

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE C-08  
SUBCLASE F

P - 43.004

U.S. Nº 769.355

372712

**Memoria descriptiva**

20 OCT. 1969



**para solicitar** PATENTE DE INVENCION

**por** 20 años

**a nombre de** THE KENDALL COMPANY

**entidad / de nacionalidad** norteamericana

**con domicilio en** 225 Franklin Street, Boston, Massachusetts,  
Estados Unidos de América

**por:** "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR LA POLIMERIZACION DE  
UN MONOMERO O MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURADOS"  
(Clase Internacional CO8f)

15.10.69



200

Las retículas polímeras derivadas de monómeros etilénicamente insaturados son ampliamente usadas para una variedad de aplicaciones, por ejemplo como masas adhesivas y como aglutinantes de telas no tejidas. Tales retículas polímeras son producidas normalmente por polimerización en emulsión, es decir, polimerizando materiales monómeros mientras se mantienen dispersados en un medio acuoso mediante un agente tensoactivo. El agente tensoactivo puede ser aniónico, por ejemplo jabón o laurilsulfato sódico. Como alternativa, puede ser no iónico, por ejemplo un derivado de óxido de etileno o un compuesto polihidroxilado, o puede ser catiónico, por ejemplo un haluro de alcoholamonio. Los agentes catiónicos se utilizan preferiblemente conjuntamente con un agente no iónico, para perfeccionar su comportamiento. La polimerización de materiales monómeros se efectúa también frecuentemente en presencia de un coloide protector o agente o agente estabilizador soluble en agua. El uso de un agente tensoactivo o estabilizador conduce a la presencia de un ingrediente sensible al agua en el látex polímero final. Cuando el latex se ha de usar en circunstancias en que son deseables una resistencia en húmedo y resistencia a la influencia del agua, por ejemplo como revestimiento de papel o en la manufactura de telas no tejidas y ciertas cintas adhesivas sensibles a la presión, es indeseable la presencia de un ingrediente sensible al agua en la masa polímera.

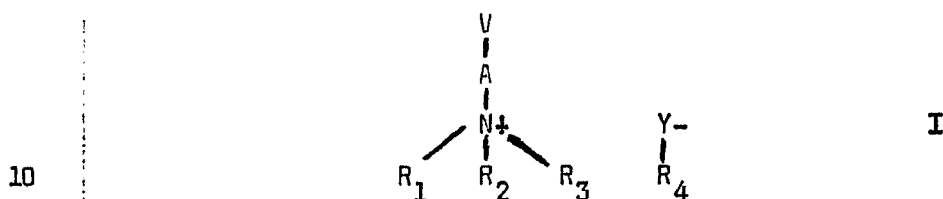
La invención proporciona una clase nueva de sales orgánicas cuaternarias que sirven simultáneamente como agentes estabilizadores para la polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados, y como reaccionante

372712



monómero en la polimerización, de manera que la sal se convierte en parte integrante del polímero, que así es autoestabilizado sin uso de tensoactivos y exento de ingredientes sensibles al agua.

5 Estos estabilizadores de emulsión monómeros cuaternarios tienen la fórmula:



15 donde V es un grupo maleoiloxi, citraconoiloxi, vinilo o metilvinilo, prefiriéndose el grupo maleoiloxi debido a su gran reactividad; A es un grupo alcoholeno que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, siendo un grupo metileno cuando V es un grupo vinilo o metilvinilo, prefiriéndose un grupo vinilo, en cuyo caso VA es un grupo elilo; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son radicales orgánicos univalentes independientes, que contienen menos de 8 átomos de carbono; o R<sub>1</sub> es un radical orgánico univalente independiente que contiene menos de 8 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son enlaces de valencia de un radical pirrolidinio, piperidinio, morfolinio o tetrahidro-S-triazinio-2-ona; o R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son todos, enlaces de valencia de un grupo piridinio o piridinio sustituido; Y- es un grupo sulfonato, sulfato, sulfito o fosfato, prefiriéndose los grupos sulfonato y sulfato debido a que producen emulsiones de estabilidad óptima; y R<sub>4</sub> es un radical lipófilo que contiene al menos una cadena de hidrocarburo de 8 a 28 átomos de carbono.

