas citadas. Pero la proporción de ambos componentes de polimerización mixta debe medirse como ya se citó, de forma que el polímero mixto obtenido es soluble en agua.

15. De preferencia se utiliza un polímero mixto de amida acrílica y amida N-tercibutílacrílica. La proporción de peso en el polímero mixto de amida acrílica y amida N-tercibutílacrílica se halla entre un 75:25 y 25:75, pero especialmente entre 40:60 y 60:40. Además se trata polímeros mixtos con acción de coloide bloqueador característica, que además muestran frente a los polímeros mixtos utilizados hasta el presente, de amida acrílica y éster acrílico, la ventaja de una mayor estabilidad a la saponificación.

20. Mientras que, por ejemplo durante la polimerización mixta de acetato de vinilo con ácido crotonico en dispersión acuosa bajo adición de amida poliacrílica o de alcohol polivinílico se obtienen dispersiones, que no serán utilizables a causa de su disgregación tras 6 meses a lo sumo, se llega con ayuda de los coloides bloqueadores de



287682

5. acuerdo con la invención a dispersiones, que permanecen homogéneas 1 año y más. Si se utiliza para la polimerización mixta del acetato de vinilo del 1 al 20% de preferencia del 5 al 10% de ácido crotonico, se obtienen dispersiones de polímero de estabilidad al almacenado característica. No se conocen coloides bloqueadores, que produzca un efecto similar en las dispersiones solubles a los alcalis, y que contienen grupos carboxilo libres.

10. Además, el procedimiento, de acuerdo con la invención puede utilizarse eficazmente en la polimerización de la dispersión de acetato de vinilo junto con otros ácidos monocarboxílicos, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y otros, además ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico o bien sus ésteres. La acción de los coloides bloqueadores, de acuerdo con la invención no está sujeta a la presencia de grupos de carboxilo libres, aunque en este caso, es especialmente evidente su superioridad frente a los otros coloides bloqueadores conocidos.

15. Según el procedimiento, de acuerdo con la invención es necesario aproximadamente de 0,3 a 5%, en especial de 0,5 a 2%, en coloide bloqueador calculado sobre el monómero. Se utilizan, adecuadamente, todavía dosis adicionales insignificantes en emulsores usuales. En caso de que los mismos polímeros mixtos solubles en agua muestren carácter especialmente notorio y activo superficialmente como por ejemplo el polímero mixto de amida acrílica y



287682

- emida N-tercibutilacrílica, puede desistirse en caso deseado de la utilización conjunta de emulsores o bien solo se requieren dosis insignificantes. En general basta menos del 1% calculado sobre el monómero. Como emulsores
5. adicionales son adecuados emulsores conocidos, iónógenos o no-iónógenos, como por ejemplo productos de adición de óxido de etileno y sulfatos de alcohol graso. Es ventajosa la utilización de un emulsor, que se origina por adición de óxido de etileno en alcoholes grasos, por
10. ejemplo alcohol graso de coco, y seguidamente reacción con anhídrido fosfórico. La preparación se describe en el ejemplo 2a.
- La polimerización de la dispersión se realiza según métodos conocidos bajo utilización de iniciadores peroxídicos o de radicales.
15. Las dispersiones de acetato de polivinilo preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención se secan para formar películas limpias y duras, solubles en alcali. Pueden tratarse en forma conocida con plastificantes y cuerpos de relleno usuales, La dispersión
20. se espesa por adición de dosis insignificantes de amoniaco aminas u otras bases, dosis mayores producen descomposición.
- De las dispersiones preparadas, de acuerdo con la
25. invención, se pueden preparar adhesivos libres de disolventes, que en especial, son adecuados para pegar con ellos mismos, entre sí, materiales porosos, por ejemplo



287682

papel, cartón, madera, planchas de viruta prensada, cerámica, cemento, ladrillo y similares.

5. Además, son apropiados como fijadores, en pinturas acuosas, para lo cual pueden entrar dosis importantes de pigmento en las dispersiones. Además pueden formar parte de muchas otras dispersiones de resina sintética. Para entrar en otras dispersiones, se produce frecuentemente una corrección de la estabilidad de las dispersiones mezcladas obtenidas.

10. Al adicionar dispersiones obtenidas, de acuerdo con la invención, a morteros de hormigón se logra una mejora de varias propiedades mecánicas y otras, como por ejemplo solidez adhesiva y fuerza resistente del hormigón fraguado.

