



CASE 5108/E

289642

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMERIZADOS MIXTOS ESTABLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La preparación de polimerizados de emulsión acuosa de amidas N-metilol sustituidas, de la serie del ácido acrílico o sus éteres obtenibles mediante eterificación del grupo metilo, es conocida. Los compuestos N-metilol muestran fundamentalmente la agrupación metilol fácilmente reactiva, sensible a sustancias, de forma que resalta por sus dificultades la preparación de polimerizados de emulsión no humedecidos y estables. Particularmente para la polimerización mixta de N-metilolacrilamidas con



289642

- monómeros, que muestran propiedades fácilmente ácidas como cloruro de vinilideno o acetato de vinilo, se admite a menudo una humectación prematura de los grupos N-metilol o bien de éter de N-metilol. Luego se obtienen polimerizados mixtos en los que los grupos metilol o bien éter de metilol ya son omitidos en el estado húmedo. Tales polimerizados mixtos humedecidos se originan inmediatamente, al realizar la polimerización en condiciones ácidas fuertes. Se ha ensayado preparar dispersiones o emulsiones estables en las que se polimeriza monómeros con grupos hidrófilos, por ejemplo ácidos acrílico. Sin embargo, ya se ha mostrado, que tampoco puede originarse con ello exigencias elevadas de estabilidad, en especial cuando las polimerizados de emulsión deban poseer a 60°C una estabilidad de almacenado.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Se ha observado ahora, que se obtienen polimerizados de emulsión de las metilolamidas mencionadas, sorprendentemente estables, al preparar los polimerizados mixtos bajo utilización de dosis subordinadas de sales alcalinotérreas, solubles en agua de un ácido monocarboxílico insaturado alfa:beta-etilénico.
- 20.

- El objeto de la presente invención, es un procedimiento para la preparación de polimerizados mixtos estables de amidas N-metilol sustituidas de un ácido mono o dicarboxílico insaturado alfa:beta-etilénico, o de éteres
- 25.

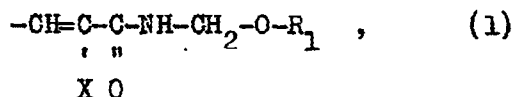


289642

- de estas metilolamidas, mediante polimerización de emulsión acuosa de los compuestos monómeros, caracterizado, porque la polimerización se realiza bajo adición de dosis subordinadas de una sal alcalinotémea, soluble en agua
5. de un ácido monocarboxílico insaturado alfa:beta-etilénico.

- Los ácidos mono o dicarboxílicos insaturados alfa:beta-etilénicos, de los cuales se derivan las metilolamidas, son de preferencia ácidos carboxílicos con 3 a 5 átomos de carbono, como el ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico y particularmente el ácido acrílico. Los ácidos monocarboxílicos, insaturados alfa:beta-etilénicos, que se sitúan en forma de sus sales alcalinotérreas, solubles en agua, son de preferencia ácidos carboxílicos con 3 a 4 átomos de carbono, como el ácido metacrílico, ácido crotónico y también particularmente el ácido acrílico.
- 10.
- 15.

- Las N-metilolamidas o sus éteres de la serie del ácido acrílico, corresponden respectivamente al grupo metilolamida de la fórmula general (I)
- 20.



- 25.



289642

en la que

- X es el grupo metilo o de preferencia hidrógeno y
5. R_1 significa hidrógeno, alquilo como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo y n-butilo, alquilenos, como alilo, o cicloalquilo como ciclohexilo.
10. De preferencia R_1 es hidrógeno y en el caso de éteres R_1 es un grupo alquilo de uno a cuatro átomos de carbono. Se citan como ejemplos la N-metilolacrilamida, la N-metilolmetacrilamida, los éteres metílicos y etílico de la N-metilol(met)acrilamida y la diamida del ácido N,N'-
15. -metilolfumárico.
- Como comonómeros, que se polimerizan de acuerdo con la invención con las metilolamidas de la fórmula (1) y las sales alcalinotérreas de la serie del ácido acrílico, son adecuados otros compuestos exentos de grupos N-metilol
20. y átomos alcalinotérreos, con un grupo vinileno $-\text{CH}=\text{CH}-$, copolimerizables, de preferencia con un grupo vinilo $\text{CH}_2=\text{CH}-$. Se citan en especial ésteres de amidas de ácidos mono o dicarboxílicos, insaturados alfa-beta-etilénicos con 3 a 5 átomos de carbono, como el ácido acrílico, ácido
25. metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico y ácido itacónico.



289642

En el caso de ésteres de estos ácidos, se derivan de un alcohol con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato dodecílico y acrilato octadecílico,

5. Pueden entrar en consideración como amidas, acrilamidas y amidas N-monoalquilo sustituidas o N,N-dialquilo sustituidas, como N-n-butilacrilamidas, N-tercibutilacrilamida y N,N-dietilacrilamida.

- Además, puede copolimerizarse acrilonitrilo, así como en una dosis por lo general no mayor del 1%, ácido acrílico, ácido crotonico o ácido metacrílico. También son adecuados haluros vinílicos, como cloruro de vinilo y particularmente cloruro de vinilideno, ésteres vinílicos como formiato de vinilo, acetato de vinilo y butirato de vinilo y compuestos vinilarílicos, particularmente el estírol.
- 10.
- 15.

