

338340

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 9913-Sp.



22 MAR 1961

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de copolímeros reticulables".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Es conocido producir polímeros por polimerización en emulsión, de tal manera que acrilamidas o metacrilamidas en las cuales los grupos amido están substituídos por grupos reactivos, tales como el grupo metilol, el grupo metilolalquiléter, el grupo ter-amino-

5.

338340



5. metileno o el grupo metiloléste, conjuntamente con otros monómeros copolimerizables, son polimerizadas bajo tales condiciones que se obtienen polímeros de propiedades formadoras de películas, en los cuales los referidos monómeros fueron incorporados por polimerización sin desdoblamiento de los grupos reactivos.

10. Los grupos reactivos de dichos polímeros pueden desdoblarse bajo la acción de calor y/o de catalizadores ácidos, transformándose los polímeros en productos reticulados insolubles.

15. Dichos polimerizados cumplen con las exigencias de la práctica en muchos campos de aplicación. Sin embargo, existe una serie de casos en que un entrelazamiento o reticulación no se verifica o se verifica tan solo parcialmente a una temperatura elevada, respectivamente dentro del margen de pH ácido. Aquí es muy conveniente una reticulación dentro del margen alcalino a temperatura baja. Sin embargo, para este propósito apenas se disponen de compuestos reticulables apropiados.

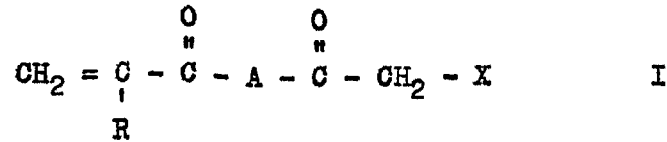
20. Ahora bien, se ha encontrado un procedimiento para la producción de dispersiones de copolímeros reticulables a partir de monómeros olefinicamente insaturados que en caso dado llevan, en parte, grupos hidroxilo, en emulsión acuosa a valores del pH de 2 a 6 en presencia de catalizadores de polimerización, el cual se caracteriza porque como comonómero se aplica concomitantemente un derivado monómero de ácido acrílico y/o metacrílico con un grupo halogenmetilcarbonilo en la posición final.

30. Son de interés particular los derivados de áci-

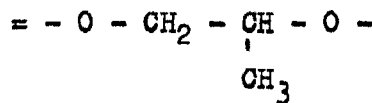
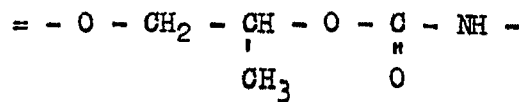
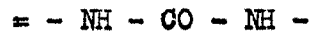
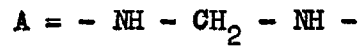
338340



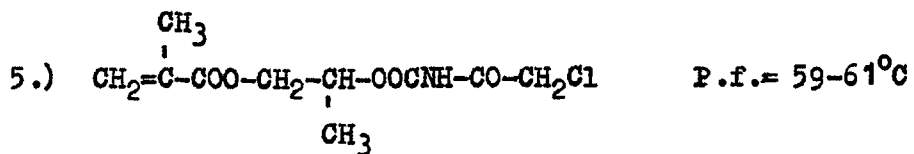
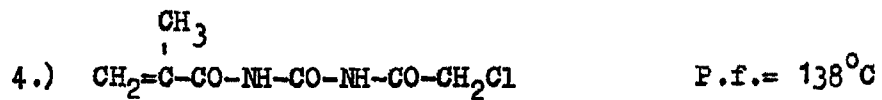
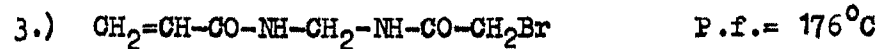
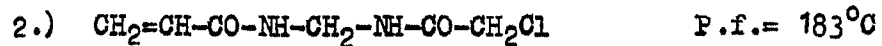
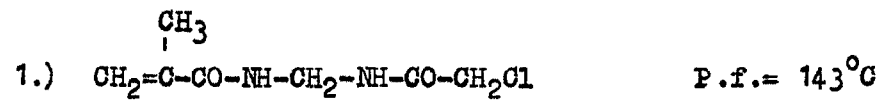
do acrílico, respectivamente metacrílico con un grupo halogenmetilcarbonilo, que están identificados por la fórmula general I:

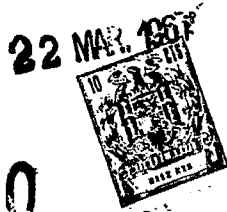


en la que:

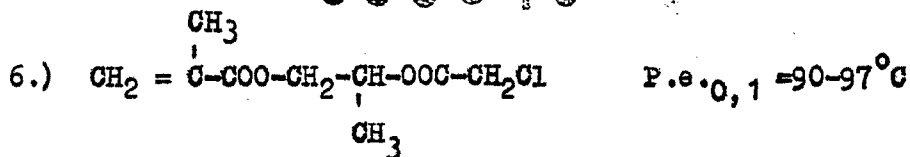


A título de ejemplo, sean mencionados los siguientes monómeros de fórmula general I:





338340



5. Los monómeros de los derivados de ácido acrílico y/o metacrílico con grupos clorometilcarbonilo en la posición final, pudiendo el grupo metilo estar sustituido por restos alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, son aplicados en cantidades de aproximadamente 0,2 a 50% por peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % por peso, para la copolimerización.

