

344687

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE COPOLIMEROS POR INJERTO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de copolímeros por injerto que se caracterizan porque se juntan

5. a) una dispersión acuosa que contiene como mínimo un polímero que se ha formado de diolefinas conjugadas alifáticas y eventualmente de ulteriores compuestos copolimerizables etilénicamente insaturados.

10. b) una mezcla que contiene acroleína y como mínimo un ulterior compuesto copolimerizable insaturado etilénicamente,



= 2 =

344687

y que se polimerizan en presencia de catalizadores y eventualmente de emulgentes formando polímeros por injertos.

- La dispersión acuosa a) que contiene el sustrato del injerto se obtiene en emulsión acuosa adecuadamente por polimerización catalítica de la diolefina conjugada alifática y
5. eventualmente conjuntamente con ulteriores compuestos copolimerizables insaturados etilénicamente. Como diolefinas entran en consideración ante todo el butadieno e incluso también sus derivados, como isopreno, dimetilbutadieno o el 3-clorobutadieno. Como otros compuestos copolimerizables insaturados etilénicamente se citan en especial el estireno,
10. acrilonitrilo, éster alquílico del ácido acrílico y el éster alquílico del ácido metacrílico. Los alcoholes de los ésteres provienen preferentemente de alcoholes monovalentes alifáticos o cicloalifáticos con uno hasta diez átomos de carbono.
15. Junto a estos se adaptan también el alfa-metilestireno, estirenos alcoholados en su núcleo, como el vinilotolueno y el dimetilestireno, estirenos halogenados, como el dicloroestireno, éter vinílico, amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico,
20. ácido metacrílico, ácido acrílico o ácido metacrílico.

Substratos de injertos muy especialmente preferidos son aquellos que se obtienen por polimerización del butadieno con el estireno.



= 3 =

344687

- Los latices de estos substratos de injertos se obtienen según procedimientos conocidos y pueden utilizarse los aparatos técnicos corrientes. La obtención puede tener lugar en dos etapas. En una primera etapa pueden emulsionarse las
5. substancias de partida y en un segundo proceso de trabajo pueden polimerizarse. En general se polimeriza con agua por medio de emulgentes con exclusión de aire o de oxígeno. Como agentes emulgentes pueden utilizarse por ejemplo sulfonatos alquílicos, sulfatos de alcoholes grasos o éteres poliglicólicos.
10. El medio de polimerización puede contener también catalizadores que forman radicales, tales como peróxido de hidrógeno, persulfatos sódico o potásico.

La polimerización se realiza ventajosamente a temperaturas relativamente reducidas entre los 10 y 50°C.

15. Preferentemente se utilizan del 50 hasta el 100% de la diolefina y 0 hasta 50% de los otros compuestos copolimerizables, en lo que los tantos por ciento se refieren al peso global de los monómeros utilizados.

20. La mezcla de los monómeros b) contiene pues además de la acroleína, como mínimo un ulterior compuesto copolimerizable etilénicamente insaturado, como por ejemplo éster alquílico del ácido metacrílico, éster alquílico del ácido acrílico, estireno, cloruro vinilidénico, cloruro vinílico o acetato vinílico. Se prefieren mezclas que contienen acroleína,



= 4 =

344687

acrilonitrilo y un éster alquílico del ácido acrílico de un alcohol con uno hasta diez átomos de carbono. En forma adecuada se utilizan mezclas que contienen acroleína desde 1,24 hasta 25%, preferentemente 2,50 hasta 12,50%, referido al peso global de la mezcla de monómeros b).

La copolimerización por injertos del sustrato del injerto a) con la mezcla de monómeros b) tiene lugar en medio acuoso en presencia de catalizadores y eventualmente de emulgentes.

10. La mezcla de la polimerización por injertos se compone ventajosamente de 20 hasta 60 partes en peso del sustrato por injerto a) en forma de látex y de 40 hasta 80 partes en peso de la mezcla de monómeros b), en lo que de una hasta diez partes en peso, preferentemente 2 hasta 5 partes en peso, constan de acroleína. Las partes en peso se refieren al sustrato por injerto seco o bien a la cantidad de la mezcla de monómeros.