- Finalmente, también se pueden citar amidas o ésteres básicos que muestran un grupo aminoterciario, de la serie del ácido acrílico, como amida del ácido N,N-dimetilaminoetilacrílico, amida del ácido N,N-dietilaminopropilacrílico, éster del ácido N,N-dimetilaminopropilacrílico o del ácido N,N-dietilaminopropilacrílico.
- 20.

- También son adecuadas para la polimerización mixta las bases cuaternizadas correspondientes, por ejemplo
- 25.



289642

la amida del ácido N,N-dietilaminopropilacrílico cuatermizada con cloracetamida o ácido cloroacético. Como comonómeros ventajosos, son de destacar, el acrilato metílico y butílico, el cloruro de vinilideno, la N-
5. tercibutilacrilamida, el acetato de vinilo, el acrilonitrilo, el estireol y la N,N-dietilaminopropilacrilamida, También pueden utilizarse, en caso deseado dos o más de estos monómeros.

De acuerdo con la invención, se realiza la polimerización de emulsión acuosa bajo adición de una sal alcalinotérrica de la serie del ácido acrílico. Como sales alcalinotérricas son adecuadas las sales de berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario y de preferencia, se utilizan sales de calcio. Se ha mostrado como especialmente adecuada la utilización del acrilato cálcico.
10. 15.

Si la polimerización de emulsión se realiza bajo adición de una sal alcalinotérrica, por ejemplo de acrilato sódico, no se obtienen dispersiones estables. La dosis de la sal alcalinotérrica a utilizar, puede determinarse mediante un ensayo previo. De acuerdo con la invención son de sustituir de ello dosis subordinadas, es decir las dosis totales de los monómeros tomadas para el 100% en peso, utilizada del 0,25 al 10%, de preferencia 1-5% de sal alcalinotérrica. Si se coloca una dosis mayor del 15% de un
20. 25. compuesto N-metilolamida o bien sus éteres, se eleva la



289642

dosis correspondiente de la sal alcalino-térrea por encima del valor del 5%.

Por lo tanto los nuevos polimerizados mixtos se sintetizan a base de las porciones siguientes de

5. monómeros particulares (tanto por ciento en peso):
 - a) 0,25 - 10, de preferencia 1 - 5% de una sal alcalino-térrea de un ácido monocarboxílico alfa:beta-insaturado
 10. b) 0,25 - 30, de preferencia 1 - 15% de una N-metilolamida o éter de N-metilolamida de un ácido mono o dicarboxílico alfa:beta-insaturado.
 15. c) 99,5 - 60, de preferencia 98 - 85% por lo menos de otro compuesto copolimerizable.

La composición de los materiales de partida debe ser usual, de forma que dan un polimerizado de emulsión en fase acuosa.

La polimerización de una sal alcalino-térrea en polimerizados mixtos conteniendo grupos N-metilolamida, de la clase definida, tiene la ventaja, como se menciona, que se impide una humectación prematura de los grupos de metilolamida bajo formación amarilla, y que además en la aplica-



289642

- ción de las emulsiones, como agente de revestimiento o impregnación, no se producirá ningún amarilleo del sustrato. Además es de admitir, que las sales alcalino-térreas actúan fundamentalmente por su difuncionalidad como puentes
5. de enlace entre las cadenas polímeras lineales aditivo-sintetizadas. Estas, cuando solo es escasa la humectación previa, producen una estabilidad del disolvente elevada de los polimerizados mixtos realizados mediante endurecimiento en el estado húmedo e insoluble.
 10. La polimerización se realiza según condiciones usuales, en agua y a temperaturas de 20 a 90°C., de preferencia de 30 a 75°C., y bajo utilización de emulsores anionactivos, no-iónógenos, y además cationactivos o anfóteros. Como emulsores no ionógenos, son
 15. adecuados los productos de reacción de óxido de etileno con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, por ejemplo aminas o alcoholes o ácidos grasos de cadena larga o compuestos hidroxilo aromáticos. Como emulsores anionactivos, son adecuados los sulfatos de
 20. alquilo, sulfonato de alquilo y sulfonatos de aralquilo. En caso deseado, también puede ocurrir que se adicione bajo condiciones de polimerización a un polimerizado de emulsión previamente formado, que se preparó en presencia de, por ejemplo, acrilato cálcico, un po-
 25. limerizado de emulsión preparado en forma separada, que se obtiene sin utilización de acrilato cálcico.



289642

Como catalizadores son adecuados catalizadores que ceden radicales libres, solubles en agua, como persulfato potásico o H_2O_2 .

- Las emulsiones estables, preparadas, de acuerdo
5. con la invención, muestran según la elección de los materiales de partida, copolimerizados duros o blandos, los cuales originan particularmente látices. Son utilizables para objetos diferentes. Por ejemplo, son adecuados como agentes de estratificación o revestimiento para substratos no porosos, como madera, o metales, así como para láminas o bandas de materia artificial, por ejemplo de polietileno, poliésteres o poliamidas, o particularmente como agentes de estratificación para papel y cartón.
 15. Los polimerizados de emulsión son asimismo adecuados como revestimientos para productos de tipo tejido, particularmente para tejido de poliamida, poliacrilonitrilo o poliéster. Además, se cita su utilización como agente de impregnación para substratos porosos como textiles. Incluso pueden aprovecharse con ventaja especial para la mejora de algodones con resinas artificiales conocidas, como resinas de urea u otras de aminoplastos. En la industria del cuero se utilizan las emulsiones para la preparación de
 20. aprestos resistentes a la inflexión sólidos a la acetona y al planchado en caliente.
 - 25.