La preparación de los monómeros se efectúa según procedimientos conocidos.

10. Como componentes de copolimerización, aplicados en cantidades de aproximadamente 99,8 a 50 % en peso, preferiblemente de 99,5 a 80 % en peso, entran en consideración, por ejemplo los siguientes monómeros olefinicamente insaturados:

15. a) Ácidos monocarboxílicos α , β -olefinicamente insaturados y sus derivados, tales como acrilamidas y metacrilamidas, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos, particularmente tales como alcoholes monovalentes alifáticos o cicloalifáticos saturados con 1 a 20 átomos de carbono, tales como los ésteres de los citados ácidos con los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, isobutílico, hexílico, octílico y estearílico, ciclohexanol y metilciclo-

20.

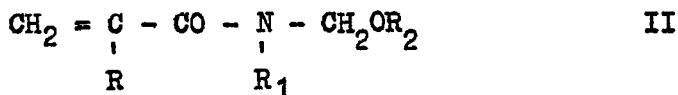
338340



MAR. 1951

hexanol, además, con alcohol bencílico, fenol, cresol, alcohol furfurílico.

- Monocarboxilatos α , β -monocolefinicamente insaturados con 3 a 4 átomos de carbono con alcoholes divalentes alifáticos saturados con 2 a 4 átomos de carbono, tales como por ejemplo metacrilato 2-hidroxietílico, metacrilato 2-hidroxipropílico, metacrilato 4-hidroxibutílico, acrilato 2-hidroxietílico, acrilato 2-hidroxipropílico, acrilato 4-hidroxibutílico;
- 5.
10. b) Compuestos monovinílicos aromáticos, tales como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-cloroestireno y otros vinilbencenos substituídos en el núcleo;
- c) Carbociclatos de vinilo ó haluros de vinilo, viniléteres, vinilcetonas, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, propionato de vinilo, viniletiléter, vinilisobutiléter;
- 15.
- d) Diolefinas conjugadas con 4 a 6 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, cloropreno;
- 20.
- e) N-metilol acrilamidas y N-metilol metacrilamidas que responden a la fórmula general II:



en la que R representa un átomo de hidrógeno ó un radical metilo, R₁ representa un átomo de hidrógeno, o un

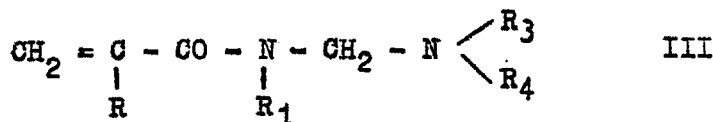


338340

radical alquilo, aralquilo o arilo, R₂ representa un radical alquilo o cicloalquilo, tal como por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ciclohexilo (compárese: Patente alemana publicada Nº 1.035.363);

5.

f) Además, bases de Mannich de acrilamidas y metacrilamidas que responden a la fórmula general III:



10.

en la cual R y R₁ tienen los mismos significados que en la fórmula II y R₃ y R₄ representan alquilo y cicloalquilo o conjuntamente un resto heterocíclico, tal como el resto morfolino. Compuestos apropiados de este tipo están citados en la Patente alemana publicada Nº 1.102.404.

15.

Además, como componentes de copolimerización son aplicables todavía otros monómeros monocolefinicamente insaturados, tales como los maleatos, fumaratos, y crotonatos, el ácido estiroilsulfónico, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos insaturados. Además, pueden aplicarse también monómeros de acción reticulante con varios grupos no conjugados olefinicamente insaturados en cantidades de aproximadamente 0,01 a 5 % por peso, preferiblemente 0,01 a 3 % por peso, calculado sobre el peso del total de monómeros, tales como diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, acrilatos de

20.

33834022



alilo y/o metacrilatos de alilo, divinilbenceno, triacriloil-perhidro-s-triacina, cianurato de trialilo o productos de substitución de los citados compuestos.

5. Pueden prepararse copolímeros no solamente de dos, sino también de un mayor número de monómeros que pertenecen a distintas clases de compuestos. La selección de estos monómeros se hace de acuerdo con las propiedades deseadas de los copolimerizados.

10. Los monómeros que contienen grupos carboxi, tales como los ácidos acrílico y metacrílico, se incorporan por polimerización en los copolímeros, por lo general en cantidades relativamente pequeñas, excepto el caso de que han de producirse copolímeros de propiedades fuertemente hidrófilas. Para la producción de copolímeros que se obtienen por polimerización de los monómeros en emulsión acuosa, los citados ácidos olefinicamente insaturados se aplican preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, calculado sobre el peso total de monómeros. También las amidas citadas se aplican preferiblemente en las cantidades precitadas.

15. Los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo se aplican preferentemente en cantidades de 0,2 a 20 % en peso, calculado sobre el peso total de monómeros.

