



1964  
306998

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE EMULSIONES DE  
COMPUESTOS POLIMERIZABLES INSATURADOS", a favor de la firma  
suiza CIBA SOCIETE ANONYME; residente en BASILEA (Suiza).

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención es un proce-  
dimiento para polimerización de emulsiones de compuestos  
polimerizables insaturados, que se caracterizan porque  
se utiliza como emulgente éter endurecible soluble en  
5. agua, de metilolmelaminas o metilolureas, cuyos gru-  
pos metilol están eterificados con alcoholes monovalen-  
tes, que contienen por lo menos cuatro átomos de carbono  
y con glicoles de polietileno.

Esto éter endurecible o bien reticulable,  
10. soluble en agua, a utilizar, de acuerdo con la inven-



ción, puede prepararse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo a partir de a) productos de condensación de formaldehído de melamina o urea, b) alcoholes monovalentes que muestran por lo menos 4, de preferencia de 4 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo n-amilalcohol, 5. [pentanol-(1)], hexanol-(1), 2-etil-butanol-(1), alcohol bencílico o en especial alcohol n-butílico, y c) glicoles de polietileno.

Entre los glicoles de polietileno son adecuados, 10. por ejemplo, los que presentan un peso molecular de 600 a 20'000, en donde son ventajosos los glicoles de polietileno cuyo peso molecular se halla entre 1000 y 5000.

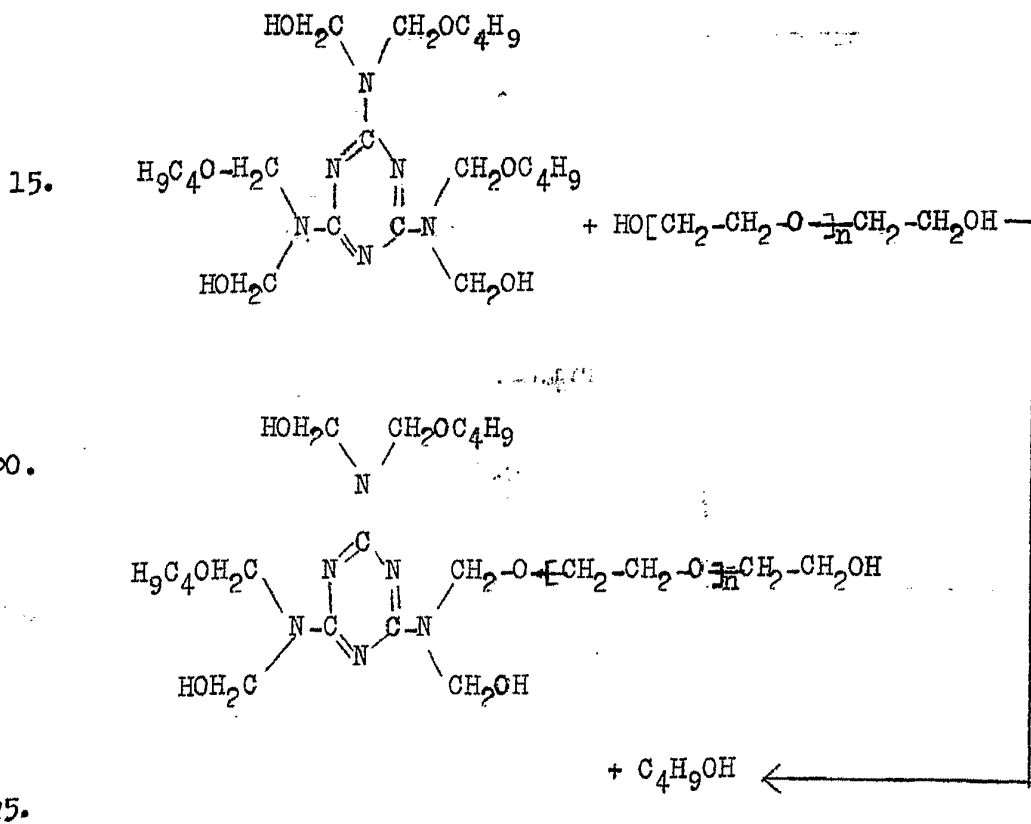
Eteres endurecibles o bien reticulables solubles 15. en agua adecuados, de metilolmelaminas, cuyos grupos de metilol se esterifican exclusivamente con n-butanol y con glicoles de polietileno, se pueden obtener, por ejemplo, al transformar primero un mol de melamina con 3 a 6 moles de formaldehído en forma usual en las poli- 20. metilolmelaminas correspondientes, esterificar por lo menos una parte de los grupos metilol con n-butanol y hacer reaccionar con el glicol de polietileno, el producto de esterificación obtenido mediante calentamiento a temperaturas elevadas, de unos 95 a 100° C en 25. vacío (por ejemplo de 15 a 20 mm Hg), de preferencia