20. Como catalizadores sirven los catalizadores corrientes que forman radicales libres. En una forma de realización preferida se polimeriza según el llamado procedimiento redox, en presencia por ejemplo de peróxido de hidrógeno como componente oxidante y por ejemplo de ácido ascórbico como componente reductor así como eventualmente en presencia de cantidades reducidas de iones ferrosos, por ejemplo en forma de sulfato de hierro-amonio como activador.



= 5 =

344687

- Eventualmente pueden utilizarse emulgentes aniónicos, catiónicos así como también no iónicos, por ejemplo sales de los ácidos alquilsulfónicos o ésteres del ácido alquilsulfúrico y óxido etilénico u óxido propilénico que son productos de reacción con glicoles.
- 5.

Además pueden añadirse a la mezcla de la reacción también aditivos usuales como agentes antiespumantes, por ejemplo isooctanol.

- La copolimerización por injertos se realiza con ventaja a temperaturas de 10 a 50°C, preferentemente de 30 hasta 50°C con lo cual la reacción tiene un curso exotérmico y así no es necesario ningún calentamiento exterior. Para completar la reacción se polimeriza posteriormente la mayoría de veces todavía durante una hora hasta 8 horas a 30 hasta 60°C.
- 10.

- Los copolímeros por injertos obtenidos según el procedimiento de la invención forman dispersiones o látex acuosos estables. Películas fundidas de estas dispersiones la mayoría de veces son insolubles en tricloroetileno hirviendo y, a tenor de la elección de los materiales de partida blandas, elásticas o duras.
- 15.
- 20.

Un ulterior objeto de la presente invención lo es un procedimiento para cubrir o impregnar substratos fibrosos con los copolímeros por injertos obtenidos según el procedimiento



344687

- acorde con la invención. Como substratos fibrosos entran en consideración por ejemplo papel, materias textiles o especialmente cuero. Las dispersiones acuosas de los copolímeros por injertos son buenos aglutinantes para los colorantes del cuero. Sobre el cuero dan un buen efecto de rolleno. Los cueros así
5. preparados son muy susceptibles de doblarse en caliente y sólidos a la rotura en frío, e igualmente es buena la posibilidad de doblar los cantos. Materias textiles, por ejemplo tejido de poliéster, pueden proveerse con un acabado mate resistente al lavado en caliente con tal que el tejido secado y fulardado
10. se endurezca todavía adicionalmente.

- Así pues es ventajoso el endurecer ciertos substratos fibrosos todavía adicionalmente desde 30 segundos hasta 10 minutos, preferentemente de 30 segundos hasta 5 minutos, a 100 hasta 200°C, preferentemente de 130 hasta 180°C, esto es reticularlos, a fin de lograr ciertas mejoras.
- 15.

Mediante el endurecimiento adicional se obtienen películas de copolímeros por injertos completamente insolubles, que antes, se hinchaban en tricloroetileno hirviente.

- En las siguientes prescripciones para la obtención y ejemplos los porcentajes y las partes son unidades de peso, siempre que no se exprese otra cosa.
- 20.

Prescripciones para las obtenciones

A.) Copolímero butadieno / estireno.