20. En el caso de la aplicación de acrilonitrilo ó metacrilonitrilo, éstos se aplican en cantidades de hasta un 30 % en peso, calculado sobre el peso total de monómeros.

25. Los monómeros de acuerdo con las fórmulas generales II y III, se aplican preferiblemente en cantida-

30.



338340

des de 0,1 a 15 % en peso, calculado sobre el peso total de monómeros.

5. La copolimerización de los referidos monómeros es llevada a cabo en emulsión acuosa con aplicación de emulsivos en forma en sí conocida, pudiendo utilizarse emulsivos tanto cationactivos, como anionactivos así como combinaciones de estos emulsivos.

10. Ejemplos de emulsivos aniónicos apropiados son: ácidos grasos de elevado peso molecular, ácidos resínicos, sulfatos ácidos de alcoholes grasos, sulfonatos alquílicos y alquilarílicos de elevado peso molecular, aceite de ricino sulfonado, sulfonatos oxialquílicos de elevado peso molecular, sulfosuccinatos, sales de productos de condensación de ácidos grasos con ácidos oxialquilcarboxílicos, ácidos aminoalquilcarboxílicos, las sales hidrosolubles de aductos sulfonados de óxido de etileno.

15. Como ejemplos de emulsivos catiónicos sean mencionados: sales de alquilaminas, arilaminas, alquilarilaminas o resinaminas y ácidos inorgánicos así como sales de amonio cuaternario.

20. Como emulsivos de carácter no iónico son apropiados los productos en sí conocidos, de reacción del óxido de etileno con alcoholes grasos de cadena larga, tales como alcohol cetílico, alcohol laurílico, alcohol oleílico, alcohol octadecílico, o fenoles, tales como octilfenol, dodecilfenol, aplicándose particularmente productos de reacción de más de 10 moles, preferiblemente 15 a 30 moles de óxido de etileno con 1 mol de alcohol graso o fenol.

25.

30.

338340



La cantidad total de los emulsivos precitados puede ser de entre un 0,5 % y un 20 %, calculado sobre la cantidad total de monómeros. De preferencia, está entre un 2 % y un 10 %.

5. Para la producción de polímeros por injertos, la polimerización o copolimerización de los referidos monómeros puede efectuarse en forma en sí conocida en presencia de polímeros o copolímeros de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, u otros polímeros previamente formados que contienen dobles enlaces.
- 10.

La polimerización se realiza preferiblemente a temperaturas de aproximadamente 10 a 70°C; sin embargo, son aplicables también temperaturas de hasta aproximadamente 80°C.

15. El pH a mantener en la producción de los copolimerizados puede variar dentro de límites amplios, convenientemente entre 2 y 6, preferiblemente entre 2 y 4.

20. En la polimerización pueden emplearse concomitantemente compuestos reguladores del peso molecular, tales como alquilmertaptanos de cadena larga, ^{xantogenato} diisopropil/ y otros.

25. Como catalizadores de polimerización entran en consideración per-compuestos inorgánicos, tales como persulfatos de potasio o amonio, peróxido de hidrógeno, percarbonatos; compuestos de peróxido orgánicos, tales como peróxidos de acilo, por ejemplo; peróxido de benzilo; hidroperóxidos alquílicos, tales como hidroperóxidos de ter-butilo, hidroperóxidos de cumeno, hidroperóxido de p-mentano; peróxidos dialquílicos, tales como peróxido de di-ter-butilo. Ventajosamente se apli
- 30.

338340

22 MAR 1957

can los per-compuestos inorgánicos u orgánicos en combinación con agentes de reducción en forma en sí conocida. Agentes reductores apropiados son, por ejemplo, piro-sulfito o bisulfito de sodio.

5. La cantidad del catalizador que entra en consideración está dentro de los límites que comúnmente entran en consideración en este tipo de polimerización, es decir, entre un 0,01 % y un 5 %, calculado sobre el total de monómeros aplicados.
10. Las dispersiones acuosas de copolímeros reticulables preparados de acuerdo con el invento, poseen grupos clorometilcarbonilos capaces de reaccionar que pueden ser reticulados en presencia de compuestos conteniendo grupos hidroxilo alcohólicos, a un pH superior a 7, preferiblemente a un pH de 8 a 10. Esto es sumamente sorprendente en vista de que estos copolímeros por sí solos, siempre que no contengan grupos hidroxilo en la molécula del polímero, no son reticulables a un pH superior de 7.
15. Los compuestos orgánicos conteniendo grupos hidroxilo alcohólicos, pueden ser de bajo o de elevado peso molecular. Los grupos hidroxilo también pueden estar presentes ya en los copolímeros producidos según la invención, en los cuales la copolimerización se efectuó con monómeros que contenían grupos hidroxilo.
20. Para la preparación de productos reticulados basta también con disponer en capa delgada las dispersiones obtenidas según el invento, siempre que no fuesen aplicados en la copolimerización monómeros conteniendo grupos hidroxilo, sobre polímeros que contienen gru-
- 25.
- 30.