DIC. 1964

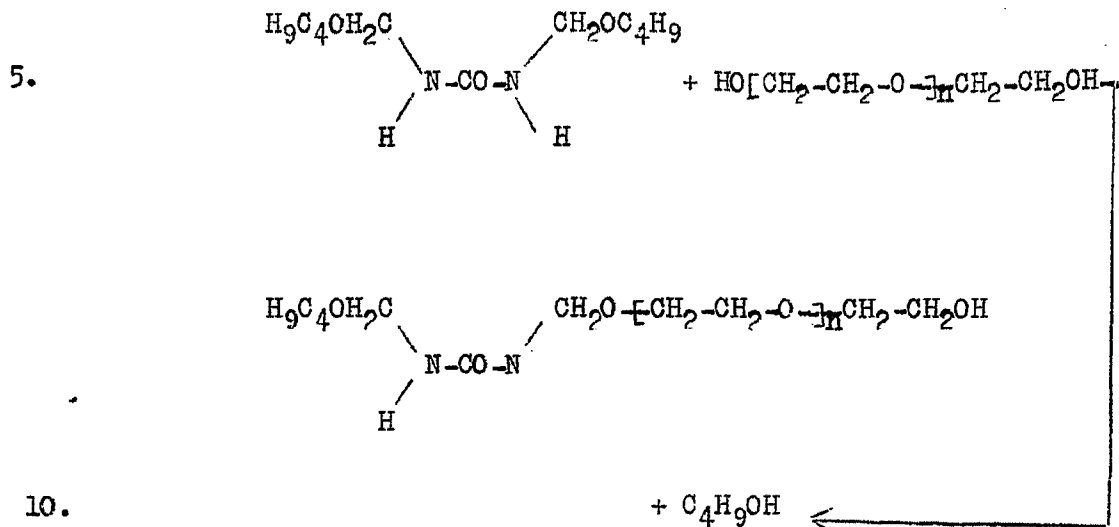
en presencia de una dosis adecuada de ácido, como ácido acético. Un procedimiento especialmente ventajoso para la preparación de éteres mixtos solubles en agua, del tipo indicado, consiste esencialmente en que se

5. parte, por ejemplo de éteres butílicos de polimetilolmelamina que muestran varios grupos de éter butílico, y una parte de estos grupos de éster butílico se transforman mediante calentamiento del éter butílico con el glicol de polietileno a unos 95 a 100° C en vacío, en grupos de éter de poliglicol, lo cual se puede representar por ejemplo mediante el esquema reaccional siguiente:





Eteres mixtos solubles en agua de metilolurea se dejan preparar en forma análoga, por ejemplo de acuerdo con el esquema reaccional siguiente:



al entrar emulsores utilizados de acuerdo con la invención en la polimerización de emulsión de compuestos mono o poli-insaturados, polimerizables, en especial de derivados de etileno con la agrupación



se pueden obtener emulsiones acuosas estables de polímero con propiedades tecnológicas especialmente buenas.



- Se pueden preparar homopolímeros o copolímeros, en los que en último caso se utilizan como comonomeros, asimismo compuestos polimerizables, que por sí solos no son polizables en emulsión. Se obtienen resultados especialmente ventajosos al utilizar como emulsores, éteres endurecibles, solubles en agua, de metilolmelaminas, cuyos grupos de metilol se esterifican exclusivamente con n-butanol y glicoles de polietileno de peso molecular entre 1000 y 5000.
5. Entre los compuestos monómeros, que pueden aprovecharse para la polimerización de emulsión, de acuerdo con la invención, son de citar por ejemplo: los ésteres vinílicos de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato vinílico, formiato vinílico, butirato vinílico, trifluoroacetato vinílico o benzoato vinílico, además cetonas vinilalquílicas, haluros vinílicos, como cloruro vinílico, fluoruro vinílico, clorofluoretileno o cloruro de vinilideno, compuestos vinilarílicos, como estireno y estirenos sustituidos, además compuestos de la serie del ácido acrílico, como éster de ácido acrílico y alcoholes o fenoles, por ejemplo acrilato etílico, acrilato n-butílico, acrilato dodecílico, acrilato octadecílico, acrilato fenílico, ésteres de ácido acrílico derivados de alcoholes que contienen átomos de nitrógeno básicos, o sus compuestos de amonio cuaternario, el acrilato
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