65%

35%



= 7 =

344687

- Se prepara una preemulsión de 145 partes de estireno, 14,5 partes de sal sódica del ácido isopropilnaftalinsulfónico, 0,2 partes de hidróxido sódico y 635 partes de agua. Esta se introduce en un autoclave lavado con nitrógeno y se añaden 1,5
5. partes de persulfato potásico disuelto en 200 partes de agua. Luego se cierra el autoclave y se introducen a presión 270 partes de butadieno. La polimerización empieza al calentar a 50°C. Se obtiene un látex A al 33%.
10. B.) Análogamente como en la prescripción A), se obtiene un copolímero de butadieno/estireno con una relación en peso butadieno/estireno de 58/42.
- C) Homopolímero del butadieno.
15. 18 partes de sal sódica del ácido alfa-oxioctadecansulfónico, 0,6 partes de la sal sódica del ácido isopropilnaftalinsulfónico 3,6 partes de dextrosa, 0,4 partes de cloruro potásico, 2 partes de fosfato sódico, 0,46 partes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 700 partes de agua desionizada. Esta solución se introduce en un autoclave con agitador lavado con nitrógeno
20. y se añaden 0,8 partes de hidroperóxido de cumol. Luego se cierra el autoclave y se introducen a presión 280 partes de butadieno. Se polimeriza a 50°C de temperatura de baño y se obtiene un látex C al 30% finamente dividido.
- D.) Copolímero butadieno/acrilonitrilo
- 70% 30%

= 8 =
344687



- Se prepara una proemulsión con 120 partes de acrilonitrilo, 18 partes de sal sódica del ácido alfa-oxioctadecansulfónico, 0,6 partes de la sal sódica del ácido isopropilnaftalinsulfónico, 3,6 partes de doxtrosa, 0,4 partes de cloruro potásico, 2,0 partes de fosfato sódico, 0,46 partes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 700 partes de agua desionizada. Esta se introduce en un autoclave con agitador lavado con nitrógeno. Después se cierra el autoclave y se introducen a presión 280 partes de butadieno. Se polimerizan a 45 hasta 48°C de temperatura de baño y se obtiene un látex D al 37,7%, finamente dividido.
- 5.
10. E.) Copolímero butadieno/metacrílico metílico
- | | |
|-----|-----|
| 70% | 30% |
|-----|-----|
- Análogamente a la prescripción para la obtención del látex D se obtiene un copolímero butadieno/metacrilato metílico. Se obtiene un látex E al 36% finamente dividido.
15. F.) Copolímero butadieno/alfa-metilestireno
- | | |
|-----|-----|
| 70% | 30% |
|-----|-----|
- Análogamente a la prescripción para la obtención del látex D se obtiene un copolímero butadieno/alfa-metilestireno. Se obtiene un látex F al 37% finamente dividido.
20. G.) Copolímero butadieno/estireno
- | | |
|-----|-----|
| 50% | 50% |
|-----|-----|



= 9 =

344687

- Se prepara una preemulsión con 250 partes de estireno, 25 partes de cloruro amónico-lauriltrimetílico, 1,5 partes de cloro potásico, 1,8 partes de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 600 partes de agua desionizada. Esta se introduce en un autoclave con agitador lavado con nitrógeno y se añaden 1,5 partes de hidroperóxido butílico terciario. Luego se cierra el autoclave y a presión se introducen 250 partes de butadieno. Se polimeriza a 60°C de temperatura de baño y se añade después de 3 horas una solución de 5 partes de cloruro amónico-lauril-trimetílico disuelta en 15 partes de agua desionizada. Después se sigue polimerizando todavía durante 12 horas. Se obtiene una emulsión finamente dividida con un contenido seco del 43,2%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO I

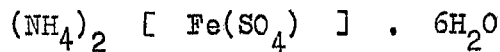
- | | | | | | | | |
|-----|---------|---|------------------|---|---------------|---|-----------|
| 15. | Latex A | / | acrilato etílico | / | acrilonitrilo | / | acroleína |
| | 34% | | 49% | | 15% | | 2% |

- Se prepara una preemulsión con 618 partes de Látex A, 294 partes de acrilato etílico, 90 partes de acrilonitrilo, 12 partes de acroleína, 18 partes sulfonato sodicolaurílico, 2 partes de isooctanol y 323 partes de agua. Después se añade 1/4 de esta preemulsión a un matraz con agitador provisto con un termómetro, un refrigerante a reflujo y una entrada de nitrógeno y se añaden 200 partes de agua. Luego se añaden a 18°C , 2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,5 partes de ácido ascórbico disuelto en 10 partes de agua y 0,001 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 10
- 20.
- 25.