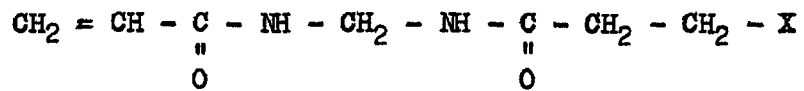
338340



pos hidroxilo, y con reticular las mismas a un pH superior de 7.

5. Las dispersiones de copolimerizados reticula-
bles obtenidas según el invento, son apropiadas para
la preparación de películas de laca.

De la Patente norteamericana Nº 3.134.810 es
conocido preparar compuestos de la siguiente fórmula
y copolimerizarlos con otros monómeros copolimeriza-
bles.



X = halógeno

10. Debería esperarse que copolímeros con un conte-
nido de mitades polimerizadas de los monómeros precita-
dos, con compuestos orgánicos conteniendo por lo menos
dos grupos hidróxilo, pueden ser reticulados a un pH
superior de 7. Esto, sin embargo, no es el caso, como
15. más adelante se demostrará en el ensayo comparativo C.
Frente a ello, debe considerarse sorprendente el hecho
de que los copolímeros producidos según la invención,
pueden transformarse, mediante compuestos o polímeros
que contengan grupos hidroxilo, pudiendo estar incorpo-
20. rados los grupos hidroxilo también en el mismo copolí-
mero, con una facilidad tan extraordinaria a un pH su-
perior de 7 en productos reticulados de propiedades va-
liosas para su aplicación técnica.

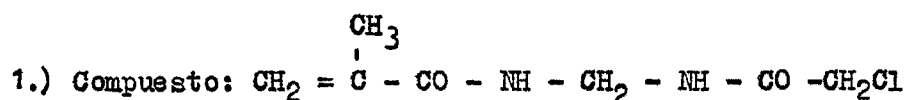
338340



22 MAR. 1951

Los productos según la invención son apropiados para la preparación de películas y capas de revestimiento.

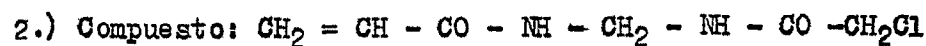
5. A continuación se describen los monómeros de la fórmula I que sirven de materiales de partida para el procedimiento de polimerización reivindicado y que no fueron descritos hasta ahora.



2,964 g de N-metilolcloroacetamida (24 moles)
2,040 g de metacrilamida (24 moles) y
2 g de fenotiacina se disuelven en
4,8 litros de ácido acético glacial y se agregan
48 cm³ de ácido clorhídrico

10. Se deja la solución en reposo durante la noche a la temperatura ambiente, se la concentra por evaporación en el vacío hasta el estado seco y se recristaliza el residuo en metanol.

P.f. = 143°C. Rendimiento: 3,46 kg = un 75% de la teoría.



Una mezcla de:

370,5 g de N-metilolcloroacetamida (3 moles)
213 g de acrilamida (3 moles)
600 cm³ de ácido acético glacial
0,5 g de fenotiacina

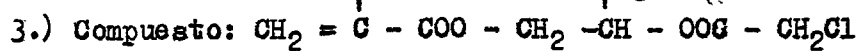
se elabora según se ha indicado bajo 1.)

Recristalizado en agua:

P.f. = 183°C. Rendimiento: 348 g = un 66% de la teoría.

338340

22



Una mezcla de:

144 g de metacrilato β -hidroxipropílico (1 mol)

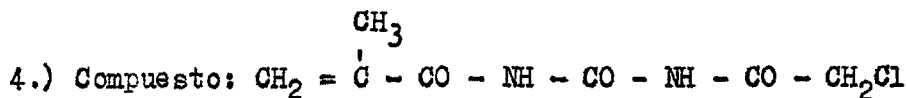
94,5 g de ácido cloroacético (1 mol)

200 cm³ de toluol

2 g de ácido p-toluenosulfónico

0,5 g de 2,6-di-ter-butilfenol-4-metilolmetil éter se esterifica azeotrópicamente, disociándose 17 cm³ de agua (calculado: 18 g). Subsiguientemente se elimina el tolueno por evaporación en el vacío y se destila el residuo en un vacío elevado.

5. P.e._{0,1} = 90-97°C. Rendimiento: 200 g = un 91% de la teoría



En una solución de:

85 g de metacrilamida (1 mol) en

200 cm³ de tolueno anhidro

se introducen gota a gota

119,5 g de clorometil isocianato (1 mol)

Se produce un aumento de la temperatura hasta 50-60°C.

Se calienta todavía durante media hora a 90°C y después del enfriamiento se recoge por succión el producto de reacción.

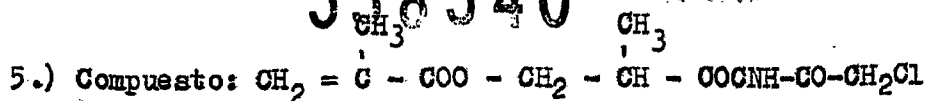
10.

Recristalización en éster acético: P.f. = 138°C

Rendimiento: 118 g



338340



En una solución de:

144 g de metacrilato β -hidroxipropílico (1 mol) en
300 cm^3 de tolueno anhidro

se introducen gota a gota

119,5 g de clorometil acil isocianato (1 mol).