30 6398



11

- nitrilo o la amida de ácido acrílico o sus derivados sustituidos en el nitrógeno de la amida, como amidas de ácido acrílico N-monoalquilo- o N,N-dialquilo-sustituidas, por ejemplo acrilamida N-tercibutílica y acrilamida N,N-dietílica, amidas de ácido acrílico, que contienen nitrógeno de amina terciario enlazado en el radical en forma de amida, por ejemplo aminopropilacrilamida dietílica, y sus productos de cuaternización, amidas de ácido acrílico N-alquilol-sustituidas, por ejemplo la amida del ácido N-metilolacrílico, y éteres alquílicos correspondientes, por ejemplo amida del ácido N-metoxi-, N-etoxi- o N-butoximetilacrílico, además derivados análogos del ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico o ácido itacónico o además el ácido acrílico o ácido metacrílico, eventualmente en forma de sus sales, como en especial en forma de sus sales alcalinotérreas. Además se pueden utilizar olefinas polimerizables, como isobutileno, butadieno, 2-cloro-butadieno o compuestos heterocíclicos con por lo menos un grupo vinílico, como N-vinil-pirrolidona, N-vinil-imidazol, vinilpiridinas o vinilquinoleinas, asimismo hidrocarburos insaturados como canfeno o por último éteres insaturados, como éter divinílico o éter isobornil-alílico.
25. La polimerización de emulsión se efectúa generalmente bajo condiciones usuales en la técnica de polimerización. Así se pueden utilizar de prefe-



1964

- rencia catalizadores de polimerización. Como tales pueden usarse los compuestos usuales que catalizan polimerizaciones, como peróxidos o persales orgánicas o inorgánicas, solubles en agua, por ejemplo ácido paracético, superóxido de hidrógeno, percarbonatos, persulfatos, en especial persulfato potásico o amónico o perboratos. Su adición se dosifica en forma de por sí conocida, según el curso reaccional deseado o las propiedades deseadas del polímero. Para modificar la velocidad reaccional de la polimerización y el peso molecular del polímero se pueden adicionar los llamados reguladores, como por ejemplo mercaptanos y terpenos.
- Además es ventajoso realizar la polimerización de emulsión en ausencia de aire o de oxígeno y en presencia de gases inertes como nitrógeno. Además es posible juntar los catalizadores y reguladores citados, los llamados activadores. Tales activadores, son por ejemplo, compuestos de azufre inorgánicos, oxidables, conteniendo oxígeno, como bisulfito sódico, bisulfito amónico o tiosulfato sódico. Mediante la presencia simultánea de los activadores citados y de los catalizadores de polimerización que ceden oxígeno, ya se sabe que se origina el llamado sistema Redox, que influye favorablemente en el proceso de polimerización. Como activadores pueden hallar aplicación asimismo, aminas terciarias
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



alifáticas, solubles en agua, como trietanolamina o dietil-etanolaminas. En el medio de polimerización acuoso se puede adicionar en forma conocida, asimismo sustancias tampón, por ejemplo fosfatos alcalinos.

5. En general es ventajoso utilizar para la polimerización de la emulsión, agua desionizada.

La polimerización de emulsión puede realizarse a temperatura ordinaria. Pero es ventajoso polimerizar a temperatura elevada, por ejemplo de 35 a 80° C. De preferencia se trabaja a valores de pH de aproximadamente 6 a 8.

10. La dosis a utilizar como emulgente de acuerdo con la invención en la polimerización de emulsión, de éter mixto endurecible soluble en agua, del tipo indicado, puede oscilar ventajosamente dentro de amplios límites. En general se utiliza este emulgente en dosis de aproximadamente el 10 al 50% en peso, calculado sobre los monómeros a polimerizar en emulsión acuosa.

15. Con los emulgentes propuestos se pueden preparar emulsiones de polímero estables, de las cuales se obtienen, en especial tras adición de endurecedores, por ejemplo de ácidos o sales orgánicos o inorgánicos, como ácido p-toluol-sulfónico, rodanuro amónico o cloruro amónico, calentando a por ejemplo 120-150°C. sobre agua y muchos disolventes orgánicos, películas, recubrimien-
- 20.
- 25.



tos e impregnaciones estables.