344687

- partes de agua. Después de que se ha elevado la temperatura, se instilan los otros 3/4 de la preemulsión en el transcurso de 1 1/2 horas. Simultáneamente se instilan de dos diferentes embudos, 2 partes de ácido ascórbico disuelto en 40 partes de agua y 0,004 partes de sulfato de hierro-amonio (= sal de Mohr) de la fórmula
- 5.



- disuelto en 40 partes de agua. Se añaden a la preemulsión en el recipiente de entrada 8 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen). Después de finalizada la instilación se sigue polimerizando todavía 6 horas. Se obtiene una emulsión pura flúida y fina con un contenido en polímero del 36,6% y un pH de 2,8. Finalmente se pone la emulsión, por medio de tri-etanolamina, a un pH de 7. Películas que se funden de esta emulsión son blandas pero con todo no son viscosas y son insolubles en tricloroetileno hirviente.
- 10.
- 15.



344687

EJEMPLO 2.

Látex A	/	n-butilacrilato	/	acrilonitrilo	/	acroleína
30%		27%		40%		3%

- Se prepara una preemulsión con 91 partes de látex A, 27 partes de n-butilacrilato, 40 partes de acrilonitrilo, 3 partes de acroleína, 3 partes de sulfato sódicolaurílico, 3 partes de un producto de condensación de óxido propilénico y propilenglicol con el peso molecular de 2000, 0,3 partes de isooctanol y 75 partes de agua. La mitad de aquella se pone en un matraz con agitador lavado con nitrógeno. Después se añaden, a 18°C de temperatura interna, 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,096 partes de ácido ascórbico disuelto en 1,6 partes de agua y 0,0003 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 1,6 partes de agua. Tan pronto como se ha elevado la temperatura se instila, durante 40 minutos, la otra mitad de la preemulsión a la que se ha adicionado 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen). Simultáneamente se instilan por medio de dos diferentes embudos de decantación 0,384 partes de ácido ascórbico disuelto en 6,4 partes de agua y 0,0009 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 6,4 partes de agua. Después de finalizada la inatilación se sigue polimerizando todavía durante 6 horas, después se calienta a una temperatura interna de 50°C y se sopla con nitrógeno para alejar los monómeros residuales. Se obtiene una emulsión com-
5.
10.
15.
20.

344687



pletamente pura, flúida, fina con un contenido en polímero del 40,3% y un pH de 3,2. Finalmente la emulsión, por medio de trietanolamina, se pasa a un pH de 7. Las películas que se funden de esta emulsión son duras y completamente insolubles en tricloroetileno hirviente.

5.

EJEMPLO 3.

Látex A	/	n-butylacrilato	/	estireno	/	acroleína
30%		27%		40%		3%

10.

Se prepara una preemulsión con 96 partes de látex A, 27 partes de n-butylacrilato, 40 partes de estireno, 3 partes de acroleína, 3 partes de sulfato sódico-laurílico, 3 partes de un producto de condensación de óxido propilénico y propilenglicol con un peso molecular de 2000, 0,3 partes de isooctanol y 75 partes de agua. La mitad de aquella se introduce en un matraz con agitador lavado con nitrógeno.

15.

Luego se añaden, a 18°C de temperatura interna, 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,096 partes de ácido ascórbico disuelto en 1,6 partes de agua y 0,0003 partes de sulfato de hierro-amónico disuelto en 1,6 partes de agua. Tan pronto como se eleva la temperatura se instila la otra mitad de

20.

la preemulsión a la que se han adicionado 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen). La instilación se efectúa en el transcurso de 40 minutos. Simultáneamente se instilan de dos



=¹³=
344687

- diferentes embudos de decantación 0,384 partes de ácido ascórbico disuelto en 6,4 partes de agua y 0,0009 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 6,4 partes de agua. Después de finalizada la instilación se sigue polimerizando todavía durante 6 horas,
5. luego se calienta a 50°C de temperatura interna y se sopla con nitrógeno para alejar los monómeros residuales. Se obtiene una emulsión completamente pura, flúida y fina con un contenido en polímero del 39,4% y un pH de 2,9. Finalmente y por medio de trietanolamina se pasa la emulsión a un pH de 7. Las películas
10. que se funden de esta emulsión son duras y completamente insolubles en tricloroetileno hirviente.