Se produce un aumento de temperatura hasta 40-
50°C.

Se elimina el disolvente por destilación en el
vacío.

5. El residuo funde a 59-61°C.

Rendimiento: 159 g.

Las composiciones de los compuestos descritos
bajo los incisos 1 a 5 y los pesos moleculares fueron
examinados y confirmados en análisis elementales y por
determinaciones del peso molecular.

10.

Ejemplos

Los ejemplos 1 y 2 así como los ejemplos de com-
paración A, B, C fueron ejecutados según las siguientes
prescripciones:

15.

En un recipiente de vidrio con agitación de una
capacidad de 2 litros, provisto de un refrigerador de
reflujo, de un tubo de admisión de gas y de un termóme-
tro, se introducen 550 g de agua desmineralizada. En
el agua se disuelven 20,0 g de un emulsivo obtenido por
reacción de 20 moles de óxido de etileno con 1 mol de
nonilfenol. Además, en la fase acuosa se disuelven 2,0 g

20.

338340



- da un sulfonato de alquilo con 12 a 14 átomos de carbono así como 2,0 g de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y de formaldehído. Subsiguientemente se limpia con nitrógeno durante por lo menos 10 minutos y se calienta a 55°C.
5. En total 400 g de los monómeros especificados más adelante se mezclan y emulsifican en fase acuosa. Un 20 % en peso de esta emulsión es introducido en el recipiente de polimerización y activado con una solución de 0,24 g de persulfato de potasio en 5 g de agua y de 0,32 g de piro sulfito de sodio en 5 g de agua. El 80 % por peso restante de la emulsión es introducido uniformemente durante la polimerización dentro de 3 horas. Simultáneamente se hacen entrar las soluciones de
10. 0,96 g de persulfato de potasio en 20 g de agua y de 1,28 g de piro sulfito de sodio en 20 g de agua. Al cabo de 3 a 4 horas la polimerización ha terminado ampliamente. Las dispersiones al 37-39 % formadas son agitadas todavía durante 4 horas.
15. Las emulsiones listas tenían un pH de 2-3. Para examinar la reticulación alcalina, las mismas fueron llevadas con NaOH diluída a un pH de 10,0.
20. El exámen de la reticulación procede una vez por estimarse la solubilidad de películas delgadas de los respectivos polímeros en tricloroetileno, aplicándose una escala de calificación de 1 a 5, significando 1 la solubilidad total y 5 la insolubilidad total. Además, se miden la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y los módulos a una dilatación de un 20 % y
25. de un 300 %. Todas las mediciones son efectuadas con
- 30.

338340²² M



5. películas de polímeros producidas a la temperatura ambiente no solamente de inmediato después de su secamiento (24 horas a la temperatura ambiente), sino también después de un tratamiento posterior durante 5 minutos a 130°C.

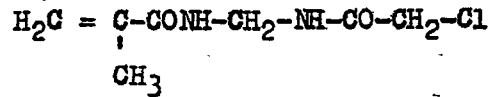
Ejemplo 1

Monómeros aplicados:

un 85 % en peso de acrilato de etilo

un 10 % en peso de metacrilato de β -hidroxipropilo

un 5 % en peso del compuesto



Resultados de ensayo:

	24 horas a la temp. amb.	Secamiento 24 horas a la temp. amb. y 5 minutos a 130°C
solubilidad en tricloroetileno	4 - 5	5
resistencia a la tracción en kg/cm ²	29	42
alargamiento de rotura en %	460	380
módulo a una dilatación de un 20. % en kg/cm ²	2,5	2,6
módulo a una dilatación de un 300. % en kg/cm ²	11,0	25,1

Es evidente que mediante el tratamiento alcalino de los polímeros según la invención en presencia de grupos hidroxilo libres, se logra una reticulación muy eficaz.

338340



Si se repiten los ensayos especificados, pero con la diferencia de que se ajusta la dispersión de polímero antes de la desecación a un pH de 2,5, no se produce ninguna reticulación, según resulta de los siguientes datos de ensayos:

5.

	Secamiento	
	24 hs. a la temp. amb.	24 hs. a la temp. amb. y 5 minutos a 130 °C
solubilidad en tricloroetileno	1	2
alargamiento de rotura	> 2000 %	> 2000 %
módulo a una dilatación de un 20 % en kg/cm ²	1,7	1,7
módulo a una dilatación de un 300 % en kg/cm ²	2,9	3,0

Se obtiene el mismo resultado, si antes de la formación de una película, se ajustó la dispersión de polimerizado a un pH de 5,5.

Ensayo de comparación A

10.

Monómeros aplicados:

un 85 % en peso de acrilato de etilo

un 15 % en peso de metacrilato de β -oxipropilo.

La solubilidad de la película producida de la emulsión ajustada a una condición alcalina (pH = 10)

15.

fué calificada con 1 tanto antes, como después del tratamiento ulterior. La resistencia a la tracción estaba a 2,0 kg/cm², respectivamente a 1,7 kg/cm², el alargamiento de rotura era en los dos casos superior a un 2000 %, los módulos estaban a 1,0 kg/cm² (20 % de dilg

338340



22 MAR. 1957

tación), respectivamente a 1,7 kg/cm² (300 % de dilatación).