- Las dispersiones de polimerización obtenibles con los emulgentes propuestos pueden utilizarse para la preparación de recubrimientos e impregnaciones sobre
5. textiles, cuero, papel o madera, como pigmentos para esmaltes acuosos para superficies metálicas, por ejemplo como base para nitrolacas para automóviles, para obtener películas o láminas, así como también ventajosamente como fijadores para pigmentos, por ejemplo para
10. pigmentos de estampación.

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento sobre el peso.

#### E J E M P L O 1

15. Homopolímero de acetato vinílico.
- Una pre-emulsión se prepara a partir de 100 partes de acetato vinílico, 50 partes de emulgente A, cuya preparación se describe ulteriormente, y 208 partes de agua desionizada. La mitad de esta preemulsión se
20. calienta a una temperatura de 62° C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo cuenta gotas. luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en 2 partes de agua desionizada y

30 8998

- 10 -



- 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua desionizada. Después de ello se aumenta la temperatura unos 4° C., se adiciona la mitad de pre-emulsión en el término de 85 minutos. Durante el aflujo se adicionan 4 veces 0,05 partes, cada vez, de persulfato potásico en 1,5 partes de agua desionizada. Tras finalizar la adición gota a gota se repite la adición de catalizador todavía 5 veces después de 30 minutos cada vez y se polimeriza posteriormente todavía durante 10 horas. Se obtiene una emulsión semiviscosa, estable, del homopolímero. El rendimiento de polímero asciende al 86,7% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras el endurecido a 130° C bajo adición de algunas gotas de ácido clorhídrico, insoluble en tricloroetileno hirviente.

El emulgente A utilizado en este ejemplo puede prepararse como sigue:

- 1056 partes de solución de formaldehído acuosa, (40% en volumen) se tratan en un recipiente con agitador con 32 partes de amoníaco acuoso concentrado y se calienta a 60°C. A ello se adicionan 226 partes de melamina y se destila a 80° aproximadamente 237 partes de una mezcla acuosa. Luego se trata con 880 partes de n-butanol y se calienta de nuevo en vacío, con lo que se separa la mezcla butanol-agua que destila al precipitar y



- la capa superior butialcohólica discurre de nuevo en el recipiente reaccional. Tan pronto como se han precipitado 208 partes de agua (conteniendo butanol), se trata con 6 partes de ácido fórmico mezclado con 9 partes de
5. n-butanol. Luego se destila de nuevo, con lo que el alcohol butílico pasa en la destilación y en la eterificación se forma agua. Cuando se destila aproximadamente de la mitad a dos tercios del n-butanol excedente (es decir de 450 a 600 partes en volumen) se adicionan
10. 1000 partes de polietilenglicol de peso molecular 4000 (Carbowax 4000) y 5 partes de ácido acético. Después se destila de nuevo a 80°C, hasta que se destilan en total 830 partes de n-butanol. Luego se provee el recipiente reaccional con un refrigerador por reflujo y se
15. calienta, sin vacío, de nuevo a 90-100°C., hasta que una prueba extraída en agua (aproximadamente 1:1) se disuelve para formar una solución transparente. A continuación se trata con 12,5 partes de tristanolamina, se deslía y se enfría. Se obtienen unas 1930 partes de
20. una masa incolora, similar a ocre (emulgente A).
- En lugar del emulgente A también se puede utilizar el emulgente B descrito a continuación para la polimerización de emulsión:

30 6998



Emulgente B.

- 100 partes de una solución n-butilalcohólica que muestra un contenido seco de aproximadamente el 80%, de un n-butiléter de hexametilomelamina se calienta, en vacío de 20 mm Hg, a 95-100°C, con 100 partes de glicol de polietileno de peso molecular 4000 en presencia de 5 partes de ácido acético glacial, hasta que se destilan 25 partes de alcohol butílico y el producto llega a ser soluble en agua. Luego se trata con 6 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y se agita. Tras largo reposo y refrigeración se separa la solución clorhídrica. Se obtiene un emulgente endurecible, en forma de cera, fácilmente soluble en agua (= emulgente B).

E J E M P L O 2

Copolímero de acrilato n-butílico/acrilonitrilo.