EJEMPLO 4.

	Látex A	/	3-etilhexilacrilato	/	cloruro vinilidénico	/	acroleína
15.	40%		38%		20%		2%

- Se prepara una preemulsión con 121 partes de látex A, 38 partes de 2-etilhexilacrilato, 20 partes de cloruro vinilidénico, 2 partes de acroleína, 3 partes de sulfato sódico-
20. -laurílico, 3 partes de un producto de condensación de óxido propilénico y propilenglicol con el peso molecular de 2000, 0,3 partes de isooctanol y 75 partes de agua. La mitad de aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno,
25. provisto con agitador. Luego se añaden a 18°C de temperatura interna, 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen),

= 15 =

344687



EJEMPLO 5.

Látex A / n-butilacrilato / acrilonitrilo / acroleína
40% 40% 15% 5%

- Se prepara una preemulsión con 121 partes de látex A, 40 partes de n-butilacrilato, 15 partes de acrilonitrilo, 5 partes de acroleína, 1,5 partes de sulfato sódico-laurílico, 1,5 partes de un producto de condensación de óxido propilénico y propilenglicol con un peso molecular de 2000, 0,3 partes de iso-octanol y 68 partes de agua. La mitad de aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, y provisto de agitador.
5. Luego se añaden a 18°C de temperatura interna, 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,096 partes de ácido ascórbico disuelto en 1,6 partes de agua y 0,0003 partes de sulfato de hierro-amónio disuelto en 1,6 partes de agua. Tan pronto como se ha elevado la temperatura, se instila la otra mitad de la preemulsión, a la que se ha adicionado 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen) y todo ello durante 30 minutos. Simultáneamente se instilan, de dos diferentes embudo de decantación, 0,384 partes de ácido ascórbico disuelto en 6,4 partes de agua y 0,0009 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 6,4 partes de agua. Después de finalizada la instilación se sigue polimerizando todavía durante 6 horas, luego se calienta a 50°C de temperatura interna y se sopla 15 minutos con nitrógeno para alejar los monómeros residua-
- 10.
- 15.
- 20.



344687

- les. Se obtiene una emulsión completamente pura, líquida y fina con un contenido en polímero del 38,8% y un pH de 2,8. Finalmente con trietanolamina se pasa la emulsión a un pH de 7. Las películas que se funden de esta emulsión, después de
5. haberlas endurecido 15 minutos a 130°C, son insolubles en tricloroetileno hirviente.

EJEMPLO 6.

Látex A / n-butilacrilato / acrilonitrilo / acroleína

50%

28%

20%

2%

10. Se prepara una preemulsión con 151 partes de látex A, 28 partes de n-butilacrilato, 20 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acroleína, 3 partes de sulfato sódico-laurílico, 3 partes de un producto de condensación de óxido propilénico y propilenglicol con el peso molecular de 2000, 0,3 partes de isooctanol y 52 partes de agua. La mitad de aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto de agitador.
15. Después se añaden, a 18°C de temperatura interna, 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen) 0,096 partes de ácido ascórbico disuelto en 1,6 partes de agua y 0,0003 partes de sulfato de hierro-amónico disuelto en 1,6 partes de agua. Tan pronto como se ha elevado la temperatura, se instala la otra mitad de la preemulsión a la que se ha adicionado
20. 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), y



344687

5. todo ello en el transcurso de 30 minutos. Simultáneamente de dos diferentes embudos de decantación se instilan 0,384 partes de ácido ascórbico disuelto en 6,4 partes de agua y 0,0009 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 6,4 partes de agua. Después de finalizada la instilación se sigue polimerizando todavía durante 4 horas, luego se calienta a 50°C de temperatura interna y se sopla 15 minutos con nitrógeno para alejar los monómeros residuales. Se obtiene una emulsión completamente pura, líquida y fina con un contenido en polímero del 38,3% y un pH de 3,2. Finalmente, con trietanolamina, se pasa la emulsión a un pH de 8. Las películas que se funden de esta emulsión son blandas y completamente insolubles en tricloroetileno hirviente.
- 10.

