



JUN. 1957

332492

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES DE COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO, ESTERES DE VINILO DE ACIDOS CARBOXILICOS ALIFATICOS RAMIFICADOS Y, EVENTUALMENTE, ESTERES DE ACIDO ACRILICO".

-----

Memoria descriptiva

El objeto del invento lo constituye un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas con elevado porcentaje de copolímeros a base de cloruro de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados y, eventualmente, ésteres de ácido acrílico, que tienen buena compatibilidad para con los pigmentos y buena resistencia a las heladas y que, en estado pigmentado, muestran una estabilidad excelente.

5

Bajo "compatibilidad para con los pigmentos" se entiende la compatibilidad con pigmentos secos, especialmente  $TiO_2$  seco. Esto significa que la dispersión no debe coagularse después de la adición de los pig-



10       mentos secos. Como es sabido, las dispersiones para pinturas sólo son  
compatibles en general para con los pigmentos si los pigmentos son añadi  
dos a ellas en forma de pastas acuosas, eventualmente con empleo simul  
táneo de distribuidores de los pigmentos.

15       Por el contrario, se produce a menudo coagulación si los pigmentos  
secos son incorporados en las dispersiones para pinturas. Son especial  
mente sensibles aquellas dispersiones que contienen emulgentes iónicos.  
En la técnica, sin embargo, el empleo de pigmentos secos ha sido intro  
ducido ampliamente para la pigmentación de dispersiones de plásticos.

20       Las dispersiones de copolímeros del cloruro de vinilo con ésteres  
vinílicos son especialmente sensibles a la adición de  $TiO_2$  seco. Esta  
sensibilidad aumenta todavía si la dispersión contiene adicionalmente  
un plastificante.

25       Para mejorar la resistencia a las heladas de dispersiones de copo  
límeros se han propuesto ya medidas diversas, por ejemplo, la inclusión  
por polimerización de una pequeña cantidad de un ácido carboxílico insa  
turado. Con ello, sin embargo, se influye perjudicialmente sobre la capa  
30       cidad de absorción de agua de las películas de pintura. Por otra parte,  
se sabe que, al emplear hidroxietilcelulosa y un emulgente no iónico se  
obtienen dispersiones que ni son estables a las heladas ni resistentes  
a los electrolitos. Empleando un poli (alcohol vinílico) como agente  
dispersante, ciertamente, se obtienen dispersiones estables a las hela  
das pero las películas que contienen plastificante son opacas y muestran  
una fuerte falta de homogeneidad. Además, las películas tienen una gran  
absorción de agua.

35       Se ha descubierto ahora un procedimiento para la preparación de dis  
persiones acuosas de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de éste  
res de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados en el cual  
se evitan, ampliamente o por completo, los mencionados inconvenientes.  
El procedimiento se caracteriza porque la polimerización de la mezcla de  
40       monómeros se lleva a cabo en una solución acuosa de a) hidroxietilcelulosa  
con un contenido de  $OC_2H_4$  de 37 a 50%, preferiblemente de 40 a 47%, b) un  
alcohilfenol oxietilado, de preferencia nonilfenol, con 6 a 25, preferi  
blemente 10 a 15, unidades  $OC_2H_4$  por molécula, y c) un emulgente ionógeno,



1967.

45 preferiblemente laurilsulfato sódico. Las dispersiones de copolímeros así obtenidas muestran una compatibilidad muy buena para con los pigmentos y una excelente estabilidad frente a las heladas así como, en estado pigmentado, una sobresaliente estabilidad en el almacenaje.

50 Una forma de ejecución preferida del procedimiento consiste en que la hidroxietilcelulosa se emplea en cantidades de 1 a 3, preferiblemente 1,5 a 2,5% en peso, el alcoholfenol oxietilado en cantidades de 2 a 6, preferiblemente 2,5 a 4% en peso, y el emulgente ionógeno en cantidades de 0,01 a 0,1 preferiblemente de 0,04 a 0,08% en peso, referidas en cada caso a la mezcla de monómeros. La viscosidad de la hidroxietilcelulosa asciende ventajosamente a 5 a 400 centipoises, medida en solución acuosa  
55 al 2%. Emulgentes ionógenos apropiados son, por ejemplo, las sales alcalinas de ácidos monoalcohilsulfúricos y ácidos alcohilsulfónicos, especialmente los que tienen 8 a 18 átomos de carbono. Se prefieren especialmente las sales sódicas, en especial el laurilsulfato sódico.