De estos valores surge claramente que no se obtuvo ninguna reticulación. Un resultado análogo fué obtenido con un polimerizado de

5.

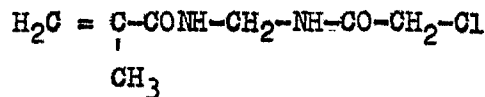
- un 95 % de acrilato de etilo y
- un 5 % de metacrilato de β -oxipropilo.

Ensayo de comparación B.

Monómeros aplicados:

10.

- un 95 % en peso de acrilato de etilo
- un 5 % en peso del compuesto



El exámen de las películas del polímero ajustado a la condición alcalina dió el siguiente resultado:

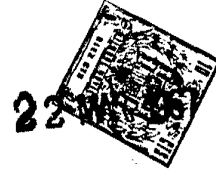
	Secamiento	
	24 hs. a la temp. amb.	24 hs. a la temp. amb. y 5 minutos a 130 °C
solubilidad en tricloroetileno	2 - 5	3 - 4
resistencia a la tracción en kg/cm ²	4,1	5,6
alargamiento de rotura	> 2000 %	> 2000 %
módulo a una dilatación de un 300 % en kg/cm ²	3,1	3,4

15.

También aquí ocurrió una reticulación tan solo relativamente muy insignificante, según surge del alargamiento elevado.

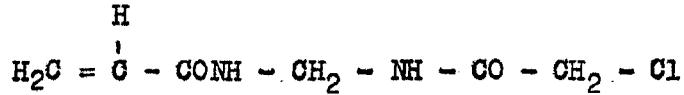
Ensayo de comparación C.

(ad. Patente norte-americana Nº 3.134.810)

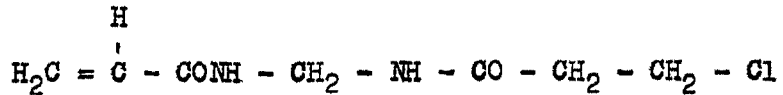


338340

Si en el Ejemplo 1, en lugar del compuesto según la invención



se aplica el compuesto



5. y por lo demás se procede en forma enteramente análoga al Ejemplo 1, bajo condiciones exactamente iguales no se obtiene ninguna reticulación.

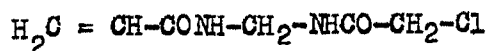
	Secamiento	
	24 hs. a la temp. amb.	24 hs. a la temp. amb. y 5 minutos a 130 °C
solubilidad en tricloroetileno	1	1
resistencia a la tracción en kg/cm ²	2,0	1,7
alargamiento de rotura	> 2000 %	> 2000 %

Ejemplo 2

10. En este ejemplo, se obtienen los grupos hidroxilo necesarios para la reticulación por adición de una dispersión de un polímero con grupos hidroxilo libres a la dispersión de un polimerizado con grupos halógeno reactivos.

Dispersión de polimerizado A, preparada de

- un 95 % en peso de acrilato de etilo
 15. un 5 % en peso del compuesto



338340



Dispersión de polimerizado B, preparada de

un 90 % en peso de acrilato de etilo

un 10 % en peso de metacrilato de β -oxipropilo

5. Relación de mezcla de las dispersiones de polimerizados:

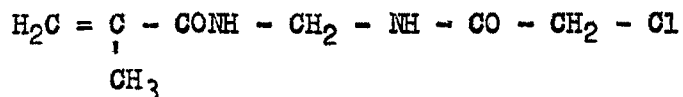
A : B = 50 : 20

Resultados de ensayo:

	Secamiento	
	24 hs. a la tem. amb.	24 hs. a la temp. amb. y 5 minutos a 130 °C
solubilidad en tricloroetileno	3	3
resistencia a la tracción en kg/cm ²	15	15
alargamiento de rotura	880 %	700 %

Por consiguiente, también aquí se obtuvo una buena reticulación.

10. Si en el polimerizado A el compuesto identificado por la fórmula es reemplazado por el siguiente compuesto



se obtienen valores prácticamente iguales.

Ejemplo 3

15. De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se produce un polímero de

un 60 % en peso de acrilato de butilo

un 20 % en peso de estireno

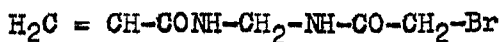
un 10 % en peso de acrilonitrilo

un 5 % en peso de metacrilato de β -oxietilo



338340

un 5 % por peso del compuesto



El exámen, hecho análogamente, de las películas del polimerizado reticulado en condición alcalina, dió insolubilidad en tricloroetileno (escala = 5) y un alargamiento de rotura de un 560 %.

5.