289642

Los revestimientos e impregnaciones obtenidos con los polimerizados de emulsión, preparados de acuerdo con la invención, se caracterizan por una solidez al lavado y al frote y toque blando notables. En especial es nueva la solidez a la limpieza al seco (solidez al tricloroetileno) de los revestimientos.

En la aplicación de los polimerizados mixtos en combinación con aminoplastos sobre tejidos de algodón, se obtienen resistencias a la rotura elevadas y un ángulo de pliegue elevado.

Para la realización de los polimerizados de emulsión, particularmente bajo utilización de cloruro de vinilideno en el estado estable a los disolventes, satisface por lo general en forma sorprendente una temperatura de secado de 15 a 50°C. Si se seca entre 60 y 150°C., se hace pasar más velozmente la reacción de humectación que la conducida para los productos insolubles.

Además, no se precisa la adición de un endurecedor, pero sin embargo es indicada en muchos casos. Como tales, son adecuados ácidos o materias que ceden ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o cloruro amónico.

Las emulsiones preparadas, de acuerdo con la invención, pueden adicionarse con colorantes (pigmentos),



289642

plastificantes u otros agentes de modificación. En la adición de pigmentos, se obtienen pastas para estampar valiosas.

En los ejemplos siguientes, las partes y porcentajes se calculan sobre el peso.

EJEMPLO 1.

- En un recipiente con agitador, que están provisto con refrigerador a reflujo y termómetro, se disuelven
10. bajo agitación y a unos 30-35°C, 15 partes de sulfato de sodio-laurilo y 15 partes de alfa-oxioctadecansulfonato sódico en 900 partes de agua desionizada. Luego se desplaza el aire en el aparato, mediante nitrógeno y se enfria de nuevo a 20-25°C., Se adiciona a la solución,
 15. 11,3 partes de acrilato cálcico (1,5%), 50 partes de una solución acuosa al 60% de N-metilolacrilamida (4%), 578 partes de acrilato n-butílico (80,5%) y 101 partes de cloruro de vinilideno (14%), y se calienta bajo agitación moderada a una temperatura interior de 50°C.
 20. La mezcla así elaborada posee un valor pH de 5 a 6. a 50°C se adiciona una solución de 0,35 partes de bisulfito sódico en 3,5 partes de agua desionizada, así como una solución de 0,7 partes de persulfato potásico en 400 partes de agua desionizada. La polimerización se
 25. establece al instante y así se gobierna mediante re-



283642

frigeración transitoria de manera que la temperatura no rebase los 75°C. Después de alcanzar la temperatura máxima la polimerización se lleva al final mediante tratamiento durante 4 a 5 horas, a unos 70-75°C, para

5. lo cual se adiciona después de una media hora de reacción una solución de 0,7 partes de persulfato potásico en 14 partes de agua desionizada.

- Después de la refrigeración, se obtiene una emulsión casi pura de consistencia siruposa espesa y un contenido seco del 43%. El rendimiento del polímero asciende al 94-95% del valor teórico.
- 10.

- La emulsión posee un valor de pH de 5,7 y es estable después de diez semanas de almacenamiento a 60°C. Tampoco muestra amarilleo. La película secada sobre una placa de vidrio, a temperatura ambiente, a pesar de sus propiedades de ablandamiento y elasticidad solo es muy poco viscoso. La resina es totalmente insoluble en tricloroetileno hirviendo sin acción térmica o endurecimiento catalítico. Mediante adición de ácido clorhídrico diluido, hasta un valor de pH de 3, así como endurecimiento durante 5 minutos a 140°C. todavía se mejora claramente la resistencia al tricloroetileno.
- 15.
 - 20.

- El latex puede mezclarse con anhídrido silícico hasta el 10%, calculado sobre el contenido de resina.
25. Esta mezcla también es todavía estable después de una semana de almacenamiento a 60°C.



289642

EJEMPLO 2.

- Se disuelven 4 partes de fenildodecilsulfonato sódico en 4 partes de sulfato de sodio-laurilo bajo calentamiento moderado en 184 partes de agua desionizada, y se
5. añade a esta solución 2 partes de una solución acuosa al 23,3% de acrilato cálcico (0,25%), 1,8 partes de una solución acuosa al 56% de N-metilolacrilamida (0,5%), 16 partes de acrilato de metilo (8%) y 182,5 partes de cloruro de vinilideno (91,25%). La mezcla se calienta bajo
10. agitación a 33°C en un matraz con agitador de 50 cc previamente enjuagado con nitrógeno, después de lo cual se adiciona una solución de 0,1 parte de bisulfito sódico en una parte de agua, así como una solución de 0,2 partes de persulfato amónico en 2 partes de agua. Des-
15. pués de dos horas se adiciona nuevamente una solución de 0,2 partes de persulfato amónico en 2 partes de agua y luego se polimeriza todavía durante 8 horas. La temperatura se eleva gradualmente hasta unos 40°C.