60 Resultó sorprendente que sólo al emplear una determinada hidroxietilcelulosa con un contenido de  $OC_2H_4$  de 37 a 50% en combinación con un determinado alcoholfenol oxietilado que contenga 6 a 25 unidades  $OC_2H_4$  por molécula y pequeñas cantidades de un emulgente iónico, pudieran obtenerse dispersiones de copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, en especial isobutirato  
65 de vinilo, que mostraran las propiedades ventajosas arriba indicadas. Si, por ejemplo, se sustituye en el mencionado sistema disperso la hidroxietilcelulosa arriba definida por una con un contenido de  $OC_2H_4$  de 20 a 35% y una viscosidad de 5 a 300 centipoises, medida en solución acuosa al 2%, entonces, al pigmentar la dispersión con  $TiO_2$  seco, se produce una considerable formación de coágulo y la dispersión posee ya solamente una moderada resistencia a la heladas.  
70

Las ventajas de la hidroxietilcelulosa a emplear en el sistema de dispersión de acuerdo con el invento frente a una con un menor contenido en  $OC_2H_4$  se han agrupado cuantitativamente en la tabla I. Como medida para  
75 la compatibilidad para con el  $TiO_2$  - la naturaleza del  $TiO_2$  empleado no desempeña ningún papel - se indican las cantidades de coágulo, que resultan de incorporar por agitación 80 g de  $TiO_2$  seco en 200 g de una disper-



1967

80 sión aproximadamente al 50%, adicionada con fosfato tricresílico (FTC) como plastificante, de un copolímero de cloruro de vinilo-isobutirato de vinilo (cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo = 40/60) que, además, recibió la adición de 18 c.c. de agua y 1c.c. de solución acuosa de NH<sub>3</sub> al 25%. El aislamiento del coágulo se realiza con un tamiz que tiene 1600 mallas por m<sup>2</sup>.  $\eta$  significa la viscosidad, medida en centipoises, en solución acuosa al 2%. El ensayo 1 es un ensayo comparativo y los ensayos 2 y 3 se refieren al procedimiento de acuerdo con el invento.

85 TABLA I

| Ensa<br>yo. | Hidroxietilcelulosa<br>OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%) | $\eta$ (cp) | Plastifi<br>cante<br>(FTC) % | Coágulo<br>% | Estabilidad<br>frente a<br>heladas | Absorción<br>de agua<br>% |
|-------------|---|-------------|------------------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------|
| 90          | 35  | 10          | 5                            | >0,1         | - 5º C                             | 3-4                       |
|             | 35  | 10          | 7                            | 2,8          | - 5º C                             | 3-4                       |
|             | 41  | 163         | 5                            | <0,02        | -18º C                             | 4-5                       |
|             | 41  | 163         | 7                            | <0,02        | -18º C                             | 4-5                       |
| 3           | 41  | 18          | 5                            | <0,02        | -18º C                             | 5-6                       |

95 La Tabla II reproduce el siguiente estado de cosas:

Es posible, por ejemplo, por combinación de una hidroxietilcelulosa con 35% de OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y una con 41% de OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en tanto que de este modo se aumente el contenido medio en OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a por lo menos 37%, preparar todavía dispersiones compatibles para con los pigmentos (Caso A). Una mezcla posterior de dos dispersiones en cuya preparación separada fueron empleadas las hidroxietilcelulosas antes mencionadas, no conduce, sin embargo, a dispersiones irreprochables (Caso B).

100 TABLA II

|   | Hidroxietilcelulosa<br>OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % | Plastificante<br>(FTC) % | Coágulo<br>% |
|---|---|--------------------------|--------------|
|   | 41  | 7                        | 0,02         |
| A | 38  | 7                        | 0,05         |
| B | 38  | 7                        | 0,1          |

105



110 Como monómeros que, además del cloruro de vinilo, pueden emplearse  
como componentes para la preparación de las dispersiones acuosas de co-  
polímeros de acuerdo con el invento, son apropiados los ésteres viníli-  
cos de ácidos carboxílicos ramificados con 4 a 19 átomos de C preferi-  
blemente. Es especialmente adecuado el isobutirato de vinilo. El éster  
115 vinílico se emplea para la copolimerización adecuadamente en cantidades  
de 30 a 95% en peso y el cloruro de vinilo, correspondientemente, en can-  
tidades de 70 a 5% en peso.