- Una preemulsión se prepara a partir de 80 partes de acrilato n-butílico, 20 partes de acrilonitrilo, 25 partes del emulgente A, descrito en el Ejemplo 1 y 172 partes de agua desionizada. La mitad de esta preemulsión se calienta a una temperatura interior de 56°C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto con agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adiciona 0,1 partes de bisulfito sódico en 1 parte de agua y 0,1 partes



- de persulfato amónico en 3 partes de agua. Después de lo cual, la temperatura interior se aumenta unos 2° C., se adiciona gota a gota la otra mitad de la preemulsión en el término de 30 minutos. El aflujo contiene 0,4
5. partes de persulfato amónico en 12 partes de agua desionizada. Tras finalizar la adición gota a gota se eleva la temperatura de baño a 70°C y se polimeriza a esta temperatura todavía durante 4 horas. Se obtiene una emulsión semiviscosa del copolímero. El rendimiento de
10. polímero asciende al 93% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras el endurecimiento a 130°C, insoluble en tricloroetileno.

E J E M P L O 3

Copolímero de estireno/acrilato n-butílico.

15. Una emulsión previa se prepara a partir de 70 partes de estireno, 30 partes de acrilato n-butílico, 50 partes del emulgente A descrito en el ejemplo 1, 0,5 partes de trietanolamina y 256 partes de agua desionizada. La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una
20. temperatura interior de 55° C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en 2

30 6998



- partes de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua desionizada. Después de ello se aumenta la temperatura interior unos 5° C., se añade gota a gota la otra mitad de la preemulsión en el término de 40 minutos.
5. Durante el aflujo se adicionan dos veces 0,05 partes, cada vez, de persulfato potásico en 1,05 partes, cada vez, de agua desionizada. Tras finalizar la adición gota a gota se repite la adición del catalizador todavía 7 veces después de 30 minutos en cada caso. Luego se eleva la temperatura del baño a 70° C y a esta temperatura se polimeriza todavía durante 6 horas. Se obtiene una emulsión viscosa estable del copolímero. El rendimiento polímero asciende al 93,5% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras el endurecimiento a 130° C., bajo adición de algunas gotas de ácido clorhídrico, insoluble en tricloroetileno.
- 10.
- 15.

#### E J E M P L O 4

Copolímero de acrilato etílico/acrilonitrilo.

20. Una pre-emulsión se prepara a partir de 70 partes de acrilato etílico, 30 partes de acrilonitrilo, 50 partes del emulgente A descrito en el ejemplo, 0,5 partes de trietenolamina y 256 partes de agua desionizada.



- La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura interior de unos 53° C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto con agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en dos partes de agua y 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua. Después de ello se asciende la temperatura interior unos 6° C, se adiciona gota a gota la otra mitad de la preemulsión en el término de 30 minutos. Durante la adición gota a gota se adiciona todavía 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua. Tras finalizar la adición gota a gota se repite la adición de catalizador todavía 8 veces después de 30 minutos en cada caso. Luego se eleva la temperatura del baño hasta 70°C y se polimeriza a esta temperatura todavía durante 6 horas. Se obtiene una emulsión de copolímero semiviscosa estable. El rendimiento de polímero asciende al 92,8% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras endurecimiento a 130°C. bajo adición de algunas gotas de ácido clorhídrico, insoluble en triclorotoleno hirviendo.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.



30 6998

E J E M P L O 5

Copolímero de acrilato n-butílico/acrilonitrilo/acrilato cálcico.

- Una pre-emulsión se prepara a partir de 68 partes de acrilato n-butílico, 30 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acrilato cálcico, 25 partes de emulgente descrito en el ejemplo 1, y 150 partes de agua desionizada. La mitad de esta preemulsión se calienta a una temperatura interior de 50° C. en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,1 partes de bisulfito sódico en 1 parte de agua desionizada y 0,1 partes de persulfato amónico en 3 partes de agua. Después de ello se eleva la temperatura interior en 6° C., se adiciona gota a gota la otra mitad de la pre-emulsión en el término de 30 minutos. Tras finalizar la adición gota a gota se asciende la temperatura interior a 68°C. La solución de catalizador restante se adiciona en forma de porciones con 0,05 partes de persulfato amónico en 1,45 partes de agua desionizada, durante 4 horas. Se obtiene una emulsión de copolímero, fluida. El rendimiento del polímero asciende al 94,0% del valor teórico. Una película preparada de esta emul-

30 6998



sión es, tras el endurecimiento a 130° C, insoluble en tricloroetileno.