20 30 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, cuando son radicales independientes,

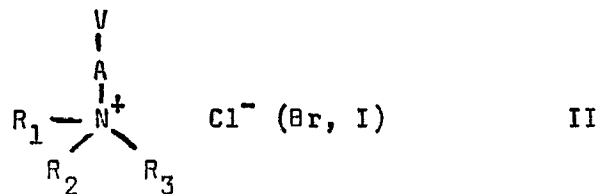
372712



5 pueden ser radicales alcohilo; radicales alcohalcohilo; radicales aralcohilo, por ejemplo bencilo; radicales amido tales como  $-RCONHR'$ , siendo  $R'$  hidrógeno o un grupo alcohilo; radicales ácido o éster carboxílico, o radicales de alcohol nitrilo tales como  $-RCN$ . Cuando  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son, todos radicales independientes, preferiblemente son todos grupos metilo. Cuando  $R_1$  es un radical independiente, y  $R_2$  y  $R_3$  forman parte de una estructura de anillo, de nuevo se prefiere que  $R_1$  sea un grupo metilo.

10 En el procedimiento de polimerización se pueden usar también mezclas de estabilizadores de emulsión monómeros cuaternizados, de la fórmula anterior.

15 Los estabilizadores de emulsión monómeros de la fórmula anterior se pueden hacer preparando primero un haluro de amonio cuaternario de fórmula:



20

donde  $V$ ,  $A$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado antes indicado, y haciendo reaccionar luego el haluro de amonio cuaternario con una sal lipófila de fórmula  $R_4YX$ , donde  $R_4$  es un grupo lipófilo que contiene al menos un grupo hidrocarburo de cadena abierta, de 8 a 28 átomos de carbono,  $Y$  es el grupo aniónico, y  $X$  es un metal alcalino o un grupo amonio, estando acompañada la reacción por eliminación de una molécula de metal alcalino o haluro amónico.

25 Los haluros de amonio cuaternario de la fórmula anterior se pueden preparar por reacción de un haluro de

30

372712



alcoholeno etilénicamente insaturado apropiado, con una amina terciaria o con un compuesto de anillo apropiado que contenga nitrógeno en el anillo, o por reacción de un compuesto halogenado que contenga halógeno activo con una amina etilénicamente insaturada sustituida.

Son reacciones típicas las que transcurren entre cloruro de alilo y piridina o metilmorfolina; entre cloruro de alilo y dimetilbencilamina, entre bromuro de elilo y trietilamina; y entre éter clorometil butílico y dimetilalilamina.

Otros haluros de amonio cuaternario de la fórmula anterior se pueden preparar por un procedimiento en dos etapas, por ejemplo la condensación de anhídrido maleico o citracónico con un aminoalcohol, para formar un semiéster que contenga nitrógeno, seguida por cuaternización del nitrógeno mediante un compuesto apropiado que contenga halógeno activo. Son ejemplos de la formación del semiéster las reacciones del anhídrido citracónico y un aminoalcohol disustituido tal como dimetilaminoetanol. El derivado amino así formado se convierte luego en haluro de amonio cuaternario, por reacción con un compuesto de halógeno activo tal como cloroacetnitrilo, un éter halo-metilalcohílico tal como éter clorometilbutílico, un haloéster de fórmula  $XCH_2COOR$ , donde X es halógeno y R es un radical hidrocarburo alifático que contiene no más de 7 átomos de carbono, tal como cloroacetato de etilo, o una acetamida de fórmula  $XCH_2CONHR$ , donde X y R tienen los mismos valores que para los ésteres inmediatamente anteriores, tal como cloroacetamida. Como alternativa, se puede cuaternizar primero el aminoalcohol, y hacerle

372712



reaccionar luego con el anhídrido. Otra reacción en dos etapas para preparar el haluro de amonio cuaternario es la reacción entre un anhídrido de ácido, tal como anhídrido maleico o citracónico, con un alcohol que contenga halógeno activo, tal como bromoetanol, seguido por hacer reaccionar el producto con una amina terciaria tal como trimetilamina.

Son ejemplos de sales lipófilas adecuadas para la conversión del haluro de amonio cuaternario en el estabilizador de emulsión monómero, el laurilsulfato sódico, sulfosuccinato de ditridecilsodio, sulfosuccinato de dioctilsodio, 2-etilhexilsulfato sódico, dodecilfenilsulfonato sódico, di-2-etilhexilfosfato sódico, y las sales amónicas de ésteres sulfato de alcoholfenoxipolietilenoxtanoles. Estos últimos tienen la fórmula general  $C_n H_{2n+1}^- C_6 H_4 . O . (CH_2 . CH_2 . O)_m CH_2 . CH_2 . SO_4^- NH_4^+$ , y son vendidos con la marca registrada Alipal por General Aniline and Film Company.