Como catalizadores se emplean ventajosamente los derivados acuoso-  
lubles del peróxido de hidrógeno, como persulfato potásico, persulfato  
amónico o peróxido de carbonato ciclohexílico-sulfato potásico, eventual-  
120 mente en combinación con sustancias de acción reductora. A este respecto,  
puede emplearse también peróxido de hidrógeno en combinación con un re-  
ductor, como ácido ascórbico o formaldehído-sulfoxilato sódico. El catali-  
zador puede ser introducido previamente en su totalidad o en parte. En  
el último caso, el resto se añade en el curso de la polimerización. Ade-  
125 más, pueden añadirse sustancias conocidas por su capacidad de influir so-  
bre la magnitud molecular (los denominados reguladores), por ejemplo,  
aldehídos, mercaptanos, hidrocarburos halogenados, etc. Además, pueden  
agregarse sales que actúen como tapones, por ejemplo, bicarbonato sódico  
y/o acetato sódico.

130 La temperatura de polimerización queda adecuadamente entre 40 y 120°,  
preferiblemente entre 65 y 95°.

La polimerización se lleva a cabo en recipientes a presión y, en ge-  
neral, de modo que estén presentes el baño acuoso y una parte del catali-  
zador, se calienten a la temperatura de polimerización, se añade luego  
135 una parte de la mezcla de monómeros y, después de comenzar la polimeri-  
zación, se bombea de manera uniforme el resto de la misma. El resto del  
éster vinílico no polimerizado se lleva al final de la polimerización  
con un sistema Redox.

La tendencia de los copolímeros a la formación de película depende  
140 ampliamente del contenido en cloruro de vinilo. Por ello es necesario  
añadir a las dispersiones que contengan 30% o más de cloruro de vinilo,  
si han de emplearse como productos para pinturas, un plastificante. Como



1357

145 plastificantes pueden emplearse, por ejemplo, diésteres del ácido ftálico o ésteres del ácido fosfórico. Es especialmente ventajoso el fosfato tricresílico.

Se obtienen dispersiones de copolímeros todavía mejores en muchos casos si a la mezcla de monómeros a polimerizar se le añade como tercer componente de polimerización un éster de ácido acrílico con 4 a 10 átomos de C en el componente alcohol.

150 La cadena carbonada del componente alcohol del éster de ácido acrílico a incorporar por polimerización puede entonces ser normal o ramificada. Como ejemplos citaremos: acrilato de butilo, de isobutilo, de hexilo normal, de isohexilo, de octilo normal, de 2-etilhexilo, de nonilo, de decilo. Es especialmente apropiado el éster 2-etilhexílico del ácido acrílico. Los ésteres de ácido acrílico se incorporan adecuadamente en cantidades de 1 a 50, especialmente de 3 a 30%, referidas a la cantidad total de los monómeros.

160 Las películas obtenidas con el empleo simultáneo de ésteres del ácido acrílico no muestran ninguno de los inconvenientes que resultan posiblemente de una migración del plastificante sino que poseen propiedades mecánicas mejoradas, una buena resistencia al frío y una notable estabilidad frente a la saponificación. Además, la absorción de agua de tales películas de pintura es reducida.

165 Se obtienen dispersiones de copolímeros, por ejemplo, a base de cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo/éster de ácido acrílico, cuyas películas flexibles tienen propiedades de resistencia mecánica mejoradas frente a las películas de copolímeros a base de cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo que han sido plastificadas por la adición posterior de un plastificante. En la siguiente Tabla III se comparan valores numéricos. Como  
170 plastificante se usó una mezcla de fosfato tricresílico/hexilenglicol.