EJEMPLO 7.

Látex A /	acrilato isobutílico /	acrilonitrilo /	acroleína
20%	63%	15%	2%

15. Se prepara una preemulsión con 60,5 partes de látex A. 63 partes de acrilato isobutílico, 15 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acroleína, 3 partes de sulfato sódico-laurílico, 3 partes de un producto de condensación de óxido propilénico y propilenglicol con el peso molecular de 2000, 0,3 partes de isooctanol y 118 partes de agua. La mitad de esta preemulsión
20. se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto con

344687



- agitador. Luego se añaden, a 18°C de temperatura interna, 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,096 partes de ácido ascórbico disuelto en 1,6 partes de agua y 0,0003 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 1,6 partes de agua.
5. Tan pronto como se ha elevado la temperatura se instila la otra mitad de la preemulsión, durante 40 minutos, a la que se ha adicionado 1,2 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen). Simultáneamente de 2 diferentes embudos de decantación se instilan 0,384 partes de ácido ascórbico disuelto en 6,4 partes de agua y 0,0009 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 6,4 partes de agua. Después de finalizada la instilación se sigue polimerizando todavía durante 3 horas, luego se calienta a 50°C de temperatura interna y se sopla durante 15 minutos con nitrógeno a fin de alejar los monómeros residuales. Se obtiene una emulsión completamente pura con un contenido en polímero del 36,9% y un pH de 3,1. Finalmente, con trietanolamina, se pasa a un pH de 8. Las películas que se funden de esta emulsión son blandas, elásticas e insolubles en tricloroetileno hirviente.

20. EJEMPLO 8.

Látex G /	n-butilacrilato /	cloruro vinilidénico /
50%	22%	20%

N,N-dietilaminopropilacrilamida cuaternizado con

5%



344687

tiene una emulsión completamente pura, líquida y fina con un contenido en polímero del 39,7%.

EJEMPLO 9.

Látex E / estireno / acroleína

5. 60% 37% 3%

10. Se prepara una preemulsión con 168 partes de látex E, 37 partes de estireno, 3 partes de acroleína, 1,8 partes de la sal sódica del ácido alfa-oxioctadecansulfónico, 0,5 partes de isooctanol y 64 partes de agua desionizada. Aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto con agitador y se calienta a 50°C de temperatura interna. Luego se añaden 0,3 partes de bisulfito sódico disuelto en 3 partes de agua desionizada y 0,25 partes de persulfato potásico disuelto en 7,5 partes de agua desionizada. Después de 4 horas se añaden 0,25 partes de persulfato potásico disuelto en 7,5 partes de agua desionizada, y se sigue polimerizando todavía durante 6 horas. Finalmente se calienta la emulsión a 50°C y se sopla durante 15 minutos con nitrógeno. Se obtiene una emulsión finamente dividida con un contenido en polímero del 35%.

EJEMPLO 10.

Látex D / n-butilacrilato / acroleína

60% 37% 3%



344687

- Se prepara una preemulsión con 162 partes de látex D, 37 partes de n-butilacrilato, 3 partes de acroleína, 1,8 partes de la sal sódica del ácido alfa-oxioctadecansulfónico, 1,8 partes de sulfato sódico-laurílico, 0,5 partes de isopropanol y 30 partes de agua desionizada. Aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto de un agitador y se añaden a 22°C de temperatura interna 1,8 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,4 partes de ácido ascórbico disuelto en 5 partes de agua desionizada y 0,00125 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 5 partes de agua desionizada. Después de 20 minutos se añaden todavía 1,8 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,4 partes de ácido ascórbico disuelto en 5 partes de agua desionizada y 0,00125 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 5 partes de agua desionizada. Después de otras 6 horas se calienta la emulsión a 50°C y se sopla 15 minutos con nitrógeno. Se obtiene una emulsión finamente dividida con un contenido en polímero del 36,1%.