La reacción entre la sal lipófila y el haluro de amonio cuaternario es rápida y completa, de manera que el estabilizador de emulsión monómero no necesita ser aislado y purificado.

Por ejemplo, cuando el estabilizador de emulsión monómero es preparado en solución en un disolvente orgánico, se forma inmediatamente un precipitado de haluro de metal alcalino. Si el estabilizador es aislado, su efecto para estabilizar la polimerización de otros monómeros es similar al efecto expuesto en los ejemplos siguientes, en los que el estabilizador fué preparado y usado in situ.

Como ejemplo, se agitaron juntos 8,9 g de clo-

372712



ruro de aliltriethylamonio y 29,2 g de sulfosuccinato de  
 ditridecilsodio en 200 g de acetato de etilo, durante 8  
 dias a temperatura ambiente. El cloruro sódico sólido for-  
 mado fué separado por filtración, y el acetato de etilo  
 5 fué evaporado, dejando 34,1 g de un sólido céreo, con  
 rendimiento del 90% respecto al teórico. El sólido céreo,  
 cuando fué disuelto en agua, no dió el ensayo de iones  
 cloruro, lo que indica la ausencia de haluro de amonio  
 cuaternario.

10 Como otro ejemplo, se añadieron 9 g de cloruro  
 de aliltriethylamonio a 17,4 g de dodecylbencenosulfonato  
 sódico en 200 g de acetato de etilo. Tras 3 días a tem-  
 peratura ambiente, el cloruro sódico sólido fué separado  
 por filtración y el acetato de etilo fué evaporado, de-  
 15 jando 23,9 g de un sólido céreo. Cuando se disolvió en  
 agua, el sólido céreo no dió el ensayo de iones cloruro.

La conversión del haluro de amonio cuaternario  
 de fórmula II al estabilizador de emulsión de fórmula I  
 es aparentemente cuantitativa, y la sal lipófila empleada  
 20 para formar el estabilizador cuaternizado no debe ser con-  
 siderada como autora de efecto tensoactivo por sí misma,  
 en las reacciones de la invención.

Preparación de haluros de amonio cuaternario de fórmula II

25 1. Cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimeti-  
 lamonio

Se trataron a reflujo durante 9 horas 374 g de  
 una solución acuosa que contenía 50% en peso de éster di-  
 metilaminoestílico del ácido maleico (de anhídrido maleico  
 30 y dimetilaminoetanol) con 95 g de cloroacetamida (pureza

**372712**

15.10.69



98,5%). El análisis del cloruro, por titulación acuosa, tras tratar a reflujo, mostró que el 97% de la cantidad teórica de cloruro estaba presente en forma iónica.

#### 2. Cloruro de alilpiridinio

5 Se añadieron 15,8 g de piridina a 15,3 g de cloruro de alilo en 31 g de dimetilformamida, y se dejó reposar durante 9 días a 25°C. El haluro cuaternario fue aislado por adición de acetato de etilo, mostrando el análisis el 94% del contenido teórico de cloruro.

#### 10 3. Cloruro de alil-n-butoximetildimetilamonio

Se añadieron 24,7 g de éter clorometilbutílico a 17 g de dimetilalilamina en 32 g de acetato de etilo. La reacción fue muy exotérmica, y se formaron muy rápidamente dos capas. Se continuó la agitación a 25°C durante 15 24 horas, tras lo cual se eliminó el disolvente bajo vacío. El análisis de cloruros en el producto líquido, bastante viscoso, indicó un 91% del teórico.

#### 4. Bromuro de aliltriethylamonio

Se añadieron 20, 2 g de trietilamina a 24,2 g 20 de bromuro de alilo en 44 g de acetato de etilo. Dentro de 5 min empezó a separarse un sólido cristalino. Tras 24 horas a 25°C el producto fue filtrado, lavado y secado. El producto aislado pesó 41,3 g, y fundió a de 320 a 234°C, con descomposición. El análisis de bromuro mostró 97,5% 25 de la cantidad teórica de bromuro presente en el sólido cristalino blanco soluble en agua.