- Se obtienen 353 partes de una emulsión viscoso
20. fluida, pura y estable de 47,3% de contenido seco. El rendimiento de polímero equivale aproximadamente al 92% del valor teórico. El pH asciende a 4,8.

EJEMPLO 3.

25. 2 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 2 partes de sodio-laurilo se disuelven en 682,2 g de agua



289642

y se añaden 31,6 partes de una solución al 25,3% de acrilato cálcico (10%), 21,4 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (15%), 6,4 partes de acrilato metílico (8%) y 53,5 partes de cloruro de vinilideno (67%). La mezcla se polimeriza en un matraz con agitador como en el ejemplo 2.

Se obtienen 780 partes de una emulsión estable, ligeramente siruposa, que es prácticamente pura y que muestra un contenido seco del 10,3%. El rendimiento de polímero asciende aproximadamente al 95% del valor teórico. El pH vale 5,7.

EJEMPLO 4.

En un recipiente con agitador, que está provisto con refrigerador de reflujo y termómetro, se disuelven 3 partes de oxioctadecansulfonato sódico y 1,5 partes de sulfato de sodio-laurilo en 140 partes de agua desionizada y a unos 30-35°C. Luego se desplaza el aire del aparato mediante nitrógeno, se refrigera de nuevo de 20 a 25°C. y se adicionan por turno 0,2 partes de persulfato potásico, 1,5 partes de acrilato cálcico (1%), 6 partes de metilolmetacrilamida (4%), 97,5 partes de acrilato n-butílico (65%) y 45 partes de cloruro de vinilideno (30%), y se calienta bajo agitación a 35°C de temperatura interior.



La mezcla así elaborada posee un valor de pH de 5. A 35°C, se adiciona 0,1 partes de bisulfito sódico en 1 parte de agua. Se acusa la polimerización mediante aumento paulatino de temperatura hasta un máximo de 5. 46°C. y se lleva hasta el final mediante un conjunto de unos 20 horas de polimerización a unos 40-50°C de temperatura interior. Después del enfriado se obtiene una emulsión casi pura de consistencia cremosa con un contenido seco del 50% y un rendimiento de polímero del 93 al 94% del valor teórico. El valor de pH asciende a 5,2. La emulsión es estable durante 72 horas a 60° y no muestra amarilleo.

Un ensayo igual como el arriba descrito, pero sin adición de acrilato cálcico ya gelifica después de 15. dos horas y media de duración de la polimerización.

EJEMPLO 5.

Se sustituye la metilolmetracrilamida utilizada en el ejemplo 4, mediante la misma dosis en peso de metiléter 20. de metilolacrilamida y se procede en forma usual según el ejemplo 4 y así se obtiene una emulsión prácticamente pura de consistencia siruposa, que muestra un contenido seco de 51,2% y un rendimiento de polímero de 95 a 96% del valor teórico. El valor de pH asciende a 5,5. La emulsión es 25. todavía estable después de 15 días a 60°C y no muestra amarilleo.



289642

Un ensayo similar al arriba descrito, pero sin adición de acrilato cálcico transcurre a pesar de la refrigeración muy exotérmicamente (hasta un máximo de 73°C) y gelifica parcialmente durante la polimerización.

5.

EJEMPLO 6.

Se sustituye la metilolmetracrilamida utilizada en el ejemplo 4, mediante la misma dosis en peso de aliléter de metilolacrilamida y se procede en forma usual según el ejemplo 4, y así se obtiene una emulsión practicamente pura de consistencia debilmente siruposa, que muestra un contenido seco del 51% y un rendimiento polimero del 97 al 98% del valor teórico. El valor de pH asciende a 5,6. La emulsión todavía es estable después de 5 días a 60°C y no muestra amarilleo.

10.

Un ensayo igual al arriba descrito, pero sin adición de acrilato cálcico, da solamente un rendimiento polimero del 71%. La estabilidad de almacenado a 60°C es además más mala que la del producto arriba preparado con acrilato cálcico.

15.

EJEMPLO 7.

En un recipiente con agitador, que está provisto con refrigerador a reflujo, termómetro, y un recipiente de goteo cerrado y agitable, se disuelven 1,75 partes

20.

25.



289642

- de sulfato de sodio-laurilo en 100 partes de agua desionizada y a unos 30-35°C. Luego se desplaza el aire mediante nitrógeno en el aparato, se enfría de nuevo entre 20 y 25°C y se adiciona por turno 3 partes de
5. acrilato cálcico (2%), 3,75 partes de una solución acuosa al 60% de metilolacrilamida (1,5%), así como 110 partes de acrilato n-butílico (74%), y se calienta bajo agitación a 55°C de temperatura interior.

- La mezcla así elaborada posee un valor de pH de
10. 6 aproximadamente. A 35°C., se adiciona una solución de 0,2 partes de persulfato potásico en 4 partes de agua, así como una solución de 0,1 partes de bisulfito sódico en 1 parte de agua. La polimerización transcurre bastante exotérmicamente y precisa refrigeración transitoria.
15. Como temperatura máxima de polimerización se observan 85°C. Tras la nueva represión de la temperatura reaccional, se polimeriza todavía en tanto que se elimina el baño caliente, hasta que la temperatura interior se reprime de nuevo a la temperatura de partida de 55°C aproximadamente.
20. damente.

