

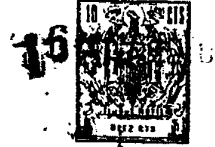
379723

P.- 44.026

VI/Pat. Abt.
Br. 800/70

379723

Memoria descriptiva



ACIO. b08
SUBCLAS. f

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Prinzregentenstr. 22, Munich, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES DE
POLIESTERES VINILICOS ACUOSAS, MUY VISCOSAS Y ESTABLES"

(Clase Internacional C08f C09d)

19.2.70.



Es usual utilizar dispersiones de poliésteres vinílicos muy viscosas de partículas gruesas (tamaño de partículas 5 hasta 1μ) para aglutinantes de pinturas. Estas son preparadas por polimerización con radicales de los monómeros principalmente en presencia de polímeros solubles en agua, que actúan en calidad de coloides protectores. Sin embargo, tales dispersiones de partículas gruesas no satisfacen en lo que se refiere a la capacidad de aglutinación de pigmentos, de la formación de brillo y de la resistencia al agua.

Hasta ahora, no han faltado intentos de emplear dispersiones de poliésteres vinílicos de partículas finas (tamaños de partículas por debajo de $0,5 \mu$, principalmente en el margen de $0,3$ hasta $0,05 \mu$) en calidad de aglutinantes para pinturas. Para la preparación de dispersiones de poliésteres vinílicos de partículas finas se utilizaron un gran número de diferentes emulgentes iónicos y no iónicos. También es conocida la simultánea incorporación en la polimerización de monómeros olefínicamente insaturados solubles en agua, tales como por ejemplo ácido acrílico, vinilsulfonato o vinilpirrolidona para mejorar la estabilidad de las dispersiones.

Todos los productos de partículas finas preparados según los procedimientos citados no han podido imponerse en la práctica en calidad de aglutinantes para pinturas, dado que a las ventajas que se podrían esperar por causa de la finura de partículas de la dispersión (mayor capacidad de aglutinación de pigmentos, mejor formación de brillo y menor empañamiento de blanco de la película de aglutinante en el almacenamiento en agua) se opo-



10

nen una serie de graves defectos. Así, estas dispersiones no son compatibles, o al menos no lo son del mismo modo, con los diferentes pigmentos y materiales de carga usuales, tales como por ejemplo caolín, talco, dióxido de titanio, blanco de zinc, arcilla de China o creta, de modo que solo se puede utilizar una determinada selección o surtido de los materiales de carga usuales. Además, al incorporar estas sustancias se forman coagulos, que conducen a pinturas con superficie áspera. Por otra parte, estas dispersiones de pintura se espesan en su mayor parte inmediatamente después de la adición a la mezcla de los materiales de carga o corto tiempo más tarde, con tanta intensidad que ya no son susceptibles de ser bien aplicadas por pintado. También, las dispersiones de partículas finas son más inestables frente a sollicitaciones mecánicas, tales como por ejemplo bombeo y agitación, que las de partículas gruesas, y la viscosidad de las dispersiones de partículas finas es esencialmente más baja que la de las partículas gruesas, de modo que para lograr propiedades para el tratamiento igualmente buenas, especialmente una aptitud igualmente buena para ser aplicadas por pintado, se hacen necesarias mayores adiciones de agentes espesadores. De esta manera disminuye sin embargo la resistencia al agua.

Además, a partir de la DAS 1.265.988 es conocido un procedimiento para la preparación de dispersiones de poliésteres vinílicos estables mecánicamente y frente a los pigmentos. En este caso, se utiliza un sistema emulgente a base de copolímeros de ácido acrílico en calidad de coloide protector, polióxidos de alcoholeno o derivados

30
19.2.70.

