

324590



324590

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 POLIMERIZADOS MIXTOS TERNARIOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea, (Suiza)

Objeto de este invento son dispersiones acuosas estables de polimerizados mixtos ternarios, especialmente aptas para el adobo del cuero y que se obtienen emulsionando en medio acuoso, en presencia de emulgentes:

- a) 1 a 4 partes en peso de acroleina,
- b) 10 a 20 " " de acrilonitrilo, y
- c) 79 a 85 " " de acrilato de etilo,

siendo la suma de a) + b) + c) de 100 partes en peso en to-

BAD ORIGINAL



3
324590

dos los casos, y procediendo a la polimerización mixta por el procedimiento Redox, en presencia de peróxido de hidrógeno como componente oxidante y de ácido ascórbico como componente reductor, así como, en ocasiones, pequeñas cantidades de iones de Fe^{II} como activador.

5.

Según la modalidad preferida para la realización del invento, se emplean:

- a) de 1,5 a 3 partes en peso de acroleína,
- b) de 12 a 18 partes en peso de acrilonitrilo, y
- c) de 80 a 84 partes en peso de acrilato de etilo.

10.

La eventual adición de iones de Fe^{II} como activador, en la polimerización, puede efectuarse, por ejemplo, en forma de sulfato de hierro o, preferentemente, de sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_2)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

15.

Los componentes Redox se emplean por lo general en cantidades más o menos equivalentes. Como norma se emplean, por 1 mol de compuesto polimerizable, 0,004 a 0,009 moles de componente Redox. La cantidad de activador que eventualmente se añade puede variar según el grado de polimerización que se desee.

20.

En concepto de emulgentes pueden agregarse los dispersantes catiónicos, y sobre todo aniónicos, usuales; por ejemplo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcoholes grasos (como el sulfato sódico de laurilo), sales de



324590

- ácidos sulfocarbocílicos superiores; o dispersantes no iónógenos, por ejemplo éteres poliglicólicos de alcoholes grasos superiores, como los alcoholes cetílico, oleílico u octadecílico. Además de tales dispersantes capilaractivos pueden añadirse coloides protectores hidrófilos, y en particular los que carecen de grupos hidroxílicos alcohólicos en la cadena polimérica, por ejemplo ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, polímeros mixtos a base de vinilpirrolidona y ácido acrílico, óxidos polietilénicos de peso molecular elevado y, en particular, polímeros mixtos solubles en agua a base de óxido de etileno y óxido de propileno.
- 5.
- 10.

- Para producir las emulsiones de polimerizado de este invento puede recurrirse a las instalaciones industriales acostumbradas. La síntesis puede efectuarse en dos etapas. En una primera etapa puede prepararse la emulsión de las materias de partida, y en una segunda etapa se la somete a la polimerización.
- 15.

- La polimerización se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas relativamente bajas, entre 10 y 40°C y, particularmente, entre 10 y 30°C. Dado que durante la polimerización se suelen desprender notables cantidades de calor, debe disponerse de dispositivos refrigeradores apropiados, para poder mantener las temperaturas de polimerización deseadas. Esto es preciso, sobre todo, cuando se po-
- 20.
- 25.



324590

- limeriza de una vez una gran cantidad de emulsión. Para aprovechar las cantidades de calor que se liberan y poder regular la temperatura de la polimerización con mayor facilidad, se ha demostrado conveniente depositar en el
5. aparato de polimerización sólo una pequeña parte de la cantidad de emulsión dada que se ha de elaborar y dejar que la polimerización se inicie en esta parte. Cuando la temperatura en esta parte de la emulsión ha llegado al nivel deseado (por ejemplo, 25 a 30°C), se hace afluir el
10. resto de la emulsión, fría, procediendo de modo que la temperatura pueda mantenerse constante. Hacia el final de la polimerización puede ser ventajoso una aportación externa de calor para aumentar la temperatura interna hasta 75 a 80°C, por ejemplo.
15. Asimismo es ventajoso efectuar la polimerización en ausencia de aire u oxígeno y en presencia de gases inertes, como nitrógeno o anhídrido carbónico.
- El procedimiento de polimerización de este
20. invento puede efectuarse de manera continua. Sin embargo, se prefiere el método discontinuo.
- Con el fin de estabilizar, la acroleína que no ha reaccionado se expulsa de la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, mediante insuflación de gases indiferentes; a continuación se ajusta el pH de la dispersión



324590

a punto ligeramente alcalino (8, por ejemplo), por lo general mediante adición de álcali.