#### 5. Cloruro de citraconoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio

30 Se añadieron 20,1 g de éster dimetilaminoetílico del ácido citracónico (de anhídrido citracónico y dimetila-

372712



minoctanol) a 9,5 g de cloroacetamida (pureza 98,5%) en 30 g de dimetilformamida. El haluro cuaternario, aislado por adición de acetato de etilo, tenía el 70% de su contenido teórico de cloruro.

5

#### 6. Cloruro de alilmetilmorfolinio

Se añadieron 20,2 g de n-metilmorfolina a 50 g de cloruro de alilo. Se separó dentro de 2 horas un sólido cristalino. Tras 18 días a 25°C, el sólido fué separado, lavado con acetato de etilo, y secado. El producto fundió a de 175 a 185°C, con descomposición, y contenía 100,5% del contenido teórico de cloruro.

10

#### 7. Cloruro de alilbencildimetilamonio

Se añadieron 27 g de dimetilbencilamina a 15,4 g de cloruro de alilo en 42,4 g de acetato de etilo. La reacción fué endotérmica, formándose un producto cristalino dentro de 5 min. Tras 7 días de reposo a 25°C, el sólido blanco fué filtrado, lavado y secado. El contenido de cloruro en el haluro cuaternario fué 95,5% del teórico.

15

#### 8. Cloruro de alilacetamidodimetilamonio

Se mezclaron 17 g de dimetilalilamina y 19,1 g de cloroacetamida en 40 g de dimetilformamida. La reacción fué exotérmica, y se formó una solución homogénea. tras 24 horas, el producto de reacción, cloruro de alilacetamidodimetilamonio, fué aislado por adición de metiletacetona. La recrystalización dió un sólido cristalino blanco que fundió a de 110 a 114°C y que mostró por análisis 97% del contenido teórico de cloruro.

20

25

#### 9. Cloruro de maleoiloxiisopropil-2-acetamidodimetilamonio

30

Se disolvieron 20,6 g de dimetilisopropanolamina

**372712**

15.10.69

2000



en 40,2 g de  $H_2O$ , a los que se añadieron 19,6 g de anhídrido maleico en polvo, manteniendo la temperatura por debajo de 40°C, por enfriamiento. Tras 24 horas de reposo a 25°C, se añadieron 18,7 g de 2-cloroacetamida (pureza 98,5%).

5 El análisis de cloruro por titulación acuosa, tras tratar a reflujo, mostró que el 95% de la cantidad teórica de cloruro estaba presente en forma iónica.

10 Preparación de estabilizadores de emulsión monómeros de fórmula I, y su uso en copolimerización con otros monómeros

Como se ha indicado antes, la reacción entre el haluro de amonio cuaternario y la sal lipófila es rápida y cuantitativa. Cuando los monómeros etilénicamente insaturados son polimerizados en un procedimiento discontinuo, es conveniente poner juntos en solución acuosa el haluro de amonio cuaternario y la sal lipófila, añadir el monómero principal, que fácilmente queda emulsificado, e iniciar luego la polimerización.

20 Cuando el estabilizador de emulsión monómero es preparado así in situ, es permisible un exceso estequiométrico de sal cuaternaria, con tal de que se forme el complejo (fórmula I) suficiente para que ascienda a de 0,2 a 5% en moles, basado en el monomero total a polimerizar. Sin embargo, se ha de evitar un exceso de sal lipófila, ya que la presencia de sal lipófila libre apreciable en el polímero final aumentará su sensibilidad al agua.

En general, se prefiere que la cantidad de estabilizador de emulsión monómero represente de 0,2 a 5% en moles, basado en el monómero total añadido a la reacción

30

372712



de polimerización, y que el polímero final, del cual el estabilizador forma parte, contenga de 0,2 a 5,0% en moles de agrupaciones derivadas del estabilizador.

5 Se pueden preparar dispersiones polímeras acuosas según la invención en las que el contenido de polímero sólido es de 40 a 50% en peso. Si se desea, el contenido de sólidos se puede diluir hasta 1% o menos, con excelente retención de estabilidad, tanto a las concentraciones mayores como a las menores.