379723



de polióxido de alcoholeno no ionógenos y alcoholes de ca
dena larga sulfonados, o polióxidos de alcoholeno sulfona
dos. Además, se pueden incorporar en la polimerización
también monómeros solubles en agua. Las dispersiones pre-
5 paradas de tal modo tienen tamaños de partículas de mate-
rial sintético de 0,5 hasta 1 μ , y se han de contar en-
tre los tipos designados como medianamente dispersos. Su
capacidad de absorción de pigmento es menor y la forma-
ción de brillo es peor que en las dispersiones de partí-
10 culas finas. Además, las películas de polímero producidas
a partir de ellas se empañan inmediatamente de blanco en
el almacenamiento con agua.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para
la preparación de dispersiones de poliésteres vinílicos
15 acuosas, muy viscosas y estables, con un tamaño de partí-
culas de 0,03 hasta 0,2 μ por polimerización con radica-
les en fase acuosa de ésteres vinílicos de ácidos carbo-
xílicos de cadena recta o ramificada con 2 hasta 18 áto-
mos de carbono, y eventualmente otros monómeros etilén-
20 camente insaturados hasta una proporción ponderal de 60%,
referido a la cantidad total de monómeros, a una tempera-
tura de 10 hasta 100°C, en presencia de polióxidos de al-
coholeno o derivados de polióxido de alcoholeno con 5 has-
ta 50 unidades de óxido de alcoholeno por molécula, y
25 eventualmente emulgentes aniónicos. El procedimiento está
caracterizado porque se polimerizan 5 hasta 25% en peso,
preferiblemente 8 hasta 20% en peso de la cantidad total
de monómeros en presencia de la solución de emulgentes
hasta al menos un grado de transformación de 70% en peso
30 del monómero previamente dispuesto, y a continuación se

19.2.70.

379723



añaden de manera continua los restantes monómeros y una mezcla de 0,1 hasta 2% en peso de ácido acrílico, metacrílico o crotónico así como 0,1 hasta 2% en peso de amida de ácido acrílico, metacrílico o crotónico, siempre referido al peso total de la dispersión de poliéster vinílico, de tal modo que el contenido de monómeros de la mezcla de reacción no pasa de 25% en peso, preferiblemente de 15% en peso, referido a la mezcla de reacción.

En calidad de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificada con 2 hasta 18 átomos de carbono se pueden citar por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, octoato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo. También, son importantes ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados, por ejemplo los ácido isononanoico, isotridecanoico y versático. Los ésteres vinílicos pueden ser utilizados solos o en mezcla. Además, se copolimerizan eventualmente de modo adicional hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados. Tales monómeros son por ejemplo fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, olefinas tales como etileno o propileno, isobuteno y buteno-2, estireno, acrilonitrilo o monoésteres o diésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, fumárico, maleico, itacónico, con monoalcoholes o dialcoholes con 1 hasta 18 átomos de carbono.

Para la preparación de dispersiones de poliésteres vinílicos, cuyas películas de polímero tienen propiedades especialmente buenas en lo que se refiere a la resistencia al agua y la estabilidad a la saponificación, se po
30
19.2.70.



limerizan uno o varios ésteres vinílicos en cantidades de 40 hasta 80% en peso, y 20 hasta 60% en peso de cloruro de vinilo o 30 hasta 80% en peso de ésteres vinílicos, 10 hasta 40% en peso de cloruro de vinilo y 5 hasta 30% en peso de etileno, siempre referido a la cantidad total de monómeros, de acuerdo con el procedimiento según el invento. Además, es ventajoso que se incorporen en la polimerización sales alcalinas del ácido vinilsulfónico hasta en una cantidad de 1% en peso, referido a la dispersión de poliéster vinílico. En este caso el vinilsulfonato puede ser dispuesto previamente de modo total en la solución de emulgente o puede ser añadido dosificadamente de modo total con la alimentación de monómeros, así como también puede ser añadido repartido en la carga previa y en la adición dosificada.

En calidad de polióxidos de alcoholeno se pueden utilizar polímeros en bloque o copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno con 4 hasta 50 unidades de óxido de alcoholeno por molécula. Además, se consideran derivados de polióxido de alcoholeno con la misma longitud de cadena de alcoholfenoles, tales como por ejemplo nonilfenolpoliglicoléter, isopropilfenolpoliglicoléter o de alcoholes grasos, por ejemplo los alcoholes laurílico, isotridecílico u oleílico, o de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos o aminas primarias y secundarias. En este caso se emplean cantidades de 0,5 hasta 5% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 3% en peso, referido a la dispersión de poliéster vinílico. Sin embargo, se emplean también mezclas de los emulgentes citados.

30
19.2.70.

Eventualmente, se emplean también además emul-



gentes aniónicos, tales como por ejemplo ésteres dialcohílicos de ácido sulfosuccínico con 9 hasta 20 átomos de carbono por cada radical alcoholo, alcoholarilmonosulfonatos o alcoholarildisulfonatos, tales como por ejemplo tetrapropilbenzenosulfonato, sulfonatos primarios o secundarios de alcoholes o alcanos con 9 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo los mersolatos y alcoholisulfatos que se pueden obtener en el comercio. También, en este caso se pueden añadir uno o varios emulgentes. Las cantidades utilizadas se encuentran entre 0,05 y 2% en peso, preferiblemente 0,05 y 1% en peso. Una ventaja del procedimiento según el invento consiste en que a los emulgentes no se debe añadir ningún coloide protector.

En calidad de catalizadores de polimerización se consideran todos los catalizadores usuales en la polimerización en emulsión. En este caso se trata especialmente de formadores de radicales solubles en agua, tales como por ejemplo peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, potasio y amonio, así como hidroperóxido de ter-butilo. Los formadores de radicales pueden ser utilizados solos o conjuntamente con agentes reductores, tales como por ejemplo formaldehidosulfoxilato de sodio, sales ferrosas, ditionito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, tiosulfato de sodio, en calidad de sistema de catalizador redox. Además, es ventajosamente apropiado el sistema de catalizador redox descrito en la patente de Alemania Federal 1.133.130 y en la solicitud P. 17 45 567.3, que consta de metales nobles del grupo VIII del Sistema Periódico, peróxidos orgánicos o inorgánicos, hidrógeno en calidad de agente reductor, y eventualmente iones de metales pesados.

30
19.2.70.



Los formadores de radicales y eventualmente el agente reductor, que se utilizan en cantidades usuales, preferiblemente de 0,01 hasta 1% en peso, referido al peso total de los monómeros, pueden ser dispuestos previamente con el emulgente acuoso, o también pueden ser añadidos dosificadamente durante la polimerización.

En la polimerización se pueden añadir también sales tampón usuales, tales como por ejemplo acetatos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos así como agentes reguladores de polimerización tales como por ejemplo mercaptanos, aldehidos, cloroformo, cloruro de metileno y tricloroetileno.

El procedimiento según el invento se lleva a cabo del siguiente modo: 5 hasta 25, preferiblemente 8 hasta 20% en peso del o de los monómeros son incorporados en el emulgente acuoso, y a continuación son polimerizados hasta un grado de transformación de al menos 70% en peso del monómero previamente dispuesto. A continuación se añaden dosificadamente las cantidades restantes de los monómeros y una mezcla, que consiste en los componentes solubles en agua: a) 0,1 hasta 2% en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotónico y b) 0,1 hasta 2% en peso de amida de ácido acrílico, metacrílico o crotónico, siempre referido a toda la dispersión de poliéster vinílico. En este caso, la cantidad de los compuestos a) y b) no debe pasar de 3% en peso. La adición de los restantes monómeros puede tener lugar separadamente de los componentes solubles en agua, o conjuntamente con ellos. Sin embargo, el contenido de monómeros de la mezcla de reacción durante la polimerización no debe pasar de 25% en peso, preferible

30
19.2.90.



mente de 15% en peso, referido a la mezcla de reacción. La velocidad de adición dosificada de los monómeros y/o de la solución de catalizador es ajustada de acuerdo con las condiciones anteriores. Después de terminar la adición, la polimerización es llevada totalmente a término, obteniéndose rendimientos casi cuantitativos. Según el procedimiento del invento se pueden polimerizar dispersiones estables, exentas de cogulados, con elevado contenido de sustancias sólidas. Preferiblemente se preparan dispersiones con un contenido de sustancias sólidas de 45 a 55% en peso deseado para las muchas finalidades de utilización. Sin embargo, también se pueden obtener las que tienen un contenido de sustancias sólidas por encima de 60% en peso.

Para la comprobación del contenido de monómeros durante la polimerización son posibles muchos procedimientos. Frecuentemente, se puede vigilar mediante la temperatura de reflujo el contenido de monómeros en el autoclave de polimerización. Además, se hace posible también en algunos casos mediante las condiciones de presión obtener conclusiones sobre la cantidad de monómero que todavía no se ha polimerizado. En cualquier caso, el contenido de monómeros o el contenido de polímero puede ser determinado analíticamente.

La realización descrita de la polimerización es de importancia decisiva, especialmente la polimerización previa sin los componentes a) y b) solubles en agua. En efecto, si estos componentes son dispuestos previamente de modo conjunto o se polimerizan en porciones con el monómero previamente dispuesto y el añadido dosificadamente

30
19.2.70.



de modo continuo, se obtienen dispersiones de partículas desde gruesas hasta medianas, que son poco viscosas y cuyas películas se empañan de blanco con rapidez al almacenar en agua.

5 En contraposición con esto, las dispersiones preparadas según el procedimiento de polimerización de acuerdo con el invento son sorprendentemente de partículas finas. Además, son estables frente a sollicitaciones de corte o cizallamiento mecánicas, tal como aparecen al
10 bombear y al agitar los colores de pintura. Además, las películas preparadas a partir de ellas muestran solo después de un largo almacenamiento en agua gradualmente un empañamiento de blanco. A pesar de un tamaño de partículas inferior a $0,2 \mu$, preferiblemente de $0,07$ hasta $0,1 \mu$, las dispersiones poseen una viscosidad elevada favorable para el
15 tratamiento. Además, son generalmente bien compatibles con los restantes pigmentos. A causa de la excelente capacidad de aglutinación de pigmentos son utilizables de modo universal y ventajoso especialmente en calidad de aglutinantes para pinturas. Con ellas se pueden producir tanto pinturas para interiores baratas muy cargadas, como pinturas para exteriores muy resistentes a la abrasión, pinturas brillantes y enlucidos de material sintético bien resistentes al agua. Otros aditivos frecuentemente
20 usuales para sistemas de pinturas, tales como plastificantes, agentes auxiliares de formación de película, agentes humectantes, desespumantes, así como agentes de espesamiento, por ejemplo derivados de celulosa, pueden ser añadidos también a las dispersiones según el invento. Al mismo tiempo, se pueden emplear éstas ventajosamente en cali

30
19.2.70/



dad de pegamentos y de masas para revestimiento de papel.

Las partes y porcentajes indicados en los ejemplos y ensayos comparativos son unidades ponderales.

Ejemplo 1.- En un recipiente de reacción,
5 que está equipado con agitador, refrigerador de reflujo, posibilidad de adición dosificada y barrido con nitrógeno, se disponen previamente 350 partes de agua, 1,5 partes de Mersolat K 30 (producto comercial de la firma Bayer, Leverkusen), 20 partes de nonilfenolpoliglicoléter con
10 23 unidades de óxido de etileno, 1 parte de vinilsulfonato de sodio, 0,4 partes de persulfato de potasio, así como 50 partes de una mezcla de 35 partes de acetato de vinilo y 15 partes de éster vinílico de ácido 2-etilhexilcarboxílico, y se barre con nitrógeno. Por calentamiento bajo
15 agitación se inicia la polimerización. Los monómeros son polimerizados a temperatura creciente. Cuando la temperatura ha subido hasta 80°C, se ha alcanzado un grado de transformación por encima de 80%. A continuación, en el transcurso de otras dos horas, se añaden dosificadamente
20 de modo continuo 450 partes de una mezcla de 315 partes de acetato de vinilo y 135 partes de éster vinílico de ácido 2-etilhexilcarboxílico y una solución de 4 partes de ácido acrílico y 4 partes de acrilamida en 80 partes de agua así como 0,6 partes de persulfato de potasio, disueltas en 70 partes de agua, de tal modo que la temperatura
25 de reacción no baja de 75°C. De esta manera se logra que en la mezcla de reacción no estén presentes más de 20% de monómeros. Para la polimerización total, se calienta durante una hora a 85°C, después se enfría bajo agitación y se ajusta a 6,5 el valor de pH con amoníaco. Se obtiene
30
19.2.70.

70 MAY 1970

una dispersión muy viscosa de partículas muy finas (tamaño de partículas 0,1 μ). La viscosidad, medida con el viscosímetro de Brookfield RVT con 1 rpm, es de 50.000 cps. Resulta un contenido de sustancia sólida de 51,5%.

5 La dispersión es estable frente al corte o cizallamiento y es bien compatible universalmente con los pigmentos. La película de dispersión libre de macas o rayas apenas muestra ningún empañamiento de blanco después de almacenar en agua durante una hora. La dispersión se caracteriza por
10 elevada capacidad de aglutinación de pigmento y buena resistencia a la abrasión.

El ensayo en cuanto a la compatibilidad con los pigmentos se llevó a cabo de la siguiente manera:

15 A 3 partes de una pasta de pigmento a base de 2,5 partes de pigmento (dióxido de titanio, creta, caolín, litopón, carbonato de bario-sulfuro de bario, pigmento mixto Elkadur, arcilla de China) y 0,5 partes de una solución de agente humectante, que contiene 2,5% de metahexa-
20 fosfato de sodio y 0,5% de poliacrilato de amonio, se añaden 2 partes de dispersión acuosa al 50%. La mezcla es ensayada en cuanto a la carencia de coagulados, en cuanto a la fluidez y a la aptitud para ser aplicada por pintado. En este caso, se muestra que la dispersión es bien compatible con todos los pigmentos usuales.

25 Ejemplo comparativo 1. Se procede igual que en el Ejemplo 1, pero se dispone previamente en porciones con los monómeros 1/10 de ácido acrílico y 1/10 de acrilamida, procedente de la adición dosificada. Se obtiene una dispersión gruesamente dispersa, poco viscosa (1000 cP),
30 cuya película se empaña de blanco en el espacio de pocos

19.2.70.



minutos al almacenar en agua.

Ejemplo comparativo 2, según la DAS 1.265.988,

Ejemplo 1. En un recipiente de reacción como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 415 partes de agua, 75 partes de una solución al 10% de un copolímero a base de 80% de ácido acrílico, 10% de acrilamida y 10% de éster metílico de ácido acrílico, cuya solución al 5% en el vaso de Ford con tobera de 4 mm a 20°C tiene un tiempo de salida de 35 segundos; 6,75 partes del producto de sulfonación de un aducto a base de 25 moles de óxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol, 8,75 partes de un aducto a base de 25 moles de óxido de etileno y 1 mol de alcohol de aceite de esperma, 1,25 partes de vinilsulfonato de sodio y 0,5 partes de metilvinilcarbinol. Después de barrer con nitrógeno y de ajustar el valor de pH con amoníaco hasta pH 6, se calienta a 80°C. En el espacio de 1 1/2 horas se alimenta de modo homogéneo, a 80 hasta 83°C, una mezcla de 350 partes de acetato de vinilo, 150 partes de éster vinílico de ácido 2-etilhexilcarboxílico y 0,5 partes de metilvinilcarbinol así como, separadamente, una solución de 3 partes de persulfato de potasio en 50 partes de agua. A continuación se polimeriza posteriormente a 85°C durante una media hora. Se obtiene una dispersión muy viscosa, de partículas desde medianas hasta gruesas, que, en comparación con la dispersión preparada según el Ejemplo 1, tiene una más baja capacidad de aglutinación de pigmento, a causa de las partículas más gruesas. La dispersión se separa, al reposar, en dos fases, con formación de suero. La película se empaña de blanco en el espacio de pocos minutos al almacenar en agua.

30
19.2.70.

22



Ejemplo comparativo 3, según la DAS 1.265.988.

Ejemplo 6.

Una dispersión de copolímero de propionato de vinilo-acrilato de n-butilo preparada disponiendo previamente un coloide protector a base de 50% de acrilato de amonio, 30% de acrilamida, 10% de acrilonitrilo y 10% de éster metílico de ácido acrílico, también está desde medianamente hasta gruesamente dispersa. Su película se empaña de blanco en el espacio de pocos minutos en agua.

10 Ejemplo 2. En un recipiente de reacción de acuerdo con el Ejemplo 1, se disponen previamente 350 partes de agua, 2 partes de Mersolat K 30, 20 partes de isotridecilaalcoholpoliglicoléter con 15 unidades de óxido de etileno 1 parte de vinilsulfonato de sodio, 0,4 partes de persulfato de potasio así como 50 partes de una mezcla de 10 partes de éster vinílico de ácido versático (Veo Va 10), 10 partes de éster vinílico de ácido 2-etilhexilcarboxílico y 30 partes de acetato de vinilo, se barre con nitrógeno y se polimeriza hasta por encima de 70% por calentamiento 20 bajo agitación. La temperatura interna llega en este caso a 75-80°C. Entonces se añaden dosificadamente otras 450 partes de mezcla a base de 90 partes de éster vinílico de ácido versático (Veo Va 10), 90 partes de éster vinílico de ácido 2-etilhexilcarboxílico y 270 partes de acetato 25 de vinilo así como una mezcla de 4 partes de ácido acrílico y 2 partes de acrilamida, de tal modo que la concentración de monómeros libres en el medio de reacción no pasa de 15%. Durante la adición dosificada de monómeros se añaden, en otra alimentación, 0,6 partes de persulfato de potasio en 100 partes de agua. Se obtiene una dispersión de 30 8.6.70.



partículas muy finas (tamaño de partículas $0,08 \mu$), muy viscosa, que es estable mecánicamente y frente a los pigmentos, así como produce pinturas bien susceptibles de ser aplicadas. La viscosidad, medida en el viscosímetro de Brookfield con 1 rpm, es de 70.000 cps. La película de dispersión está exenta de macas, es muy brillante e incluso después de un almacenamiento en agua durante 4 horas no muestra ningún empañamiento de blanco.