- A causa de su alto grado de dispersión y su gran estabilidad frente a los coloides protectores y los pigmentos, las dispersiones acuosas de este invento son
5. extraordinariamente aptas para preparar revestimientos elásticos de buena adherencia, preferentemente sobre papel y géneros textiles y, sobre todo, sobre cuero.

- Los revestimientos sobre cuero que así se obtienen se distinguen, en comparación con los revestimientos obtenidos con las dispersiones acuosas de polimerizado ya conocidas, por una adherencia extraordinaria, gran solidez al frote en húmedo y muy buena solidez al planchado en caliente, en una forma que no era previsible.
- 10.

15. Antes de la aplicación, pueden agregarse además a las dispersiones acuosas de este invento agentes de humectación, y en particular los que contienen por lo menos dos grupos hidroxílicos o de la fórmula $\text{HN} <$. Cabe citar a título de ejemplos los polialcoholes, las poliaminas o
20. los polialcoholes como el etilenglicol, el 1,4-butandiol, la glicerina, la dietanolamina; los compuestos de peso molecular elevado como el alcohol polivinílico, el alcohol polialílico, la metilcelulosa, los almidones solubles, las resinas de fenol-formaldehído, las resinas de urea-formaldehído,
25. las resinas de melamina-formaldehído, la gelatina,



la albúmina, etc.; resultados sumamente buenos en el adobo del cuero se logran con una adición de hidracina, hidrato de hidracina o sales de esta base como agente de humectación. También pueden emplearse como agente de humectación

5. la hidroxilamina.

En los ejemplos que siguen, en tanto no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso.

EJEMPLO 1.

10. En un recipiente de polimerización de acero inoxidable, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, tubo de admisión de gas y dos embudos de goteo, se introduce una solución de 600 partes de sulfato sódico de laurilo en 25700 partes de agua.
15. En esta solución se emulsionan 16600 partes de éster etílico de ácido acrílico, 3000 partes de acrilonitrilo, 400 partes de acroleína y 400 partes de n-hexadecanol. 35.000 partes de esta emulsión se trasladan a un depósito de reserva provisto de agitador, de modo que en el caldero de polimerización queden 11.700 partes de la emulsión.
20. Haciendo circular agua fría por la camisa del caldero se lleva la temperatura de la emulsión a 10°C y al mismo tiempo se expulsa el aire por medio de nitrógeno. La polimerización se inicia por adición de 3/40 de cada una de las soluciones



= 7 =

324590

siguientes:

- a) 125 partes de peróxido de hidrógeno (al 35%)
- b) una solución de 28 partes de ácido ascórbico en 1400 partes de agua, y
5. c) una solución de 0,056 partes de sal de Mohr y 1,12 partes de ácido sulfúrico al 98% en 249 partes de agua.

El resto de $37/40$ de la solución a) se agrega a la emulsión que está en el depósito de reserva; y los

10. restantes $37/40$ de las soluciones b) y c) se hacen afluir uniformemente por los embudos de gotec en el curso de 3 a 4 horas después de iniciada la polimerización.

Al mismo tiempo se hace afluir la emulsión del recipiente de reserva a temperatura de 25 a 30°C, en unas 4 horas.

15. Después de un período de polimerización de 4 horas aproximadamente, se lleva el látex a temperatura de 80°C en el curso de 30 minutos, se le deja a dicha temperatura durante $2\frac{1}{2}$ horas y a continuación se le insufla y agita en frío.

20. Se obtienen 49.000 partes de látex con una concentración de 40,5%. Rendimiento en polímero,



= 8 =

324590

5. 94%. La emulsión de polímero se trata añadiéndole una solución de 396 partes de alcohol hidroabietílico oxietilado (con unas 30 unidades de óxido de etileno) en 924 partes de agua y se ajusta, con lejía de sosa cáustica acuosa al 2%, a pH 8 aproximadamente y, con agua, a una concentración final de 38%.

EJEMPLO 2.