TABLA III

|     | Composición de los copolímeros |                       |                          | Valores mecánicos |   |                            |
|-----|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|---|----------------------------|
|     | Peso %                         |                       |                          |                   |   |                            |
|     | Cloruro de vinilo              | isobutirato de vinilo | acrilato de 2-etilhexilo | plastificante     | resistencia a la rotura kg/m <sup>2</sup> . | alargamiento a la rotura % |
| 175 | 33,4                           | 50                    | -                        | 16,6              | 18  | 470                        |
|     | 34,5                           | 51,7                  | -                        | 13,8              | 14  | 424                        |
|     | 36                             | 54                    | 10                       | -                 | 92  | 280                        |
|     | 34                             | 51                    | 15                       | -                 | 38  | 400                        |
| 180 | 32                             | 48                    | 20                       | -                 | 27  | 420                        |



1967

185 Las películas obtenidas a partir de dispersiones muestran una absorción de agua mas baja. Las dispersiones son muy resistentes frente a las heladas. Poseen una excelente estabilidad frente a la saponificación. Si la dispersión es tratada con NaOH 1 molar a 50° C. después de 8 horas ha tenido lugar sólo un 1 a 1,5% de saponificación.

Las dispersiones obtenidas son especialmente compatibles para el TiO<sub>2</sub> seco.

190 Las dispersiones preparadas de acuerdo con el invento son apropiadas, como revestimientos o pinturas resistentes a la intemperie así como para recubrir superficies de hojas y/o tejidos.

El invento se explicará por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.

195 En una caldera de polimerización equipada con agitador e inserciones (rompe-corrientes) se calienta una solución de 100 partes en peso de agua, 2 partes en peso de hidroxietilcelulosa con un contenido de OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de 41% y una viscosidad de 163 centipoises (medida en solución acuosa al 2%), 2,5 partes en peso de un nonilfenol oxietilado con 10 unidades de OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> por molécula, 0,08 partes en peso de laurilsulfato sódico, 0,01 partes en peso de NaHCO<sub>3</sub> y 0,145 partes en peso de persulfato potásico con exclusión del  
200 aire, a 70°. Luego se inyectan en el autoclave 10 partes en peso de una mezcla monómera consistente en cloruro de vinilo e isobutirato de vinilo (relación 40:60). Después de que ha comenzado la polimerización, se añaden, en porciones otras 90 partes en peso de la mezcla monómera en el curso de 8 horas. A continuación se añade una solución de 0,03 partes en peso de  
205 persulfato amónico y la temperatura se lleva a 85-90°. Cuando ha caído la presión, se enfría y se lleva a término la polimerización con ayuda del sistema Redox ácido ascórbico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se consigue un índice de reacción de 99,6-99,9%.

210 Después de añadir 7% de fosfato tricresílico y 3% de hexilenglicol como plastificantes, la dispersión es pigmentable y de buena resistencia a las heladas (valores numéricos en la Tabla I).

Ejemplo 2.

215 Se procede como se ha indicado en el ejemplo 1. La hidroxietilcelulosa empleada contiene 41% de OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y tiene una viscosidad de 18 centipoises en solución acuosa al 2%. La dispersión adicionada con 7% de fosfato tri-



1967

cresílico y 3% de hexilenglicol, tiene buena compatibilidad para con  $TiO_2$  seco y posee buena resistencia frente a las heladas (valores numéricos en la Tabla I).

Ejemplo comparativo.

220 Se trabaja como se ha indicado en el ejemplo 1 con la única diferencia de que, en lugar de la hidroxietilcelulosa allí empleada (41% de  $OC_2H_4$ ) se emplea una con 35% de  $OC_2H_4$  y una viscosidad de 10 centipoises medida en una solución acuosa al 2%. La dispersión adicionada con 7% de fosfato tricresílico y 3% de hexilenglicol como plastificantes, tiene mala compatibilidad para con  $TiO_2$  seco y posee moderada resistencia frente a las heladas (valores numéricos en la Tabla I).

Ejemplo 3.

230 En la solución, calentada a 70° con exclusión del aire, según el ejemplo 1 que, en lugar de 0,145 partes en peso de persulfato potásico contiene ahora 0,2 partes en peso, se inyectan en el autoclave 10 partes en peso de una mezcla monómera consistente en cloruro de vinilo, isobutirato de vinilo y acrilato de 2-etilhexilo, de la composición 32:48:20. Después de que se ha iniciado la polimerización, se añaden, en porciones otras 90 partes en peso de la mezcla monómera en el curso de 8 horas. A continuación se añade 235 una solución de 0,03 partes en peso de persulfato amónico y se lleva todo a una temperatura de 90-95°. Cuando ha caído la presión, se enfría y se polimeriza del todo con ayuda del sistema Redox  $H_2O_2$ /ácido ascórbico. Se consigue un índice de reacción de 99,5 a 99,9%.