Si, por otra parte, se ajustó la dispersión del polimerizado, antes de la desecación, a una condición ácida (pH = 2,5), no ocurrió ninguna reticulación:

solubilidad en tricloroetileno = 1

10.

alargamiento de rotura > 2000 %

Ejemplo 4

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara un polimerizado de

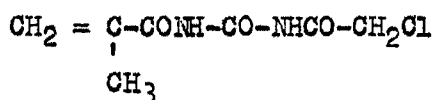
15.

un 80,0 % en peso de acrilato de etilo

un 9,4 % en peso de metacrilato de 2-etilhexilo

un 4,4 % en peso de metacrilato de β -hidroxipropilo

un 6,2 % en peso del compuesto



El exámen hecho, en forma análoga al Ejemplo 1, de la dispersión ajustada a una condición alcalina (pH = 10), dió los siguientes resultados:

20.

338340



amiento

24 hs. a la temp. amb.

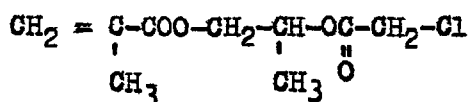
24 hs. a la tem. amb. y 5 minutos a 130 °C

solubilidad en tricloroetileno	4	4
resistencia a la tracción en kg/cm ²	12	12
alargamiento de rotura en %	835	725
módulo a una dilatación de un 20 % en kg/cm ²	1,3	1,3
módulo a una dilatación de un 300 % en kg/cm ²	5,0	5,5

Ejemplo 5

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara un polimerizado de

- 5. un 56 % en peso de acrilato de butilo
- un 34 % en peso de viniltolueno
- un 2,5% en peso de metacrilamida
- un 7,5% en peso del compuesto



- 10. Después de la desecación a la temperatura ambiente del latex ajustado a una condición alcalina (pH = 10), y después del calentamiento de la película formado del polímero durante 5 minutos a 130°C, se obtiene una película flexible completamente reticulada que es totalmente insoluble en tricloro-etileno.

Ejemplo 6

- 15. En un recipiente agitador de una capacidad de un

338340



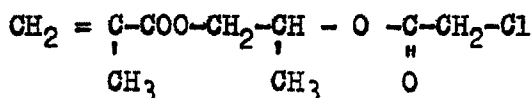
litro (con termómetro, refrigerador de reflujo, tubo de admisión de gas) se introducan

300 g de agua desmineralizada

6 g de un sulfonato de alquilo con 12 a 16 átomos de carbono y

1,0 g de un producto de condensación de ácido naptalinsulfónico y de formaldehído, así como

100 g del compuesto



100 g de acrilato de n-butilo.

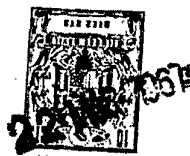
5. Bajo agitación y reemplazamiento del aire por nitrógeno se calienta a 45°C y se activa la mezcla de reacción con 0,6 g de persulfato de potasio y 0,8 g de piro-sulfito de sodio. Al cabo de cuatro horas y media se obtiene un latex estable de un contenido de un 40 % de sustancia sólida. pH = 2,8.

10. La película de polímero obtenida del latex ajustado a la condición alcalina - después de desecación durante 24 horas a la temperatura ambiente y después de un calentamiento ulterior a 130°C - era todavía totalmente soluble.

15. Si, por otra parte, el latex del Ejemplo 6 fué mezclado con un latex correspondiente al ensayo de comparación A (relación de mezcla 30 : 70) y ajustado a un pH de 10, entonces la película de polímero formada es totalmente insoluble ya después de desecación a temperatura ambiente.

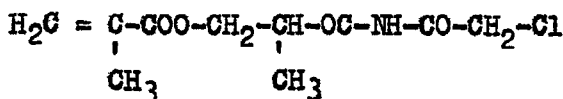
338340

Ejemplo 7



Monómeros aplicados:

- un 78,0 % en peso de acrilato de etilo
- un 6,5 % en peso de metacrilato de β -hidroxipropilo
- 5. un 2,5 % en peso de acrilamida
- un 5,0 % en peso de metacrilamida-metilolmetiléter
- un 8,0 % en peso del compuesto



10. Se realiza la polimerización según la prescripción detallada en el Ejemplo 1. En este caso, se mantiene el pH entre 3,5 y 5,5 por adición de lejía sódica diluida.

El polímero obtenido es reticulable tanto en condición ácida, como también en condición alcalina.

15. Las películas del polímero, obtenidas a un pH de 2,5 y de 10,0 por desecación del latex y calentamiento ulterior durante 5 minutos a 130°C, eran totalmente insolubles en tricloroetileno y metil-etilcetona.

Ejemplo 8

20. En un autoclave VA de 40 litros, bajo agitación, se disuelven en 9600 g de agua desmineralizada 300 g de un sulfonato de alquilo con 12 a 16 átomos de carbono, 120 g de un producto de etoxilación de alcohol laurílico con 20 moles de óxido de etileno, 48 g de un

25. producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y de formaldehído, 12 g de pirofosfato de sodio, 360 g



del compuesto $H_2O = \overset{338340}{CH_2CO_2NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl}$ así como 480 g de ácido metacrílico. Se enfría la solución hasta $10^{\circ}C$ y después se agregan 30 g de ter-dodecilmercaptano disueltos en 4080 g de acrilonitrilo.