- Se calienta de nuevo para mantener la temperatura a unos 55°C, y luego se añade gota a gota en una media hora una emulsión previamente formada, que consta de 33 partes de cloruro de vinilideno (22%), 3,75 partes de una
- 25.



289642

- solución acuosa al 66% de metilolacrilamida (1,5%), 0,5 partes de sulfato de sodio-laurilo, 0,5 partes de alfa-oxioctadecansulfonato sódico y 33 partes de agua desionizada. 45 minutos de finalizar la adición gota a gota
5. de esta emulsión, se adiciona de nuevo una solución de 0,2 partes de persulfato potásico y 4 partes de agua, y se polimeriza durante otras 7 horas a la temperatura arriba mencionada. Tras enfriado se obtiene una emulsión casi exenta de olor, practicamente pura, de consistencia
 10. siruposa, que muestra un contenido seco del 47 al 48% y un rendimiento polímero del 92%. El valor del pH asciende a 5,5. El latex es estable durante 10 días a 60° C, y no muestra amarilleo. Además, la emulsión posee una estabilidad característica frente a los esfuerzos
 15. mecánicos. También se deja mezclar bien SiO₂.

- La película se seca a temperatura ambiente de este latex, posee no obstante sus propiedades de blandura y elasticidad una buena resistencia al tricloroetileno, que todavía puede corregirse mediante adición de ácido
20. clorhídrico diluido (valor de pH 2 aproximadamente). También el termoendurecimiento a 80°C. (con o sin adición de ácido) mejora algo la resistencia frente al tricloroetileno.

- La emulsión regulada con ácido clorhídrico al
25. 10% a un pH de 3 se utiliza como enrase para tejidos de



289642

- nylon de la forma siguiente. Un tejido de hylon se reviste dos veces bajo secado intermedio con esta emulsión en una máquina extendidora con distribución por aire y se endurece durante 5 minutos a 140°C. (revestido: aproximadamente de 20 a 25 g de resina por m² de tejido de nylon.

El tejido de nylon posee un toque blando seco y una buena solidez al tricloroetileno.

La prueba Heermann (columna de agua en cm) vale:

10. a) 145 cm (máximo = 140 cm) antes del tratamiento de tricloroetileno.
- b) 112 cm (máximo = 150 cm) después del tratamiento de tricloroetileno.
- 15.

EJEMPLO 8.

- Se disuelven 5 partes de un emulsor obtenido mediante esterificación de un producto de condensación de una amina superior y 80 moles de óxido de etileno con ácido sulfamínico bajo adición de urea, así como 2 partes del producto de condensación de nonilfenol y 9 moles de óxido de etileno en 145 partes de agua desionizada. Después se disuelven en la solución de emulsor descrita, 3 partes de acrilato cálcico (3%) y seguidamente se adicionan todavía 5 partes de N-metilolacrilamida en forma de una so-



289642

lución acuosa al 60% (3%) así como 94 partes de acetato de vinilo (94%). La mezcla se homogeneiza a temperatura ambiente, para lo cual se calienta a 50°C., en un recipiente con agitador de 500 cc y bajo atmósfera de nitrógeno la mitad de esta preemulsión. El recipiente con agitador está provisto de refrigerador a reflujo, termómetro y un recipiente de adición gota a gota agitable.

- A 50°C, de temperatura interior, se adiciona
10. una solución de 0,1 parte de metabisulfito sódico en una parte de agua, así como una solución de 0,14 partes de persulfato potásico en 3 partes de agua. Tras unos diez minutos se inicia la adición gota a gota de la mitad restante de la preemulsión. La duración de
 15. la adición gota a gota asciende a unos 30 minutos, para lo cual después de cada diez minutos se cede una solución de 0,07 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua. Después de finalizar la adición gota a gota, se añaden de nuevo 0,07 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua, así como 0,1 parte de metabisulfito sódico en una parte de agua, con lo que se inicia un pequeño ascenso de temperatura hasta unos 56°C. En el término de las 16 horas ulteriores, la polimerización se lleva al final a unos 52-54°C, para lo cual se añade después de finalizar la adición
 25. gota a gota a intervalos de tiempo de 30 minutos, todavía cinco veces una solución de 0,07 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua.



Se obtienen 268 partes de una emulsión pura viscosa fluida con un contenido seco de 39,7%. El rendimiento polímero asciende al 98,5% del valor teórico. La emulsión es estable durante 17 días a 60°C.

5. Un ensayo realizado en forma análoga con 97 partes de acetato de vinilo y 5 partes de N-metilolacrilamida al 60%, pero bajo omisión del acrilato cálcico, ya dá durante la polimerización, formación de gránulos y precipitación total del polimerizado en forma de una suspensión.