10 El procedimiento de polimerización será ilustrado por los siguientes ejemplos:

#### Ejemplo 1

15 Se emulsificaron 75 g (0,75 moles) de acrilato de etilo añadiéndolo, con agitación, a 3,10 g de cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio y 1,5 g de laurilsulfato sódico en 300 g de H<sub>2</sub>O, siendo el pH de la emulsión 4,5.

20 La concentración de estabilizador de emulsión monómero fue 1% en moles. La emulsión fue enfriada hasta 18°C, y se añadieron 8 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% en H<sub>2</sub>O, seguido por lenta adición, gota a gota, de 0,02 g de sulfato ferrosamónico y 0,5 g de ácido ascórbico en 10 g de H<sub>2</sub>O. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno, y la agitación fue continua, sucediendo lo mismo en todos los ejemplos siguientes. Se necesitaron 1,8 g de solución reductora para iniciar la polimerización, y el efecto exotérmico fue de aproximadamente 16°C en 6 min. Tras haberse enfriado la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se  
25  
30 añadió otro gramo más de solución reductora, sin más

372712



efecto exotérmico. El rendimiento de polímero fué más del 90% del teórico, y no se formó coágulo.

Luego se repitió este ejemplo usando 75 g de acrilato de etilo, pero añadiéndolo a una solución, en 290 g de H<sub>2</sub>O, de 2,25 g del sólido céreo aislado de una mezcla de reacción de cloruro de etiltriethylamonio y sulfosuccinato de ditridecilsodio, según se ha descrito antes. La polimerización se inició y mantuvo como en el ejemplo 1, con resultados sustancialmente comparables.

Se volvió a repetir el ejemplo 1 usando 75 g de acrilato de etilo, pero usando 2,3 g del producto céreo, antes descrito, de reacción de cloruro de aliltriethylamonio y dodecylbencenosulfonato sódico, en 290 g de H<sub>2</sub>O, como estabilizador de emulsión monómero. De nuevo, la polimerización fué iniciada y mantenida como en el ejemplo 1, de nuevo con resultados sustancialmente comparables.

#### Ejemplo 2

Se emulsificaron 10 g de acrilato de etilo y 73,6 g de acrilato de 2-etilhexilo, añadiéndolos, con agitación, a 2,52 g de laurilsulfato sódico y 2,52 g de cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio en 350 g de H<sub>2</sub>O. El contenido de estabilizador de emulsión monómero fué 1,8%, y el pH de la emulsión fué 4,5. Las adiciones de oxidante/reductor fueron las mismas que en el ejemplo 1. La polimerización fué iniciada tras la adición de 2,4 g de solución reductora, y el efecto exotérmico fué 28°C tras 4,5 min. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 2 g de reductor adicional, sin más efecto exotérmico. El rendimiento de polímero utilizable

372712



fué más del 90% del teórico, y el polímero fué útil como adhesivo sensible a la presión.

### Ejemplo 3

5                   Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de di-2-etilhexilfosfato sódico y 3 g de cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 4,5. La concentración de estabilizador de emulsión monó-  
10                   mero fué 0,9% en moles. Las soluciones de oxidante/reductor y el procedimiento de polimerización fueron iguales que en el ejemplo 1.

                  El rendimiento de polímero utilizable fué más del 90% del teórico.

15

### Ejemplo 4

                  Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de Alipal CO 436 y 3 g de cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio  
20                   en 270 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión era 4,5. La polimerización fué iniciada y completada usando las mismas condiciones generales y reactivos que en el ejemplo, 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

25

### Ejemplo 5

                  Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de laurilsulfato sódico y 3 g de cloruro de alilpiridinio en 290 g de agua.

30

                  El pH de la emulsión fué 5,0. La concentración

372712

15.10.69

200



de estabilizador de emulsión monómero fué 1,3% en moles. La polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos y condiciones generales que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

Ejemplo 6

Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de laurilsulfato sódico y 3 g de cloruro de alil-n-butoximetildimetilamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 3,5, y la concentración de estabilizador de emulsión monómero fué 1,1% en moles. La polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos y condiciones generales que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

Ejemplo 7

Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de Alipal CO 436 y 3 g de bromuro de aliltriethylamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 5,0. La polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos y condiciones que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué el 90% del teórico.

Ejemplo 8

Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de Alipal CO 436 y 3 g de cloruro de alilmetilmorfolinio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH

372712



de la emulsión fué 5,0. La polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos y condiciones generales que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué mayor del 90% del teórico.