EJEMPLO 11.

	Látex C	/ n-butilacrilato	/ Acetato vinílico	/ acroleína
20.	40%	40%	17%	3%

Se prepara una preemulsión con 133 partes de látex C, 40 partes de n-butilacrilato, 17 partes de acetato vinílico, 3 partes de acroleína, 1,8 partes de la sal sódica del ácido



344687

- oxioctadecansulfónico, 0,5 partes de isooctanol y 79 partes de agua desionizada. Aquélla se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto de agitador y se calienta a 50°C de temperatura interna. Entonces se añaden 0,3 partes de bisulfito sódico disuelto en 3 partes de agua desionizada y 0,25 partes de persulfato potásico disuelto en 7,5 partes de agua desionizada. Después de 5 horas se eleva la temperatura interna a 70°C y se añaden todavía 0,5 partes de persulfato potásico disuelto en 5 partes de agua desionizada. Después de 10 horas se sopla 15 minutos con nitrógeno. Se obtiene una emulsión finamente dividida con un contenido en polímero del 32,2%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 12.

Látex F	/	n-butilacrilato	/	acroleína
50%		45%		5%

15.

- Se prepara una preemulsión con 136 partes de látex F, 45 partes de n-butilacrilato, 5 partes de acroleína, 1,8 partes de la sal sódica del ácido alfa-oxioctadecansulfónico, 0,5 partes de isooctanol y 80 partes de agua desionizada. Aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto de agitador y se añaden a 22°C de temperatura interna 1,8 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,4 partes de ácido ascórbico disuelto en 5 partes de agua desionizada, y 0,00125 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 5 par-
- 20.

= 23 =

344687



tos de agua desionizada. Después de 20 minutos se añaden la misma cantidad de catalizador y se sigue polimerizando todavía durante 12 horas. Después se calienta a 50°C de temperatura interna y se sopla 15 minutos con nitrógeno.

5. Se obtiene una emulsión finamente dividida con un contenido en polímero del 32%.

EJEMPLO 13.

Látex A / n-butilacrilato / acrilonitrilo / acroleína

30% 42% 20% 8%

10.

Se prepara una preemulsión con 91 partes de látex A, 42 partes de n-butilacrilato, 20 partes de acrilonitrilo, 8 partes de acroleína, 1,5 partes de sulfato sódico-laurílico, 1,5 partes de un producto de condensación de propilenglicol y óxido propilénico, 0,3 partes de isooctanil y 136 partes de agua desionizada. La mitad de aquella se introduce en un matraz, lavado con nitrógeno, provisto de agitador y se añade a 22°C de temperatura interna 1,8 partes de peróxido de hidrógeno (30% en volumen), 0,4 partes de ácido ascórbico disuelto en 8 partes de agua desionizada y 0,00125 partes de sulfato de hierro-amonio disuelto en 8 partes de agua desionizada.

15.

20.

Después de 2 horas se calienta la emulsión a 50°C de temperatura interna y se sigue polimerizando a esta temperatura todavía 10 horas. Luego se sopla 15 minutos con nitrógeno y se obtiene una emulsión finamente dividida con un contenido en polímero del 30%.



344687

EJEMPLO 14.