E J E M P L O 6

5. Copolímero de acrilato n-butílico/éter metílico de metilolacrilamida/acrilato cálcico.

Una pre-emulsión se elabora a partir de 93 partes de acrilato n-butílico, 5 partes de éter metílico de metilolacrilamida, 2 partes de acrilato cálcico, 25 partes del emulgente A descrito en el ejemplo 1 y 170 partes de agua desionizada. La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura interior de 61° C, en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en 2 partes de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de desionizada. Después de ello se eleva la temperatura interior unos 9° C, se adiciona gota a gota la otra mitad de la pre-emulsión en el término de 55 minutos. Durante el aflujo se adicionan 3 veces 0,05 partes, cada vez, de persulfato potásico en 1,5 partes, cada vez, de agua desionizada. Tras finalizar la



- adición gota a gota se repite la adición de catalizador todavía 6 veces después de 30 minutos en cada caso y se polimeriza todavía durante 10 horas. El rendimiento de polímero asciende al 99,0% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras el endurecimiento a 130° C. bajo adición de algunas gotas de ácido clorhídrico, insoluble en tricloroetileno hirviente.
- 5.

#### E J E M P L O 7

- Copolímero de acrilato n-butílico/metilolacrilamida/acrilato cálcico.
- 10.

- Una pre-emulsión se elabora a partir de 92 partes de acrilato n-butílico, 5 partes de metilolacrilamida, 3 partes de acrilato cálcico, 25 partes del emulgente A descrito en el ejemplo 1 y 176 partes de agua desionizada. La mitad de esta preemulsión se calienta a una temperatura interior de 62° C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en 2 partes de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua desionizada. Después de ello se eleva la temperatura interior unos 80° C., se adiciona gota a gota la otra mitad de
- 15.
- 20.



30 6998

la pre-emulsión en el término de 30 minutos. Tras finalizar la adición gota a gota se repite la adición de catalizador todavía 9 veces después de 30 minutos en cada caso y a continuación se polimeriza todavía durante 3 horas. El rendimiento de polímero asciende al 98,2% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras el endurecimiento a 130°C bajo adición de algunas gotas de ácido clorhídrico, insoluble en tricloroetileno hirviente.

10. E J E M P L O 8

Copolímero de acetato vinílico/dietilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloroacetamida.

Una emulsión previa se elabora a partir de 95 partes de acetato vinílico, 5 partes de dietilaminopropilacrilamida cuaternizada con cloroacetamida, 50 partes del emulgente A descrito en el ejemplo 1 y 202 partes de agua desionizada. La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura interior de 61° C. en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, embudo de goteo y termómetro. Luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en 2 partes de agua y 0,1 partes de persulfato potásico disueltos en 3 partes de agua. Después de ello se an-

30 6998

A 1



menta la temperatura interior unos 40° C., se adiciona gota a gota la otra mitad de la pre-emulsión en el término de 30 minutos. Durante el aflujo se adicionan 2 veces 0,05 partes, cada vez, de persulfato potásico en 1,5 partes, cada vez, de agua. Tras finalizar la adición gota a gota se repite la adición de catalizador todavía 6 veces después de 30 minutos cada vez y se polimeriza todavía durante 6 horas. El rendimiento de polímero asciende al 87,2% del valor teórico.

10. E J E M P L O 9

Copolímero de acetato vinílico/acrilato cálcico.

Una pre-emulsión se elabora a partir de 98 partes de acetato vinílico, 2 partes de acrilato cálcico, 50 partes del emulgente A descrito en el ejemplo 1 y 209 partes de agua desionizada. La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura interior de 62° C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, embudo de goteo y termómetro. Luego se adicionan 0,2 partes de bisulfito sódico en 2 partes de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato potásico en 1,5 partes de agua desionizada. Después de ello se aumenta la temperatura interior unos 3° C., se adiciona gota a gota la otra

30 6998



- mitad de la pre-emulsión en el término de 60 minutos. Durante el aflujo se adicionan 4 veces 0,05 partes, cada vez, de persulfato potásico en 14,5 partes, cada vez, de agua desionizada. Tras finalizar la adición gota a
5. gota se repite la adición de catalizador todavía 5 veces después de 30 minutos en cada caso y se polimeriza todavía durante 10 horas, El rendimiento de polímero asciende al 84,6% del valor teórico. Una película preparada de esta emulsión es, tras el endurecimiento a
10. 130° C. bajo adición de algunas gotas de ácido clorhídrico, insoluble en tricloroetileno hirviendo.