5. Después de cerrarse el autoclave, bajo presión se introducen 6950 g de butadieno.

Se ajusta la emulsión a una temperatura de $18-20^{\circ}C$ y se la activa con

10. 1) una solución, ajustada con ácido sulfúrico diluido a un pH de 4, de 0,075 g de sulfato ferroso y de 9,8 g de sulfoxilato de sodioformaldehído en 60 g de agua desmineralizada;

2) una solución de 9,8 g de hidroperóxido de ter-butilo en 60 g de acrilonitrilo.

15. Durante el desarrollo de la reacción se dan las siguientes inyecciones:

Habiendo reaccionado un 4 %, 24 g de pirofosfato de sodio en 750 g de agua;

20. habiendo reaccionado un 12 %, 50 g de ter-dodecilmercaptano en 60 g de acrilonitrilo;

habiendo reaccionado un 60 %, 60 g de un sulfonato de alquilo con 12 a 16 átomos de carbono, 48 g de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y de formaldehído, así como 120 g de un producto de etoxilación de alcohol laurílico con 20 moles de óxido de etileno, disueltos en 750 g de agua.

25. Si el latex ha alcanzado una concentración de un 47-48% por peso (reacción al 94-96%), se interrumpe la polimerización mediante la adición de una solución de 120 g de ditionito de sodio, de 6 g de etilen

30. Si el latex ha alcanzado una concentración de un 47-48% por peso (reacción al 94-96%), se interrumpe la polimerización mediante la adición de una solución de 120 g de ditionito de sodio, de 6 g de etilen

338340



diamina-N,N'-tetracetato de sodio y de 24 g de un pro-
ducto de etoxilación de alcohol laurílico con 20 moles
de óxido de etileno en 900 g de agua.

5. De la emulsión del polímero se eliminan los mo-
nómeros en exceso mediante la adición de un agente pro-
tector contra el envejecimiento por destilación al va-
cío a 40°C. Se obtiene un latex estable con un conteni-
do de polímero de un 48-49 % en peso.

10. Según la prescripción dada en el Ejemplo 8,
se obtuvieron látices estables con un contenido de po-
límero de un 48-49 % en peso, a partir de los siguien-
tes monómeros:

- a) un 58 % en peso de butadieno
- un 35 % en peso de acrilonitrilo
- 15. un 2 % en peso de ácido metacrílico
- un 5 % en peso del compuesto $H_2C = CH-NH-CH_2-NH-CO-$
 $-CH_2-Cl$

- b) un 56 % en peso de butadieno
- un 35 % en peso de acrilonitrilo
- 20. un 3 % en peso del compuesto $H_2C = CH-CO-NH-CH_2-$
 $-NH-CO-CH_2-Cl$
- un 2 % en peso de metacrilato de β -hidroxipro-
pilo

- un 4 % en peso de ácido metacrílico
- 25. c) un 58 % en peso de butadieno
- un 35 % en peso de acrilonitrilo
- un 3 % en peso de $H_2C = CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$
- un 2 % en peso de $H_2C - C-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$

30. un 2 % en peso de ácido metacrílico.

- 27 -
338340₂
NOTA

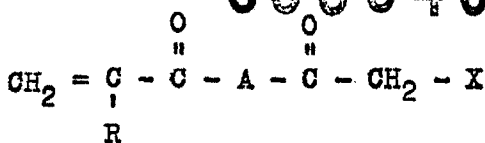


- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 25 de marzo de 1966, No. F 48 777 IVd/39c; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE COPOLIMEROS RETICULABLES"; caracterizándose por lo siguiente:

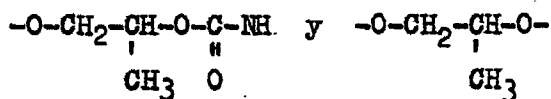
- 1ª.- "Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de copolímeros reticulables", a partir de monómeros olefinicamente insaturados que eventualmente llevan en parte grupos hidroxilo, en emulsión acuosa a un pH de 2 a 6, en presencia de catalizadores de polimerización, caracterizado porque por lo menos uno de los comonómeros es un miembro del grupo consistente en derivados monómeros de los ácidos acrílico y metacrílico con un grupo halogenmetilcarbonilo en la posición final.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos derivados de los ácidos acrílico y metacrílico con un grupo halogenmetilcarbonilo en la posición final son monómeros de fórmula

338340



en la cual R representa un miembro del grupo consisten
 te en H y CH₃, A significa un miembro del grupo consis
 tente en -NH-CH₂-NH- , -NH-CO-NH- ,



y X representa un miembro del grupo consistente en Cl
 y Br.

5.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
 2 y 3, caracterizado porque dichos derivados de los
 ácidos acrílico y metacrílico con un grupo clorometil-
 carbonilo en la posición final están presentes en can-
 tidades de un 0,2 % hasta un 50 % por peso, calculado
 sobre la cantidad del total de los monómeros.

10.

4ª.- "Procedimiento para la preparación de dis-
 persiones acuosas de copolímeros reticulables", tal y
 como queda sustancialmente descrito en la presente Me-
 moria.

15.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a má-
 quina por una sola cara.

22 MAR. 1967

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmador: F. Hernandez Ruiz