Los tejidos de poliéster se disponen como sigue:

5. 50 g/l de una suspensión en agua al 50% de TiO_2
15 g/l de una emulsión acuosa conteniendo 38,8% del
copolímero por injerto según ejemplo 5
- 5 g/l de una solución acuosa al 80% de una mezcla
de las sales sódicas del éster de los áci-
dos nono y difosfórico del producto de reac-
ción de 1 mol de 2-etilhexanol con 5 moles
de óxido etilénico.
10. 30 g/l de una micropasta al 10% de 2,5-di-benzoxazol
il-(2')-tiofeno.
5 g/l de fosfato diamónico.

15. El tejido de poliéster se fulardea, se seca a 80°C
y se endurece 40 segundos a 180°C. Se obtiene una tonalidad
mate resistente al lavado en caliente. Si se lava con 5 g/l
de jabón y 2 g/l de carbonato sódico, el tejido se hierve du-
rante 30 minutos.

EJEMPLO 15.

El cuero de becerro, curtido al cromo y pulido
se pone con una solución pigmentosa que consta de:

= 25 =

344687



150 partes de dispersión pigmentosa

(30 partes de pigmento de óxido de hierro,

9 partes de una solución de 17,6 partes de caseína y 2,4 partes de tetraborato sódico en 80 partes de agua,

5. 5 partes de aceite de ricino sulfonado, solución acuosa al 50%,
56 partes de agua)

200 partes de copolímero por injerto según ejemplo 1

700 partes de agua

10. El cuero se aterciopela con el apresto y se rocía 3 veces hasta lograr un suficiente recubrimiento. Después de secar bien se rocía 2 veces con una solución para dar brillo, de 30 g/l de caseína, luego se rocía con una solución al 10% de formaldehído, se seca y se preciona a 200 atm. a 80°C.

15. Estos cueros son muy resistentes al doblado en caliente (200°C) e igualmente su resistencia al doblado de cantos es buena a 200°C. Los cueros son sólidos a la rotura en frío.



344687

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 12784/66 del 2.9.66 y

5. del 7.3.67, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de copolímeros por injerto, caracterizado porque se reúnen:

10. a) una dispersión acuosa que contiene como mínimo un polímero que se ha formado de diolofinas conjugadas alifáticas y eventualmente de ulteriores compuestos copolimerizables no saturados etilénicamente, y
- b) una mezcla que contiene acroleína y como mínimo un
15. ulterior compuesto copolimerizable no saturado etilénicamente,
- y porque se polimeriza en presencia de catalizadores, y eventualmente de emulgentes, formando polímeros por injerto.

20. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-



344687

racterizado porque se reunen:

5. a) una dispersión acuosa que contiene como mínimo un polímero que se ha formado de butadieno o sus derivados y eventualmente de estireno, acrilonitrilo, éster alquílico del ácido acrílico o éster alquílico del ácido metacrílico, y
10. b) una mezcla de acroleína y como mínimo éster alquílico del ácido metacrílico, éster alquílico del ácido acrílico, acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno, cloruro vinílico o acetato vinílico y que se polimerizan formando polímeros por injerto.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se reunen:

15. a) una dispersión acuosa que contiene un polímero de butadieno y estireno, y
- b) una mezcla de acroleína, acrilonitrilo y un éster alquílico del ácido acrílico de un alcohol con 1 hasta 10 átomos de carbono, y que se polimerizan formando polímeros por injerto.

20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se polimerizan conjuntamente de 20 hasta 60 partes en peso de los polímeros
25. a) en dispersión acuosa con 40 hasta 80 partes en peso de la mezcla de monómeros b), de la que 1 hasta 10 partes en peso constan de acroleína.

344687



5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla de monómeros (b) contiene de 2 hasta 5 partes de acroleína.

5. 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente a) se utiliza una dispersión acuosa de uno de los polímeros siguientes:

Homopolímero de butadieno

Copolímero de 70% de butadieno y 30% de acrilonitrilo,

10. Copolímero de 70% de butadieno y 30% de metacrilato metílico,

Copolímero de 70% de butadieno y 30% de alfa-metilestireno,

Copolímero de 50% de butadieno y 50% de estireno.

7. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de copolímeros por injerto.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 1 de Septiembre de 1967

p.a.


Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