10. 1000 partes de látex preparado según el ejemplo 1 y reestabilizado por adición de alcohol hidroabietílico oxietilado, pero no alcalinizado, se tratan, agitando, con 0,81 partes de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 10% y a continuación se ajustan a pH 8, aproximadamente, con lejía de sosa cáustica acuosa al 2% y, con agua, a un contenido de materia seca del 38% aproximadamente.
- 15.

EJEMPLO 3.

20. En una instalación polimerizadora como la que se ha descrito en el ejemplo 1 se emulsiona, en una solución de 1.000 partes de sulfato sódico de laurilo y 1.000 partes de un polímero mixto soluble en agua a base de óxido de etileno y óxido de propileno en 63.750 partes de agua, una mezcla de monómeros a base de 41.500 partes de éster

= 9 =

324590

23



etílico de ácido acrílico, 7.500 partes de acrilonitrilo y 1.000 partes de acroleína.

5. 86.000 partes de la emulsión se trasladan a un depósito de reserva provisto de agitador, y la emulsión que queda en el caldero de polimerización, 28.700 partes, después de expulsar el aire por medio de nitrógeno, se trata a unos 13^g por adición de 1/20 de las soluciones siguientes:

10. a) 313 partes de peróxido de hidrógeno (al 35%)
b) una solución de 70 partes de ácido ascórbico en 3500 partes de agua y
c) una solución de 0,140 partes de sal de Mohr y 2,8 partes de ácido sulfúrico al 98% en 622 partes de agua.

15. Los 19/20 restantes de la solución a) se añaden a la emulsión que está en el depósito de reserva; y los 19/20 restantes de las soluciones b) y c) se hacen afluir uniformemente al caldero de polimerización por los embudos de goteo, en el curso de 4 a 5 horas después de iniciada la polimerización. Al mismo tiempo se añade la emulsión
20. de monómeros del depósito de reserva, en el curso de unas 3 horas, uniformemente y a una temperatura de polimerización de unos 25 a 30°C.



= 10 =

324590

Unas 2 horas después de terminarse el aflujo de la emulsión de monómeros, se lleva la temperatura de la preparación a 80°C en el curso de 1 hora y se la deja a dicha temperatura durante 2 horas. A continuación se insufla y agita en frío la emulsión polimérica originada. Se obtienen 119,85 partes de látex con un contenido de materia sólida del 42,4%.

El rendimiento en polímero es de 97,5%. El pH de las 59,000 partes de látex se ajusta a 8 con lejía acuosa 1-n de sosa cáustica, y el contenido de materia seca se ajusta con agua al 38%.

EJEMPLO 4.

59,000 partes del látex al 42,4% obtenido según el ejemplo 3 se tratan primeramente, agitando, con 500 partes de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 10% y luego con 1175 partes de lejía acuosa 1-n de sosa cáustica y a continuación se ajustan con agua a una concentración del 38%.

EJEMPLO 5.

En un recipiente de polimerización de vidrio, provisto de agitador, termómetro, tubo para admisión y sa-



= 11 =

324590

- lida de gas, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se depositan 146 partes de una emulsión a), a base de 5 partes de sulfato sódico de laurilo, 5 partes de un polímero mixto soluble en agua a base de óxido de etileno y óxido de propileno, 325 partes de agua, 207,5 partes de acrilato de etilo, 37,5 partes de acrilonitrilo y 5 partes de acroleína. Después de barrer la instalación con nitrógeno, se inicia la polimerización a 16°C por adición de 1/5 de cada una de las soluciones siguientes:
- 5.
10. b) 1,6 partes de peróxido de hidrógeno (al 35%) y
- c) una solución de 0,4 partes de ácido ascórbico en 15 partes de agua.
- Las 584 partes restantes de la solución b) se añaden al resto de la emulsión a), que se hace afluir en el curso de 1 hora después de iniciada la polimerización. Al mismo tiempo se instilan uniformemente, en el curso de 1½ horas, los 4/5 de la solución c), por medio del embudo de goteo. Se mantiene la temperatura de polimerización a 25-30°C, mediante refrigeración, y después de polimerizar durante unas 4 horas se aumenta la temperatura interna hasta 75-80°C y se acaba la polimerización a esta temperatura durante 2 horas. Después de insuflar y agitar en frío, se obtienen 250,9 partes de un látex al 42,6%, con un rendi-
- 15.
- 20.

**324590**

miento del 97%.

Se ajusta el látex a pH 8 con lejía acuosa de sosa cáustica al 2% y, con agua, a un contenido de materia seca del 38%.