#### E J E M P L O 10

Copolímero de acrilato n-butílico/acrilonitrilo/acrilato-cálcico.

15. Se elabora una pre-emulsión a partir de 68 partes de acrilato n-butílico, 30 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acrilato cálcico, 50 partes de emulgente C, cuya preparación se describe más abajo, 2 partes de trietanolamina y 112 partes de agua desionizada. La mitad
20. de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura inferior de 40°C. en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adi-

30 6998



- cionan 0,1 partes de bisulfito sódico en 1 parte de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato amónico en 1,5 partes de agua desionizada. Después de ello se eleva la temperatura interior 5,5°C., se adiciona gota a gota la otra mitad de la pre-emulsión, en el término de 30 minutos, a la cual se ha adicionado 0,3 partes de persulfato amónico disueltas en 9 partes de agua. Tras finalizar la adición gota a gota se adicionan 0,05 partes de persulfato amónico disueltas en 1,5 partes de agua y se repite esta adición todavía 2 veces después de 30 minutos en cada caso. A continuación se polimeriza todavía durante 3 horas. Se obtiene una emulsión fluida para. El rendimiento de plúmcro asciende al 83,8% del valor teórico. En 88 partes del polímero latex, obtenido, que muestra en total el 50% de contenido seco, se distribuyen mediante un molino de colorante húmedo, 12 partes de blanco de titanio. A 100 partes de la suspensión de pigmento obtenida, endurecible de por sí, se le adiciona una parte de ácido fórmico al 85% y 1 parte de una solución al 50% de nitrato amónico. Esparcida o rociada sobre una plancha de hierro o vidrio se obtiene, tras el secado y "secado a la estufa" durante 20 minutos a 120° C., una película tenaz y sólida al agua.
25. El emulgente C utilizado en este ejemplo se prepara como sigue :



30 6998

- 100 partes de una resina de urea-formaldehido (resina para barniz H53) eterificada con alcohol butílico se calienta en vacío a 80° C. con 100 partes de éter de poliglicol de peso molecular 1540 hasta que
5. son destiladas 15 partes de alcohol butílico, y el producto reaccional se deja disolver en agua 1:1 sin turbidez. La solución acuosa que se enturbia debilmente con el tiempo, se regula a un valor de pH de 7,9 mediante adición de trietanolamina. El producto se
10. presenta como fuertemente tensioactivo, y por ello se puede utilizar como emulgente y dispersante.

E J E M P L O 11

Copolímero de acrilato n-butílico/acrilonitrilo/acrilato cálcico.

15. Se elabora una preemulsión a partir de 68 partes de acrilato n-butílico, 30 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acrilato cálcico, 50 partes de emulgente D, cuya preparación se describe más abajo, 2 partes de trietanolamina y 112 partes de agua desionizada. La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura
20. interior de 40°C en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigera-

30 6098



dor por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,1 partes de bisulfito sódico disueltas en 1 parte de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato amónico disueltas en 1,5 partes de agua desionizada.

5. Después de ello se eleva la temperatura interior 5° C., se adiciona gota a gota la otra mitad de la pre-emulsión, en el término de 30 minutos, en la que se han adicionado 0,3 partes de persulfato amónico disueltas en 9 partes de agua. Tras finalizar la adición
10. gota a gota se adicionan 0,05 partes de persulfato amónico disueltas en 1,5 partes de agua y se repite esta adición todavía 2 veces después de 30 minutos en cada caso. Seguidamente se polimeriza todavía durante 3 horas. Se obtiene una emulsión fluída, pura. El rendimiento de polímero asciende al 91,2 % del valor teórico.
- 15.

95 partes del latex de polímero obtenido se tratan con 5 partes de una solución al 25% de fosfato amónico primario ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). El aglomerante catalizado, endurecible después de largo tiempo, se utiliza para

20. encolar tableros. Tras el secado, eventualmente a temperatura elevada, se obtiene un efecto de encolado sólido al agua.