15. E J E M P L O I.

20. a) en un matraz provisto con agitador, refrigerador a reflujo, termómetro y tubo introducido de gas, se adicionaron a 8 g de alcohol polivinílico en solución acuosa al 5%, 2,5 g de un producto de adición de óxido de etileno en alcohol laurílico (unos 2 óxidos de etileno por mol), así como 0,25 g de producto de adición de óxido de etileno en nonilfenol (unos 20 óxidos de etileno por mol). Tras desplazamiento del aire mediante nitrógeno, se calentó la solución a 50° C y se añadió
25. gota a gota bajo agitación el 10% de una mezcla de 229 g de acetato de vinilo y 8 g de ácido crotonico. A esto



2 376 82

- se adicionó el 80% de una solución acuosa de 1,25 g de persulfato potásico y además una solución acuosa de 0,05, g de sulfito sódico. Mediante calentado ulterior hasta 75^o C se desencadenó la polimerización y todavía se adicionó 0,4 g de bicarbonato sódico en solución acuosa. Para la adición total se utilizarón en conjunto 250 g de agua. En el término de las siguientes dos horas se dejó afluir la mezcla restante de acetato de vinilo y ácido crotonico. Tras adicionar la mezcla monomérica, se añadió el persulfato potásico restante disuelto en agua y la droga se calentó todavía durante un corto tiempo entre 85 y 90^o, hasta que no se apreció ninguna circulación posterior. La dispersión se enfrió a 25-30^o bajo lenta agitación.
5. Se obtuvo una dispersión basta apta para buena sólidez y extendible, que muestra una viscosidad de 300 centipoises (pprecht) y un valor K de 49. Lo más tarde después de seis meses, pero mejor antes, la dispersión se convirtió en una masa gomosa que no era nuevamente dispersable.
10. Se volvió a buscar la polimerización con las mismas dosis en monómeros y agua, pero sin embargo en lugar del alcohol polivinílico y de la combinación emulsora de productos de adición de óxido de etileno se utilizaron solamente 12,5 g de amida poliacrílica. Además se elevó la dosis del persulfato potásico unos 0,5 g para llegar a 1,75 g.
- 15.
- 20.
- 25.

C



287682

Se obtuvo una dispersión basta fácilmente espumosa, que mostró una viscosidad de 1600 centipoises (Epprecht) y un valor K de 55. Después de seis meses se descompuso la dispersión y no fué dispersable de nuevo.

5.

c) la droga descrita en a) se volvió a buscar, pero sin embargo con la diferencia que en lugar del alcohol polivinílico se utilizaron como coloide bloqueador, 10,0 g de amida poliacrílica y que la dosis de iniciación se elevó a 1,75 g.

10.

Se obtuvo una dispersión homogénea, dispersa heterogéneamente con buenas propiedades de fluidez. La viscosidad ascendió a 1500 centipoises (Epprecht), el valor K a 44. Después de seis meses la dispersión se descompuso bajo precipitación de una masa gomosa y no pudo dispersarse de nuevo.

15.

E J E M P L O 2.

a) En un matraz provisto con agitador, refrigerador a reflujo, termómetro, y tubo de entrada de gases, se adicionaron 6 g de una mezcla de polimerizado de amida acrílica y amida-L-tercibutilacrílica en la proporción de peso 1:1 (valor K 98), disueltos en 180 cc de agua así como 12 g de la solución emulsora al 10% descrita más abajo y 0,69 g de sal sódica del sulfato laurílico. Tras desplazamiento de aire mediante nitrógeno, se dejaron afluir bajo agitación 30 g de acetato vinílico,

20.

25.



297682

- seguidos del 80% de una solución acuosa de 0,9 g de persulfato potásico y una solución de 0,06 g de sulfito sódico en agua. La mezcla de reacción se calentó luego lentamente a 75° C y tras inicio de la polimerización
5. se añadió todavía una solución acuosa de 0,48 g de bicarbonato sódico. La droga se midió, de forma que se utilizaron en total 289 cc de agua. En el término de las siguientes dos horas se dejaron afluir otros 261 g de acetato de vinilo. Después de finalizar esencialmente la polimerización,
10. se adicionó todavía el resto de la solución de persulfato potásico y se calentó a 90° hasta finalizar un reflujo visible. La dispersión se dejó enfriar bajo lenta agitación hasta 25°.

- Se obtuvo una dispersión homogénea capaz de buena solidez, que mostró una viscosidad de 900 centipoises (Epprecht) y un valor K de 59. La dispersión se almacenó durante 12 meses sin sedimentar.
- 15.

Preparación del emulsor.

- En alcohol graso de coco, que consta de una mezcla de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ se adicionaron de 7 a 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso. El producto de adición de óxido de etileno se hizo reaccionar con anhídrido fosfórico en la proporción molar 2:1 para llegar a un éster ácido de ácido fosfórico, que se
20. neutralizó con lejía de sosa diluida, de forma que resultó una solución neutra al 10%
- 25.

b) El ejemplo 2a se realizó nuevamente, sin em-



287682

5. bargo se utilizó un copolimerizado de alto peso molecular de amida acrílica y amida-N-tercibutilacrílica (valor K 104). Se obtuvo una dispersión capaz, de buena sólidez y extendible, que mostró un valor K de 74,6 y una viscosidad de 2100 centipoises (Epprecht). Una película preparada con ello tuvo un punto de blanqueo de 16,5°. Tampoco pudo observarse en esta dispersión ningún sedimento al año de almacenado.

E J E M P L O 3.

10. En el aparato descrito en los ejemplos precedentes se ejecutó en forma análoga al ejemplo 2,a, la polimerización de la mezcla de 279 g de acetato de vinilo y 9,6 g de ácido crotonico, bajo utilización de 284 cc en total de agua. Sin embargo, se utilizaron las siguientes 15. dosis en cobide bloqueador y emulsor:

6,0 g de copolimerizado de amida acrílica y amida N-tercibutilacrílica (valor K 98, proporción de peso 1:1)

20. 18,0 g de solución al 10% de producto de adición de óxido de etileno fosfatado en alcohol graso de coco.

1,4 g de sulfato laurílico.

Se obtuvo una dispersión homogénea, que mostró una propiedad de sólidez característica, y que era disoluble



287682

- Tras desplazar el aire mediante nitrógeno se dejó afluir bajo agitación un 10% de una mezcla monómera de la siguiente composición: 189 g de acetato de vinilo, 90 g de dibutiléster del ácido maleico, 9,6 g de ácido crotonico. Seguidamente se adicionó el 80% de una solución acuosa de 2,1 de persulfato potásico y una solución de 0,06 g de sulfito sódico. La mezcla de reacción se calentó acto seguido lentamente a 75° C, y tras inicio de la polimerización se adicionaron todavía 0,48 g de bicarbonato sódico disuelto en agua. La droga se midió, de forma que se utilizaron 300 cc totales de agua, Se dejó afluir en el término de las dos horas siguientes el resto de la mezcla monómera y se adicionó hasta el fin de la polimerización el persulfato potásico restante, Se enfrió a 25° C bajo agitación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se obtuvo una dispersión extendible de 1100 centipoises (Epprecht) y un valor K de 37. Las películas preparadas con ello fueron brillantes, claramente transparentes y elásticas. Asimismo, como la misma dispersión fueron claramente solubles en alcalis diluidos. La dispersión mostró una buena capacidad al almacenado.
- 20.

= . =



NOTA

287682

Descrito el objeto de la invención, lo que se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente alemana nº H 45 695 IVd/39 c, depositada el 5 de Mayo de 1.962.

5. 1. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas, estables de acetato de polivinilo, en especial las dispersiones de polímeros mixtos de acetato de vinilo, que contienen grupos carboxilo libres, bajo utilización de coloides bloqueadores y eventualmente emulsores, caracterizado porque como coloides bloqueadores, se utilizan polímeros mixtos solubles en agua, de amida acrílica y amidas N-alquilacrílicas inferiores.
10. 2. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque, como coloide bloqueador, se utilizan polímeros mixtos de amida acrílica y de amidas N-alquilacrílicas, cuyos radicales alquilo contienen de 2 a 6 átomos de carbono.
15. 3. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como coloide bloqueador, se utilizan polímeros mixtos de amida acrílica y amida N-tercibutilacrílica en proporción de peso de
- 20.



287682

aproximadamente 75:25 a 25:75, en especial de aproximadamente 40:60 a 60:40.

5. 4. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, porque como emulsor, se utiliza un producto de adición de óxido de etileno fosfatado de 4 a 15, en especial de 6 a 9 moles de óxido de etileno en alcoholes grasos, en especial alcohol graso de coco.

10. 5. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas, estables de acetato de polivinilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a -4 ABR. 1963

15. HENKEL & CIE, G.m.b.H.

P.a.

JAMIE ISERN MIRALLES
P.R.