5. EJEMPLO 6.

Un cuero de vaqueta desflorado con papel 400, recurtido y previamente teñido se trata con la siguiente preparación de pintura de fondo:

10. - 100 partes de una pintura de fondo sin caseína.
- 700 partes de agua
- 200 partes de una dispersión de polimerizado según uno de los ejemplos 1 a 5.

15. Se embadurna el cuero una vez con la preparación anterior de pintura de fondo, se le seca, se le plancha en la prensa hidráulica a 70°C y 150 atmósferas y se rocian cuatro veces en cruz con la preparación de pinturas de fondo, mediante la pistola rociadora.

20. El adobo adherente y sólido al frote en húmedo que así se obtiene no se pega a la placa de la prensa durante el planchado y se distingue por una solidez al planchado en caliente de 200°C.



324590

EJEMPLO 7.

Un cuero de recubrimiento fuertemente desflo-
rado con papel 350, recurtido y teñido previamente de negro
se trata con la siguiente preparación de pintura de fondo:

5. - 150 partes de una molturación de pigmento sin ca-
seína, corriente en el comercio,
- 550 partes de agua y
- 300 partes de una dispersión de polimerizado prepa-
rada según los ejemplos 1 a 5.
- 10.

Se embadurna el cuero por dos veces con la pre-
paración anterior de pintura de fondo, se le seca, se le
plancha en la prensa hidráulica a unos 60°C y 150 atmósfe-
ras, se le recubre tres veces en cruz con la preparación
de pintura de fondo mediante la pistola rociadora, se le
seca y se le plancha en la prensa hidráulica a 60°C y 150
atmósferas.

15.

El cuero así obtenido no se pega a la placa
de la prensa durante el planchado y tiene excelente adhe-
rencia, buena solidez al frote en húmedo y muy buena soli-
dez al planchado en caliente, de unos 200°C.

20.

32459023



Si se procede en este ejemplo reemplazando la mclturación de pigmento sin caseína que se ha utilizado por un pintur de fondo con caseína de las corrientes en el comercio, se obtiene igualmente un adobo sólido al frote en húmco y resistente al planchado en caliente.



324590

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 6289/65 del 24 de Marzo de 1965:

5. 1. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas estables de polimerizados mixtos ternarios, aptas preferentemente para el adobo del cuero, que se caracteriza por emulsionarse en medio acuoso y en presencia de emulgentes:
 10. a) 1 a 4 partes en peso de acroleína,
 - b) 10 a 20 partes en peso de acrilonitrilo, y
 - c) 79 a 85 partes en peso de acrilato de etilo,siendo siempre de 100 partes en peso la suma de a) + b) + c),
y por procederse a la polimerización mixta por el procedimiento Redox, en presencia de peróxido de hidrógeno como componente oxidante y de ácido ascórbico como componente reductor, y asimismo, en ocasiones, pequeñas cantidades de iones de Fe^{II} como activador.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por procederse a la polimerización mixta de:
 - 20.



= 16 =

324590

- a) 1,5 a 3 partes en peso de acroleína,
 - b) 12 a 18 partes en peso de acrilonitrilo y
 - c) 80 a 84 partes en peso de acrilato de etilo.
3. Procedimiento segun las reivindicaciones 1 o 2,
5. caracterizado por emplearse sal de Mohr en concepto de activador.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,
10. caracterizado por efectuarse la polimerización en el intervalo de temperatura de 10 a 40°C, y preferentemente de 10 a 30°C.
5. Procedimiento segun las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que, una vez terminada la polimerización, se añade a la dispersion acuosa obtenida de polimerizado mixto ternario un agente de humectacion, como en
15. particular el hidrato de hidracina.
6. Procedimiento segun las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que, una vez terminada la polimerización, se alcaliniza debilmente, mediante la adición de álcali, la dispersion acuosa obtenida de polimerizado mixto
20. ternario.



= 17 =

324590

7. Procedimiento para la preparaci3n de dispersiones acuosas estables de polimerizados mixtos ternarios.

5. Seg3n se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 17 hojas, foliadas y escritas a m3quina por una sola de sus caras, acompa1adas de la documentaci3n reglamentaria.

Madrid, a 23 de Marzo de 1966

p.a.

JAIME ISERN
P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA