

375298

PATENTE DE INVENCIÓN

O.Z. 25 958



375298

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE
POLÍMEROS EN DISPERSIÓN ACUOSA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

Solicitante:

BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal
Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros en dispersión acuosa, mediante polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en emulsión acuosa, empleando agentes emulsionantes catiónicos especiales.

5.

375298



5. Ya se conoce desde hace tiempo que los monómeros olefínicamente insaturados se pueden polimerizar en emulsión acuosa utilizando sales amónicas cuaternarias, tales como cloruro dodeciltrimetilamónico como agente de emulsión, mediante el empleo de catalizadores de polimerización formadores de radicales, tales como persulfato amónico o peróxido de hidrógeno. Como monómeros olefínicamente insaturados pueden citarse, para los procedimientos conocidos principalmente, los ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes conteniendo 1 a 10 átomos de carbono, los compuestos vinilaromáticos, tales como el estireno, los vinilésteres, tales como el acetato de vinilo y el propionato de vinilo, así como, en caso dado, adicionalmente los ácidos carboxílicos α, β -olefínicamente insaturados, tales como, especialmente, el ácido acrílico, y sus amidas, tales como la acrilamida y la metacrilamida, así como los nitrilos, tal como especialmente el acrilonitrilo. Además se emplean en los procedimientos conocidos, en algunos casos, simultáneamente en cantidades subordinadas
10. compuestos amónicos cuaternarios olefínicamente insaturados, tales como los cloruros de γ -(N-trialquilamonio)-etilacrilatos o sales N-vinil-imidazólicas.

20. En los procedimientos conocidos se obtienen sin embargo, por lo general, dispersiones acuosas que contienen un coagulado de partículas finas, llamadas "puntillas". Estas "puntillas" se han de separar en la mayoría de los casos antes de la elaboración subsecuente de las dispersiones, ya que pudieran interferir en muchos campos de aplicación.

25. La presente invención tiene por obje-

30.

375298



- to la obtención de dispersiones de polímero por polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en emulsión acuosa que contiene agentes emulsionantes, catiónicos, que sin embargo no muestran "puntillas" o muestran considerablemente menos que las dispersiones catiónicas preparadas según los procedimientos conocidos
5. Se ha descubierto ahora que los polímeros en dispersión acuosa se pueden obtener por polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en emulsión acuosa en presencia de agentes emulsionantes catiónicos y empleando catalizadores de polimerización formadores de radicales, en forma ventajosa, si como agentes emulsionantes catiónicos se emplean sales β -hidroxialquilsulfónicas y/o sales β -hidroxialquilsulfónicas oxidadas, que contengan de 10 a 15 átomos de carbono. Las dispersiones de polímero acuosas que se obtienen según el nuevo procedimiento se destacan por un contenido especialmente reducido de "puntillas". Las sales sulfónicas y las oxisales sulfónicas adecuadas como agentes emulsionantes catiónicos tienen por lo general de 10 a 25 átomos de carbono, preferentemente 12 hasta 20 átomos de carbono. De especial interés son aquellas sales sulfónicas y oxisales sulfónicas que contienen como mínimo 1 grupo alquilo con 8 a 18, preferentemente con 11 a 15 átomos de carbono, pudiendo ser el grupo alquilo de cadena recta, ramificada o cíclica y los grupos alquilo, en caso dado como sustituyentes, contener 1 a 7 átomos de carbono, especialmente 2 a 6 átomos de carbono, que pueden ser de cadena recta o ramificada. También los grupos cicloalquilo con menos de 8 átomos de carbono, por
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

375298



- ejemplo, el grupo ciclohexilo o metilciclohexilo, son adecuados como sustituyentes adicionalmente a los grupos alquilo con 8 a 18 átomos de carbono. También entra además en consideración el grupo bencilo. De especial interés como sustituyentes son los grupos etilo y propilo sustituidos por grupos hidroxilo con menos de 8 átomos de carbono, especialmente el resto 2-hidroxietilo y el resto 2-hidroxipropilo. Han demostrado ser especialmente adecuados, ante todo las sales sulfónicas y oxosulfónicas que
5. contienen en total hasta 25 átomos de carbono que llevan 1 a 2 grupos n-alquilo con 8 á 18 átomos de carbono y 1 a 2 grupos β -hidroxialquilo con 2 a 3 átomos de carbono.
10. Sales sulfónicas adecuadas son, por ejemplo, el cloruro y el sulfato dodecil-di- β -hidroxietilsulfónicos, el acetato dicitlooctil- β -hidroxietil sulfónico, el cloruro di-2-etilhexil- β -hidroxietilsulfónico, el cloruro o sulfato decil-di- β -hidroxipropilsulfónicos, el cloruro estearil-d-hidroxietilsulfónico y el sulfato palmitil-di- β -hidroxietilsulfónico.
15. Son especialmente adecuados los sulfonatos alquil-di-hidroxietilsulfónicos cuyos grupos alquilo contiene 6 a 15 átomos de carbono, y las mezclas de los mismos. En lugar de tales sales sulfónicas se pueden emplear también las correspondientes sales de sulfononio, es decir, los productos de oxidación de las sales sulfónicas. Las sales sulfónicas y sus productos de oxidación de la clase mencionada se pueden obtener en la
20. forma usual, por ejemplo según el procedimiento de la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 174 312
25. y 1 258 865.
- 30.



375298

Las sales sulfónicas y sus productos

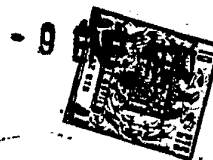
de oxidación de la clase mencionada se emplean en el nuevo procedimiento, por lo general, en una cantidad de 0,1 a 10, preferentemente 0,5 a 5 y en la mayoría de los casos de 1 a 3 % en peso, referido a los monómeros olefinicamente insaturados. Adicionalmente pueden contener en algunos casos ventajosamente agentes de emulsión usuales no ionógenos por ejemplo productos de oxialquilación de alquilfenoles, tales como n-nonilfenol y n-decilfenol,

5. que se derivan preferentemente del óxido etilénico y preferentemente contienen 5 a 25 restos de óxido etilénico, productos de oxialquilación, especialmente productos de oxietilación de alcoholes grasos, aminas grasas y amidas del ácido graso, tales como alcohol estearílico, alcohol de aceite de esperma y amida del ácido esteárico. En este caso se pueden emplear las cantidades usuales de agentes emulsionantes no iónicos. Además se pueden emplear simultáneamente coloides protectores, tales como gelatina, alcoholes polivinílicos y poliviniléteres, en las cantidades usuales.
- 10.
- 15.
- 20.

En el nuevo procedimiento se pueden emplear los catalizadores de polimerización usuales para las polimerizaciones en emulsión, especialmente los catalizadores peroxi hidrosolubles, tales como persulfato amónico, persulfato potásico y peróxido de hidrógeno, en las cantidades usuales. En este caso se puede oxidar una parte de las sales sulfónicas a las correspondientes sales de sulfoxonio, que asimismo pueden actuar como emulsionantes.

- 25.
30. Como catalizadores de polimerización

375298



son además adecuados los compuestos azoicos hidrosolubles usuales como catalizadores que se descomponen dando lugar a la formación de radicales, tales como el azodiisobutironitrilo y la azodiisobutirodiamida. También entran en consideración las mezclas de los catalizadores de la clase mencionada, así como las mezclas de los catalizadores de la clase mencionada con catalizadores no solubles en agua tales como peróxido de benzoílo o hidroperóxido de cumilo, finalmente también es posible emplear los catalizadores re-dox usuales.

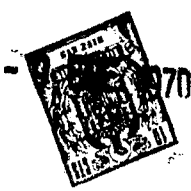
El nuevo procedimiento es adecuado para la polimerización en emulsión de los monómeros olefinicamente insaturados generalmente polimerizados en emulsión, por ejemplo, para la polimerización en emulsión de 1,3-dienos, tales como butadieno, isopreno y cloropreno, monocolefinas, tales como especialmente etileno, ésteres de ácidos mono- y/o dicarboxílicos α, β -olefinicamente insaturados, tales como especialmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido maleico especialmente los alcoholes con 1 a 20, especialmente 1 a 8, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, los vinilésteres de los ácidos monocarboxílicos saturados que contengan preferentemente 3 a 18 átomos de carbono, tales como especialmente el acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, los compuestos monovinilaromáticos, tales como especialmente el estireno, los haluros de vinilo y/o vinilideno, tales como especialmente el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, así como los nitrilos de los ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, tales



375298

- como especialmente el acrilonitrilo. Como comonomeros entran en consideración los comónómeros mono- y diolefínicamente insaturados usuales, tales como los ácidos mono- y dicarboxílicos α , (β -olefínicamente insaturados y sus amidas y N-metilolamidas, o bien N-alcoximetilamidas, por ejemplo el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, la acrilamida, la metacrilamida, la N-metilolmetacrilamida, la N-N-butoximetacrilamida, la N-metilolmaleimida y la maleinimida, los mono- y diésteres del ácido monocarboxílico monolefínicamente insaturado y especialmente los alcandioles que contengan 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo el glicolmonoacrilato y -diacrilato y el butan diol-1,4-mono- ó -diacrilato, los compuestos alílicos, tales como el dialilftalato y alilacrilato, además el vinilacrilato y el vinilmetacrilato, el viniltioetanol y sus derivados y el divinilbenceno en cantidades subordinadas, tal y como es costumbre para los comonomeros de esta clase en las polimerizaciones en emulsión. Como comónómeros de especial importancia son de mencionar los compuestos polimerizables con átomos de nitrógeno cuaternizados, tales como especialmente las sales N-vinilimidazólicas y las sales amónicas de (γ -aminoetilacrilato y -metacrilato, tal como el cloruro del (γ -N-trimetilamoniocetilacrilato.
5. La polimerización se puede realizar bajo las condiciones de temperatura y de presión usuales, en la mayoría de los casos a presión normal y temperaturas entre 0 y 120^oC, especialmente entre 20 y 100^oC, en las proporciones cuantitativas usuales de los monómeros, catalizadores, reguladores, coloides protectores y la pro-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

375298



porción de la cantidad de los monómeros con relación a la fase acuosa en los recipientes de polimerización usuales abiertos o cerrados o, en caso dado, en el autoclave.

Según el nuevo procedimiento se obtienen

5. dispersiones de polímero catiónicas que se caracterizan por un contenido especialmente reducido de "puntillas". Las dispersiones de polímero catiónicas no son, además, atacadas por lo general por el moho o las bacterias. Se pueden emplear en los campos de aplicación usuales, por ejemplo, para la fabricación de revestimientos sobre metal, papel, madera y materiales sintéticos, como aglutinantes, por ejemplo, para materiales fibrosos tejidos o sin tejer, tales como especialmente vellones de fibras, aglutinantes especiales, para el ennoblecimiento del papel, por ejemplo, como aditivo al material fibroso del papel en el molino de pasta de papel o para el encolado de la superficie del papel, materia prima para la fabricación de material espumado por ejemplo, revestimientos de goma esponjada, así como para la impregnación de materiales fibrosos, especialmente de fibras o hilos de celulosa.
- 10.
- 15.
- 20.

Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos siguientes están referidos en peso.

Ejemplo 1

25. En una caldera de polimerización se polimeriza una mezcla de 1.500 partes de agua, 45 partes de sulfato lauril-di-(β -hidroxietilsulfónico, 15 partes de un producto de adición preparado en proporción molar de 1 : 25 de alcohol dodecílico y óxido etilénico, 45 partes de N-vinil-N-metilimidazolmetosulfato, 30 partes
- 30.



375298

5. de agua oxigenada al 30 %, 1.200 partes de cloruro de vinilideno y 300 partes de acrilato de etilo bajo agitación entre 50 y 60°. Después de 8 horas ha terminado la polimerización. Se obtiene una dispersión aproximadamente al 50 % estable al almacenamiento y libre de coágulos. El valor K del polímero asciende a 66.

Ejemplo 2

10. En una caldera de polimerización se pone una solución de 1.420 partes de agua, 40 partes de una mezcla de emulsionadores de sulfatos n-alquil-di-(β -hidroxi-etilsulfónicos (n-alquil = C₁₁ a C₁₅), 0,0065 partes de sulfato férrico (II) y 94 partes de dimetilamino-
15. etilacrilato con unas pocas gotas de ácido sulfúrico diluido a un pH de 3,2. Se calienta entonces a 90°C y en el plazo de 3 horas se agrega una mezcla de 582 partes de acrilato de n-butilo, 286 partes de acrilonitrilo y 41 partes de estireno. Terminada la alimentación del monómero se calienta aún durante 1 hora a 90°C. Se obtiene una
20. dispersión al 40 % aproximadamente libre de coágulos. El tiempo de salida de la dispersión de una copa DIN (tobera de salida 4 mm.) asciende a unos 11 segundos.

Ejemplo 3

25. Una mezcla de 1.400 partes de agua, 45 partes de N-vinil-N'-metilimidazolmetosulfato, 22 partes de sulfato decil-di-(β -hidroxipropilsulfónico, 22 partes de polivinilpirrolidona cuyo valor K es de 90, 30 partes de agua oxigenada al 30 % o 0,1 partes de sulfato de cobalto, se polimerizan junto con 1.200 partes de cloruro de vinilideno y 300 partes de acrilato de butilo
30. en una caldera de polimerización bajo agitación a 55°C.

375298



197

Después de unos 15 segundos ha terminado la polimerización, se obtiene una pasta de alta viscosidad, aplicable con brocha, con aproximadamente un 50 % de contenido en materia sólida. El valor K del polímero es de 53.

Sustituyendo las 22 partes de polivinilpirrolidona de valor K 90 por 45 partes de polivinilpirrolidona de valor K 50 se obtiene, en lugar de la pasta, una dispersión viscosa que es estable a pH ácido y alcalino. El valor K del polímero asciende a 55.

Ejemplo 4

En una caldera de polimerización resistente a la presión se prepara bajo agitación una emulsión de 1.500 partes de agua, 30 partes de una mezcla de sulfatos n-alquil-di-(β -hidroxipropilsulfónicos (n-alquil C₁₁ a C₁₅), 20 partes de un producto de adición preparado en una proporción molar de 1 : 25 de alcohol de aceite de esperma y óxido etilénico, 10 partes de cloruro potásico, 350 partes de estireno, 150 partes de acrilonitrilo, 50 partes de acrilamida y 30 partes de peróxido de hidrógeno al 30 %. Después de lavar tres veces con nitrógeno se le alimentan a la caldera de polimerización 500 partes de butadieno. La emulsión se calienta a continuación a 65° y se polimeriza durante 15 minutos. Durante la polimerización sube la presión en la caldera de polimerización a unas 7 atmósferas y se reduce hacia el final de la polimerización a 1,0 atmósferas aproximadamente. Se obtiene una dispersión al 40 % aproximadamente, estable al almacenamiento, que se puede emplear, por ejemplo, como aglutinante para vellones de fibra.



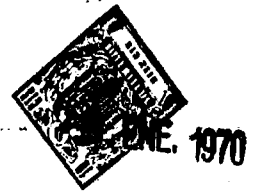
375298

Ejemplo 5

En una caldera de polimerización resistente a la presión se calienta a 50°C una mezcla de 2.000 partes de agua, 45 partes de acetato lauril- β -hidroxietil- β -hidroxipropil-sulfónico, 10 partes de N-vinil-N'-metil-imidazolilmetosulfato, 20 partes de un producto de adición en la proporción molar de 1 : 25 de alcohol de aceite de esperma y óxido etilénico, 35 partes de peróxido de hidrógeno al 30 % y 300 partes de cloruro de vinilo. Se deja polimerizar durante dos horas y en el plazo de 8 horas se introducen a presión otras 800 partes de cloruro de vinilo. Después de otras 7 horas ha bajado la presión a 1 atmósfera aproximadamente y se interrumpe la polimerización. Se obtiene una dispersión fluida con un contenido en polímero de un 35 % en peso aproximadamente. El polímero tiene un valor K 63 (medido en una solución al 0,5 % en ciclohexanona).

Ejemplo 6

En una caldera de polimerización resistente a la presión, que se ha alimentado con una emulsión de 2.500 partes de agua, 0,2 partes de sulfato de cobalto (II), 45 partes de cloruro n-decil-di- β -hidroxietilsulfónico, 20 partes de un producto de adición en la proporción molar 1 : 25 de alcohol de aceite de esperma con óxido etilénico, 70 partes de peróxido de hidrógeno al 3 % y 1.200 partes de etileno se introducen a presión 800 partes de butadieno y la emulsión se calienta bajo agitación a 80°C. La presión sube así primeramente a unas 7 atmósferas y vuelve a bajar de nuevo. Se polimeriza hasta que la presión deje de bajar. El látex obtenido está



375298

libre de coágulos y tiene un contenido en materia sólida de aproximadamente un 45 % en peso. El látex es compatible con solución al 10 % de sulfato de aluminio.

Ejemplo 7

5. Una emulsión de 1.400 partes de agua, 45 partes de acetato n-decil-di- β -hidroxietil-sulfónico, 25 partes de N-vinil-N'-metilimidazolio-metosulfato, 35 partes de peróxido de hidrógeno al 30 %, 600 partes de acetato de vinilo, 750 partes de acrilato de metilo y 25 partes de metacrilamida se calienta en una caldera de polimerización a 75° y se polimeriza durante 12 horas. La dispersión obtenida de esta manera tiene un contenido en polímero de aproximadamente un 50 % en peso. El polímero tiene un valor K de 45 (medido en solución al 1 % en tetrahidrofurano).

NOTA

10. 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, Nº P 19 00 860. de 9 de enero de 1969, 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 OBTENCION DE POLIMEROS EN DISPERSION ACUOSA, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de

375298



polímeros en dispersión acuosa, caracterizado porque comprende polimerizar monómeros olefínicamente insaturados en emulsión acuosa, en presencia de agentes de emulsión catiónicos de catalizadores de polimerización formadores de radicales, siendo los agentes de emulsión catiónicos sales de β -hidroxialquilsulfonio y/o oxisales de β -hidroxialquilsulfonio que contienen de 10 a 25 átomos de carbono

2.- Procedimiento para la obtención de polímeros en dispersión acuosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

9 ENE. 1970

BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK

AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODEI

o. p. Firmado: F. Hernández Rolo