10. EJEMPLO 9.

- Se disuelven 2,5 partes de dodecilfenilsulfonato sódico y 2,5 partes de sulfato de sodio-laurilo en 145 partes de agua desionizada y se adiciona la solución de 3 partes de acrilato cálcico (3%). Seguidamente se adicionan 3,34 partes de metilolacrilamida como solución acuosa al 60% (2%), así como 95 partes de estírol (95%). La mezcla se homogeneiza a temperatura ambiente, después se calienta a una temperatura interior de 40°C., la mitad de esto en un aparato análogo al descrito en el ejemplo 8. Luego se adiciona una solución de 0,1 parte de metabisulfito sódico en 1 parte de agua, así como una solución de 0,14 partes de persulfato potásico en 3 partes de agua. La temperatura se eleva unos 5°C. En el término de 20 minutos se adiciona en forma de gotas la mitad restante de la emulsión previa. Tras finalizar la adición gota a gota se adiciona de nuevo una solución de 0,1 parte de metabisulfito sódico en 1 parte de agua, así como una solución de 0,07 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua, con lo que se aumenta la temperatu-



2 8 9642

- ra hasta 57°C. En el término de otros 18 minutos, la polimerización se lleva hasta el final a unos 50-55°C., con lo que se añade de la adición gota a gota en intervalos de tiempo de 30 minutos, todavía 7 veces una solución de 0,07 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua.
- 5.

Se obtiene una solución de 267 partes de una emulsión pura, viscosa fluida con un contenido seco de 39,1% y un rendimiento polímero del 98% del valor teórico.

10. La emulsión, todavía es estable después de 13 días a 60°C.

Un ensayo realizado en forma análoga con 98 partes de estírol y 3,34 partes de solución al 60% de N-metilolacrilamida, pero con omisión de acrilato cálcico, ya coagula totalmente durante la polimerización.

15.

EJEMPLO 10.

- Se disuelven 2,4 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 2,4 partes de sulfato de sodio-laurilo en 197 partes de agua y se adicionan 24 partes de una solución al 10% de crotonato cálcico (1,5%), 8,0 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (3%), así como 112,8 partes de cloruro de vinilideno (70,5%) y 40,0 partes de acetato de vinilo (25%). La mezcla se calienta a 50°C
- 20.
25. en un matraz con agitador de 500 cc después de lo cual



239642

5. se adiciona una solución de 0,1 parte de bisulfito sódico en una parte de agua, así como una solución de 0,2 partes de persulfato potásico en 4 partes de agua. En intervalos de tiempo de dos horas, todavía se adiciona por dos veces la misma solución de persulfato potásico, y después de otras dos horas se refrigera a temperatura ambiente.

10. Se obtienen 397 partes de una emulsión siruposa fluida, estable y pura con un contenido seco del 36% y un rendimiento polímero de 86-87% del valor teórico. El pH asciende a 5,2.

EJEMPLO 11.

15. Se disuelven 2,4 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 2,4 partes de sulfato de sodio-laurilo en 247 partes de agua y se adicionan 30,0 partes de una solución al 16% de acrilato magnésico (1,5%), 6,4 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (3%), así como 102 partes de cloruro de vinilideno (85%) y 9,6 partes de acrilato de laurilo (8%). La mezcla se polimeriza en un total de 14 horas según el método descrito en el ejemplo 10. Se obtienen 382 g de una emulsión pura, siruposa fluida con un contenido seco de 28,6% y un rendimiento polímero de 87% aproximadamente del valor teórico. El pH asciende a 5,5. La emulsión es estable y todavía inalterada después de 6 semanas.

EJEMPLO 12.

25. Se disuelven en 218 partes de agua, 2,4 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 2,4 partes de sulfato de sodio-laurilo y se adicionan 2,4 partes de acrilato



2 3 3642

de bario (1,5%), 8,0 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (3%), así como 112,8 partes de acetato de vinilo (70,5%) y 40 partes de N-tercibutilacrilamida (25%).

5. La mezcla se polimeriza según el método descrito en el ejemplo 10 y tras agitación en frío se diluye con 150 partes de agua. Se obtienen 555 partes de una emulsión cremosa espesa, con un contenido seco de 30,0% y un rendimiento polimero de aproximadamente el 100% del valor teórico. El pH asciende a 4,8. La emulsión todavía es estable después de seis semanas de almacenamiento.

EJEMPLO 13.

15. Se disuelven en 309 partes de agua, 5,0 partes de un producto de reacción de un mol de alcohol hidroabietínico y 30 moles de óxido de etileno y se adicionan 7,75 partes de una solución al 25,9% de acrilato cálcico (2%), 5,35 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (3%), 10 partes de N,N-dietilamino-propilacrilamida (10%), así como 60 partes de acrilato 2-etilhexílico (60%) y 25 partes de cloruro de vinilideno (25%). La mezcla se somete a un matraz con agitador de 500 cc y se hace pasar CO₂ durante 15 minutos a temperatura ambiente. Luego se reduce la corriente de



- CO₂ y se calienta a una temperatura interior de 50°C., después de lo cual se adiciona una solución de 0,1 parte de bisulfito sódico en una parte de agua, así como una solución de 0,3 partes de persulfato potásico en
5. 6 partes de agua. La temperatura se eleva paulatinamente hasta unos 70°C., y se rebaja de nuevo lentamente. Después de una hora y media se eleva a aproximadamente 75°C., y todavía se polimeriza otra hora y media a esta temperatura. Luego se enfría a temperatura ambiente.
10. Se obtienen 429 partes de una emulsión siruposa con un contenido seco de 22,75% y un rendimiento polímero de 92-93% del valor teórico. El pH asciende a 8,2.

EJEMPLO 14.