El emulgente B utilizado para la polimerización se obtiene como sigue:

25. 100 partes de un producto de condensación de



30 6998

- urea y formaldehído -eterificado con alcohol butílico de/tratan con 12 partes de alcohol laurílico y se calienta en vacío hasta que se destilan 16 partes de alcohol butílico. Luego se trata con 100 partes de éter de poliglicol de peso molecular 1540 y se calienta en el refrigerador por reflujo a 95-100° C, hasta que el producto reaccional se disuelve claro en agua 1:1; La solución acuosa al 50% (emulgente D) se regula a un valor de pH de 8,0. Se enturbia con el tiempo pero muestra, a pesar de ello, una fuerza como emulgente y espumante. Si se calienta tras adición de ácido o un agente expendedor de ácido, se produce gelificación irreversible, floculación en solución diluida.

15. E J E M P L O 12

Copolímero de acrilato n-butílico/acrilonitrilo/acrilato cálcico.

20. Se elabora una pre-emulsión a partir de 68 partes de acrilato n-butílico, 30 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acrilato cálcico, 50 partes del emulgente C descrito en el ejemplo 10, 2 partes de trietanolamina y 112 partes de agua desionizada. La mitad de esta pre-emulsión se calienta a una temperatura in-



30 6998

- terior de 40° C. en un recipiente reaccional barrido con nitrógeno, que está provisto de agitador, refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de goteo. Luego se adicionan 0,1 partes de bisulfito sódico en 1
5. partes de agua desionizada y 0,05 partes de persulfato amónico en 1,5 partes de agua desionizada. Después de ello se eleva la temperatura interior unos 5,5° C., se adicionan gota a gota la otra mitad de la pre-emulsión, en el término de 30 minutos, en la que se han adicio-
10. nado 0,3 partes de persulfato amónico disueltas en 9 partes de agua; Tras finalizar la adición gota a gota se adicionan 0,05 partes de persulfato amónico disueltas en 1,5 partes de agua y se repite esta adición todavía 2 veces después de 30 minutos en cada caso. Seguidamente
15. se polimeriza r todavía durante tres horas. Se obtiene una emulsión pura, flúida. El rendimiento de polímero asciende al 93,8% del valor teórico.

E J E M P L O 13

20. Copolímero de acrilato n-butílico/acrilonitrilo/acrilato cálcico.

Se elabora una pre-emulsión a partir de 68 partes de acrilato n-butílico, 30 partes de acrilonitri-



30 6998

- lo, 2 partes de acrilato cálcico, 50 partes del emul-  
gente D descrito en el ejemplo 11, 2 partes de trieta-  
nolamina y 112 partes de agua desionizada. La mitad  
de esta preemulsión se calienta a una temperatura  
5. interior de 40° C., en un recipiente reaccional ba-  
rrido con nitrógeno, que está provisto de agitador,  
refrigerador por reflujo, termómetro y embudo de go-  
teo. Luego se adicionan 0,1 partes de bisulfito só-  
dico disueltas en 1 partes de agua desionizada y 0,05  
10. partes de persulfato amónico disueltas en 1,5 partes  
de agua desionizada. Después de ello se eleva la ten-  
peratura unos 5° C., se adiciona gota a gota la otra  
mitad de la pre-emulsión, en el término de 30 minu-  
tos, en la que se ha adicionado 0,3 partes de persul-  
15. fato amónico disueltas en 9 partes de agua. Tras fi-  
nalizar la adición gota a gota se añaden 0,05 partes  
de persulfato sódico disueltas en 1,5 partes de agua  
y se repite esta adición todavía dos veces después  
de 30 minutos en cada caso. Seguidamente se poli-  
20. meriza todavía durante 3 horas. Se obtiene una emul-  
sión fluida, pura. El rendimiento polímero asciende al  
91,2% del valor teórico.

= .. =



11 D

30 6998

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de las patentes suizas 15217/63 del 12 de Diciembre de 1963 y 13401/64 del 15 de Octubre de 1964, existiendo en ellas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la polimerización de emulsiones de compuestos polimerizables insaturados, caracterizado porque se utiliza como emulgente, éteres endurecibles, solubles en agua, de netilolmelaninas o netilolureas, cuyos grupos netilol están eterificados con alcoholes monovalentes que contienen por lo menos 4 átomos de carbono y con glicoles de polietileno.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza éteres endurecibles, solubles en agua, de netilolmelaninas, cuyos grupos netilol se hallan eterificados exclusivamente con n-butanol y glicoles de polietileno de peso molecular desde 1000 a 5000.

20.



30 6998

3. Procedimiento para polimerización de emulsiones de compuestos polimerizables insaturados.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación especificada en el índice anexo.

Madrid, a 11 de Diciembre de 1964

P.S.

JAIME ISERN

P. P.