5

#### Ejemplo 9

Se emulsificaron 50 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 1,5 g de laurilsulfato sódico y 2,1 g de cloruro de citraconoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio en 145 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 4,5. La concentración de estabilizador de emulsión monómero fué 2% en moles. La emulsión fué enfriada hasta 17°C, y se añadieron 5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%. La adición, gota a gota, de 1 g del reductor habitual, sulfato ferrosoamónico/ácido ascórbico, inició la polimerización, que se completó como en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

10

15

#### Ejemplo 10

Se emulsificaron 10 g de acrilato de etilo y 77 g de acrilato de butilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de laurilsulfato sódico y 3 g de cloruro de alilbencil-dimetilamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 5,5. La concentración de estabilizador de emulsión monómero fué 2% en moles. Usando 10 g de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%, y la solución reductora usual, la polimerización fué iniciada y completada como en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

20

25

**372712**



### Ejemplo 11

Se emulsificaron 100 g de acetato de vinilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de laurilsulfato sódico y 3 g de bromuro de aliltriethylamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 5,0. La emulsión fué enfriada hasta 18°C, y la polimerización fué iniciada y completada usando peróxido de hidrógeno, sulfato ferrosoamónico y ácido ascórbico, como en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué 95% del teórico.

### Ejemplo 12

Se emulsificaron 20 g de estireno y 80 g de metacrilato de metiló, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de bromuro de aliltriethylamonio y 3 g de laurilsulfato sódico en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la solución fué 5,0. La polimerización fué iniciada y completada a 26°C usando los mismos reactivos que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más de 90% del teórico.

### Ejemplo 13

Se emulsificaron 70 g de acrilato de etilo, 20 g de metacrilato de laurilo, 8 g de ácido acrílico y 2 g de N-metilolacrilamida, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de bromuro de aliltriethylamonio y 4 g de Alípal CO 436 hasta 280 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 4,0. La emulsión fué enfriada hasta 17°C, tras lo cual la polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

372712



#### Ejemplo 14

Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio y 3 g de bis-(tridecil)-sulfosuccinato sódico en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 4,5. La polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más de 90% del teórico.

#### 10 Ejemplo 15

Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de cloruro de maleoiloxietil-2-acetamidodimetilamonio y 3 g de 2-etilhexil-sulfato sódico en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 4,3. La polimerización fué iniciada y completada usando los mismos reactivos que en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

#### 20 Ejemplo 16

Se repitió el ejemplo 15 en todos los aspectos, salvo en que en vez del 2-etilhexilsulfato sódico se usó una cantidad equivalente de dodecilbencenosulfonato sódico. Los resultados y rendimiento fueron comparables a los del ejemplo 15.

25

#### Ejemplo 17

Se emulsificaron 100 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 3 g de laurilsulfato sódico y 3 g de cloruro de alilacetamidodimetilamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 5,0. La polimerización

30

**372712**



. 20

fué iniciada y completada usando peróxido de hidrógeno, sulfato ferrosoamónico y ácido ascórbico, como en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 90% del teórico.

5

#### Ejemplo 18

Se emulsificaron 15 g de acetato de vinilo y 60 g de acrilato de etilo, añadiéndolos, con agitación, a 2 g de laurilsulfato sódico y 2,25 g de cloruro de maleoiloxiisopropil-2-acetamidodimetilamonio en 290 g de H<sub>2</sub>O. El pH de la emulsión fué 4,0. La polimerización fué iniciada y completada usando peróxido de hidrógeno, sulfato ferrosoamónico y ácido ascórbico, como en el ejemplo 1. El rendimiento de polímero usable fué más del 89% del teórico.

10

15

Los nuevos estabilizadores de emulsión monómeros, antes descritos, son nuevos y excepcionalmente eficaces, promoviendo la suave y fácil polimerización de amplia variedad de monómeros etilénicamente insaturados.

20

Son ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar con los estabilizadores de emulsión monómeros según la invención, el acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, y un éster acrílico o metacrílico monómero que contenga de 1 a 14 átomos de carbono en la porción alcohólica del grupo éster, prefiriéndose las porciones alcohólicas de 1 a 4 átomos de carbono. Como es sabido, la blandura del polímero y la dificultad de inicial la polimerización aumentan al aumentar el número de átomos de carbono en el grupo éster. Cuando el monómero acrílico contiene más de 8 átomos de car-

25

30

372712



bono en el grupo éster, es ventajoso mezclarlo con al menos 20% de un éster acrílico que tenga menos de 4 átomos de carbono en el grupo éster, para iniciar la polimerización y reforzar la estabilidad de la dispersión.