15. Se disuelven en 253 partes de agua, 6 partes de metosulfato lauroilamidopropil-trimetilamónico y se adicionan 7,1 partes de una solución al 25,9% de acrilato cálcico (1,5%), 6,4 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (3%), 12 partes de una solución
20. acuosa al 50% de N,N-dietilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloracetamida (5%), así como 78,6 partes de acetato de vinilo (65,5%) y 30,0 partes de cloruro de vinilideno (25%). La mezcla se calienta a 50°C en un matraz con agitador de 500 cc de capacidad y se adi-
25. ciona una solución de 0,1 parte de bisulfito sódico en



289642

una parte de agua, así como una solución de 0,3 partes de persulfato amónico en 3 partes de agua. Después de dos horas se adicionan nuevamente 0,3 partes de persulfato amónico disueltos en 3 partes de agua, después de 5. otras dos horas se eleva la temperatura a unos 70°C y se polimeriza todavía durante una hora a esta temperatura, después de lo cual se enfría.

Se obtienen 395 partes de una emulsión de consistencia untuosa, que muestra un contenido seco de 30,8% 10. y un rendimiento polimero de 96-97% del valor teórico. El pH asciende a 4,4.

La emulsión todavía es estable después de un mes de almacenamiento. Se diluyen 333 g de la emulsión arriba descrita con aproximadamente 30% de contenido seco, con 15. agua hasta formar un litro y se adicionan 5 g de cloruro amónico. Un tejido de algodón, así como un tejido de punto de nylon se inmergen, fulardean y secan a 80°C sobre un bastidor de tensión, y luego se endurece todavía 4 1/2 minutos a 160°C. Ambos tejidos dan, sin lavar, un efecto 20. de apresto muy elevado (nota máxima 5), y después de lavar el algodón 3 veces con SNV-4, o bien después de lavar el género de punto de nylon 3 veces con SNV-1, todavía se obtiene la nota 3 para el efecto de apresto.



289642

EJEMPLO 15.

5. Se disuelven en 154 partes de agua, 2,5 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 2,5 partes de sulfato de sodio-laurilo, y se adicionan 1,0 partes de acrilato cálcico (1%), 5,0 partes de solución al 60% de N-metilolacrilamida (3%), 26 partes de acrilonitrilo (26%), 70 partes de acrilato de 2-etilhexilo (70%) y 0,5 partes de persulfato amónico. La mezcla se calienta a 50°C en un matraz con agitador de 500 cc de capacidad, y se adiciona una
10. solución de 0,1 partes de metabisulfito sódico en 5 partes de agua. Después de aproximadamente una hora se adiciona la solución de 0,3 partes de persulfato amónico en 5 partes de agua y se polimeriza todavía durante otras 3 horas a 60-65°C, después de lo cual se refrigera a temperatura
15. ambiente.

Se obtienen 267 partes de una emulsión pura de consistencia untuosa, que muestra un contenido seco de 36,2% y un rendimiento polímero de 97% aproximadamente. El pH asciende a 4,85. La emulsión todavía es estable
20. después de unos 6 meses.

Por kg de la emulsión arriba descrita se adicionan 20 cc de una solución al 25% de cloruro amónico. Luego la emulsión se aplica mediante cilindro y en una máquina aplicadora especial sobre un tejido según un arte
25. cualquiera y al tejido así cubierto se le aplica materia



289642

espumosa, de preferencia espuma de poliuretano. La aplicación de la emulsión alcanza entre 40-60 g/m². Seguidamente se seca en el canal de aire caliente o sobre cilindros, y todavía se endurece suplementariamente durante 5 minutos a 150°C. Las aplicaciones preparadas de esta forma son estables frente a múltiples lavados hasta el grado SNV-2, así como frente a purificación seca (tricloroetileno).

EJEMPLO 16.

10. Se disuelven en 2555 partes de agua, 24 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 24 partes de sulfato de sodio-laurilo y se adicionan 190 partes de una solución al 25,3% de acrilato cálcico (4%), 64 partes de una solución al 56% de N-metilolacrilamida (3%), así como 96 partes de
15. acrilato de metilo (8%) y 1020 partes de cloruro de vinilideno (85%).

La mezcla se calienta aproximadamente 30°C, en un matraz con agitador de 5 litros de capacidad y luego se adiciona una solución de 0,5 g de bisulfito sódico en 5 g de
20. agua, así como una solución de 2 g de persulfato amónico en 20 g de agua. La temperatura se eleva lentamente hasta 46°C aproximadamente en el término de 5-6 horas. Después de la elevación de la temperatura, se adicionan de nuevo una solución de 0,5 g de bisulfito sódico en 5 g de agua,
25.



289642

así como una solución de 2 g de persulfato amónico en 20 g de agua, se calienta a 60°C durante 30 minutos y se polimeriza todavía a esta temperatura otras 5 horas. Se refrigera a temperatura ambiente y se obtienen 3980 partes de

5. una emulsión diluida y pura, que todavía es totalmente estable después de dos meses de almacenamiento. El contenido seco asciende a 30,8%, el rendimiento de polímero al 98% aproximadamente del valor teórico y el pH a 5,15.

Un papel pintado de 80% de celulosa al sulfito

10. blanqueada, 20% de celulosa de abedul, 15% de caolín, 0,5% de cola de resina y 2% de sulfato de aluminio se estratifica de un solo lado 3 veces con una máquina de pintar mediante la emulsión arriba descrita. Con anterioridad se adiciona a la emulsión todavía el 5% de cloruro de amonio calculado sobre el contenido de resina del 30,8%.