240 La dispersión puede pigmentarse bien con  $TiO_2$  seco añadido se obtiene menos de 0,02% de coágulo.

Si la polimerización se realiza, a título comparativo, con una hidroxietilcelulosa que sólo contiene 35% de  $OC_2H_4$ , entonces la dispersión se comporta mal con  $TiO_2$  seco y se obtiene un 3% de coágulo.

245 Una comparación de la resistencia mecánica de la película frente a la de una dispersión posteriormente plastificada se ha señalado en la Tabla III.

Ejemplo 4.

Se procede como en el ejemplo 3. En lugar de la hidroxietilcelulosa con una viscosidad de 163 centipoises se emplea una con 18 centipoises.



1967

250 La dispersión obtenida puede pigmentarse bien. Con  $TiO_2$  seco se obtiene menos de 0,02% de coágulo. La absorción de agua de una película de la dispersión asciende a 6%.

Ejemplo 5.

255 Se polimeriza, de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 3, una mezcla monómera de cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo con la composición 36:54:10.

260 La dispersión obtenida es bien compatible con pigmentos. Al tratarla con  $TiO_2$  seco se produce menos de 0,02% de coágulo. Frente a una dispersión de cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo adicionada con 7% de plastificante, la película posee mayor resistencia mecánica.

Ejemplo 6.

265 Como en el ejemplo 3, se polimeriza una mezcla monómera de cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo de la composición 60:30:10 y se obtiene una dispersión de buena estabilidad para con los pigmentos. Después de añadir  $TiO_2$  seco se produce menos de 0,01% de coágulo.

Ejemplo 7.

270 Una mezcla monómera de cloruro de vinilo/isobutirato de vinilo/acrilato de butilo de la composición 36:54:10 se polimeriza según el procedimiento bosquejado en el ejemplo 3. Se obtiene una dispersión de buena compatibilidad para con los pigmentos. Al tratar con  $TiO_2$  seco se produce menos de 0,01% de coágulo.

275 Esta solicitud corresponde a las presentadas en Alemania los días 23 de Octubre de 1.965 y 11 de Junio de 1.966, bajo los números F 47 500 IVd/39c. y F 49 445 IVd/39c., se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

280 1). Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de copolímeros a base de cloruro de vinilo y ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, caracterizado porque la polimerización de la mezcla monómera se lleva a cabo en una solución acuosa de a) hidroxietilcelulosa



1967

- 285 con un contenido de  $OC_2H_4$  de 37 a 50%, preferiblemente de 40 a 47%, b) un alcoholfenol oxietilado, preferiblemente nonilfenol, con 6 a 25, preferiblemente 10 a 15 unidades  $OC_2H_4$  por molécula y c) un emulgente ionógeno, preferiblemente laurilsulfato sódico.
- 290 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la hidroxietilcelulosa se emplea en cantidades de 1 a 3, preferiblemente de 1,5 a 2,5% en peso, el alcoholfenol oxietilado en cantidades de 2 a 6, preferiblemente 2,5 a 4% en peso y el emulgente ionógeno, en cantidades de 0,01 a 0,1, preferiblemente 0,04 a 0,08% en peso, referidas en cada caso a la mezcla monómera.
- 295 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 2), caracterizado porque la mezcla monómera a polimerizar contiene, como tercer componente de la polimerización, un éster de ácido acrílico con 4 a 10 átomos de carbono en el componente alcohol.
- 300 4). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado porque el éster de ácido acrílico se emplea en cantidades de 1 a 50%, referidas a la cantidad total de los monómeros.
- 5). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES DE COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO, ESTERES DE VINILO DE ACIDOS CARBOXILICOS ALIFATICOS RAMIFICADOS Y, EVENTUALMENTE, ESTERES DE ACIDO ACRILICO".

305 Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Octubre de 1.966