5                   Se pueden usar mezclas de más de uno de tales monómeros etilénicamente insaturados, y para comunicar al polímero propiedades especiales de resistencia, rigidez o reactividad de reticulación, una pequeña proporción, usualmente menos del 20% en moles, del monómero principal  
10 puede ser reemplazada por otro monómero etilénicamente insaturado, un éster vinílico, por ejemplo laurato de vinilo o estearato de vinilo; un éter vinílico, por ejemplo éter vinilmetílico, éter viniletílico o éter vinilbutílico; o un monómero di-insaturado, por ejemplo diacrilato de dietilenglicol, diitaconato de etilenglicol, ftalato de dialilo o divinilbenceno, ácidos acrílico y metacrílico, acrilamida y metacrilamida, acrilato y metacrilato de hidroxietilo, y acrilato y metacrilato de hidroxipropilo, o estireno.

20                   Se han preparado aglutinantes polímeros particularmente útiles para telas no tejidas, según la invención, usando como monómero principal una mezcla de 5 a 95% de acetato de vinilo y de 95 a 5% de un éster acrílico o metacrílico que contenga de 1 a 4 átomos de carbono  
25 en la porción alcohólica del grupo éster. Las propiedades tales como plasticidad y flexibilidad variarán al variar la relación entre acetato de vinilo y éster acrílico, consiguiéndose mayor plasticidad al aumentar el contenido de éster y con mayor número de átomos de carbono  
30 en el grupo éster.

**372712**

14 OCT.



Aunque los anteriores ejemplos se refieren al procedimiento continuo, los estabilizadores según la invención son igualmente aplicables a procedimientos de polimerización continua.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 21 de Octubre de 1968 bajo el nº. 769.355, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

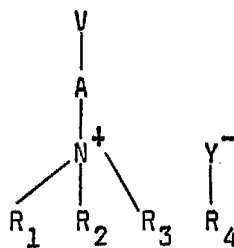
10

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para estabilizar la polimerización de un monómero o monómeros etilénicamente insaturados, que comprende copolimerizar con dicho monómero o monómeros etilénicamente insaturados un estabilizador de emulsión monómero polimerizable de fórmula:

20



25

**372712**

14 OCT 1971



5 en la que V es maleoiloxi, citraconoiloxi, un grupo vinilo  
o metilvinilo; A es un grupo alcohileno que contiene de 1  
a 3 átomos de carbono, siendo un grupo metileno cuando V  
es vinilo o un grupo metilvinilo;  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son radica-  
les orgánicos univalentes independientes, que contienen ca-  
da uno menos de 8 átomos de carbono, ó  $R_1$  es un radical  
orgánico univalente, independiente, que contiene menos de  
8 átomos de carbono, y  $R_2$  y  $R_3$  son uniones o enlaces de  
valencia de un radical pirrolidino, piperidino, morfalino  
10 o tetrahidro-S-triacino-2-ona; o  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son todos en-  
laces de valencia de un grupo piridino o un grupo piridino  
sustituído; Y es un grupo sulfonato, sulfato, sulfito o  
fosfato; y  $R_4$  es un radical lipocíclico que contiene al  
menos una cadena de hidrocarburos de 8 a 28 átomos de car-  
15 bono.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
en el cual son copolimerizados entre 0,2 y 5,0 moles % de  
estabilizador de emulsión monómero con entre 99,8 y 95,0  
moles % de monómeros etilénicamente insaturados.

20 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
1 ó 2, en el cual  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son todos grupos metilo.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 3, en el cual V es un grupo maleoi-  
loxi.

25 5.- Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 3, en el cual V es un grupo vinilo y  
A es un grupo metileno.

30 6.- Un procedimiento según la reivindicación 4  
ó la reivindicación 5, en el cual Y es un grupo sulfato o  
un grupo sulfonato.

372712

14



7.- Un procedimiento para estabilizar la polimerización de un monomero o monomeros etilenicamente insaturados.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 OCT. 1970

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburo  
Por Poder,

9.10.71

BPD/.

372712