15. Después de cada estratificación se seca durante 30 segundos a 130°C aproximadamente. La velocidad de la máquina asciende a 1,8 m/min. Se obtienen los valores siguientes (los números en parentesis son los valores de los papeles no

20. tratados):

Estratificación en g/m^2	:	8,0	(-)
Estratificación en %	:	13,8	(-)
papel bruto en g/m^2	:	96	(83)

25.



289642

- | | | | | |
|-----|--|---|-------|----------|
| | carga de rotura en kg | : | 6,880 | (5,920) |
| | alargamiento en % | : | 2,8 | (2,2) |
| | longitud de rotura en m | : | 4390 | (4500) |
| | resistencia al desgarre en g: | | 31 | (12,8) |
| 5. | presión de reventado en kg/cm ² : | | 2,485 | (2,192) |
| | número de pliegues | : | 178 | (181) |
| | permeabilidad al aire | | | |
| | cm ³ /seg. lado de fieltro | : | 0,001 | (0,49) |
| | cm ³ /seg. lado de tamiz | : | 0,077 | (0,515) |
| 10. | Permeabilidad al vapor de agua en g de agua por m ² de papel por día | | | |
| | a) valor medio del papel no plegado a un precipitado de humedad del 65% durante 10 días | | | 15 (778) |
| | b) valor medio del papel con doblado cruzado a un precipitado de humedad del 65% durante | | | |
| 15. | 10 días | | | 24 (825) |
| | Permeabilidad a las grasas (según método Tappi-Standard T-454, pero con aceite mineral en lugar de esencia de trementina): | | | |
| 20. | Resultado: En papel no tratado plegado y no plegado, después de cinco segundos en cuatro pruebas, son las cuatro pruebas permeables a las grasas. En papeles tratados (no plegados), después de sesenta minutos son todavía las cuatro | | | |
| 25. | pruebas impermeables a las grasas. | | | |



289642

EJEMPLO 17.

5. Se disuelven en 254 partes de agua, 2,4 partes de fenildodecilsulfonato sódico y 2,4 partes de sulfato de sodio-laurilo y se adicionan 7,4 partes de una solución acuosa al 24,4% de acrilato de estroncio (1,5%), 6,0 partes de una solución acuosa al 60% de N-metilolacrilamida (3%), 84,6 partes de acetato de vinilo (70,5%) y 30,0 partes de cloruro de vinileno (25%). La mezcla se polimeriza según el método descrito en el ejemplo 10. 21.

Se obtienen 395 partes de una emulsión siruposa con un contenido seco de 26,4%. El pH asciende a 5,0.

EJEMPLO 18.

15. 250 g de una emulsión acuosa al 40% de un polimerizado mixto a base de 90% de acetato de vinilo, 8% de metiléter de metilolacrilamida y 2% de acrilato cálcico, 5 g de nitrito amónico o 10 g de cloruro de zinc, exento de agua y 150 g de una solución acuosa al 50% de una mezcla de una parte de dimetiloletilemurea y una parte de hexametiléter de hexametilolmelamina se sitúan en un litro con agua. Un tejido de algodón se exprime a un 70% con esta solución, se seca a 80°C sobre un bastidor de tensión y endurece a 155-160°C durante cuatro y medio minutos. Se obtiene un tejido con efecto de apresto excelente (nota máxima 5). El 20. 25.



- 32 -

289642

tejido se lava luego 5 veces según SNV-4 en la máquina de lavar, con lo que se obtiene la nota 4. Seguidamente se clora y se seca según AATCC. Si no se inicia decoloración, tampoco se lava cinco veces según SNV-4.

= . =



= 33 =

289642

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 8062/62 del 5 de julio de 1962 y Nº del 6 de junio de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de polimerizados mixtos estables, de amidas N-metilol sustituidas de un ácido mono o dicarboxílico insaturado alfa-beta-etilénico, o de éteres de estas metilolamidas, mediante polimerización de la emulsión acuosa de los compuestos monómeros, caracterizado porque la polimerización se realiza bajo adición de dosis subordinadas de una sal alcalinotérrea soluble en agua de un ácido monocarboxílico insaturado alfa:beta-etilénico.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza en emulsión acuosa

a) 0,25-10% en peso de una sal alcalinotérrea de un ácido monocarboxílico insaturado alfa:beta-etilénico,



289042

- b) 0,25-30% en peso de una N-metilolamida o éter de N-metilolamida de un ácido mono o dicarboxílico alfa:beta-insaturado, y
5. o) 995-60% en peso por lo menos de otro compuesto copolimerizable.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente a) es acrilato cálcico.
10. 4. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente d) es N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida o un alquiléter de N-metilolacrilamida o bien de N-metilolmetacrilamida.
15. 5. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente e) es un éster de un ácido de la serie del ácido acrílico y de un alcohol, N-tercibutilacrilamida, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estírol o la N,N-dietilamino-propilacrilamida eventualmente cuaternizada.
20. 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la polimerización
25. de la emulsión se realiza con ayuda de un emulgente anionactivo o no-ionógeno.

= 35 =



289642

7. Procedimiento para la preparación de polimerizados mixtos estables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de julio de 1963.

p. a.

JAI ME ISE RN MIR ALLES