Ejemplo 3.- En un autoclave con agitación, dispositivos de adición dosificada, posibilidad de barrido con nitrógeno y toma de muestras así como con aparato medidor de presión, se disponen previamente 350 partes de agua, 3,0 partes de tetrapropileno sulfonato, 8 partes de nonilfenolpoliglicoléter con 10 moles de óxido de etileno, 15 partes de isooctilfenoléter con 25 unidades de óxido de etileno, 0,3 partes de persulfato de potasio y se barre con nitrógeno. Entonces se añaden 15% de la mezcla de monómeros a base de 150 partes de cloruro de vinilo, 125 partes de laurato de vinilo y 225 partes de acetato de vinilo y se calienta bajo agitación a 65°C . Después que se ha polimerizado totalmente la carga previa, es decir que la presión ha disminuído hasta 0 atmósferas manométricas, se añade dosificadamente de modo continuo el 85% restante de la mezcla de monómeros junto con una mezcla de 7 partes de ácido acrílico y 7 partes de acrilamida en 80 partes de agua así como una solución de 0,5 partes de persulfato de potasio en 70 partes de agua, de modo continuo, de tal modo que el contenido de monómeros en el medio de reacción no pase de 20%. El contenido de monómeros es determinado con ayuda de la presión de modo continuo según una curva

30
8.6.70.



de calibración establecida por determinación del contenido de monómeros o de sustancias sólidas. Después de terminar la adición dosificada, se mantiene la temperatura de 65°C hasta que la presión ha descendido a 0 atmósferas manométricas. El valor de pH es ajustado a 7 por adición de amoníaco. Se obtiene una dispersión muy viscosa de partículas finas. El tamaño medio de partículas, determinado en el microscopio electrónico, es de 0,09 μ . La dispersión es muy bien compatible con los pigmentos. La película está exenta de macas, es de elevado brillo, y no se ha empañado de blanco después de un almacenamiento en agua durante 2 horas.

Ejemplo comparativo 4. Una carga comparativa preparada según el Ejemplo 3, en la cual sin embargo las 7 partes de ácido acrílico y las 7 partes de solución de acrilamida se encontraban conjuntamente en la carga previa, proporciona una dispersión de partículas gruesas con elevado contenido de macas y con baja capacidad de aglutinación de pigmentos.

Ejemplo comparativo 5. Una carga comparativa preparada según el Ejemplo 3 en la cual, sin embargo, se dispusieron previamente de modo conjunto en porciones 15% del ácido acrílico y de la acrilamida, proporciona una dispersión poco viscosa, de partículas desde medianas hasta gruesas, cuya película se empaña de blanco inmediatamente en agua.

Ejemplo 4. En un recipiente de reacción de acuerdo con el Ejemplo 3 se disponen previamente 350 partes de agua, 3,0 partes de dodecibencenosulfonato, 8 partes de nonilfenolpoliglicoléter con 10 unidades de óxido

30
19.2.70.



de etileno, 15 partes de nonilfenolpoliglicoléter con 25 unidades de óxido de etileno, 0,4 partes de persulfato de potasio y 1,5 partes de vinilsulfonato de sodio, y se barre con nitrógeno. A continuación se añade dosificadamente 10% de una mezcla de monómeros a base de 250 partes de cloruro de vinilo y 250 partes de éster vinílico de ácido 2-etilhexilcarboxílico y se calienta bajo agitación a 65°C. Tan pronto los monómeros están polimerizados hasta más de 70%, se añade dosificadamente de modo continuo el 90% restante de la mezcla de monómeros junto con una solución de 10 partes de acrilamida, 8 partes de ácido metacrílico y 1,5 partes de vinilsulfonato de sodio en 80 partes de agua así como una solución de 0,5 partes de persulfato de potasio en 70 partes de agua, de tal manera que el contenido de monómeros en el medio de reacción no pasa de 20%. Después del final de la adición dosificada se polimeriza posteriormente durante 2 horas por calentamiento a 75°C. Se obtiene una dispersión muy viscosa de partículas finas con un tamaño medio de partículas de 0,1 μ . La dispersión tiene una capacidad muy elevada de aglutinación de pigmentos, es compatible con pigmentos de modo universal, y su película solo después de un almacenamiento en agua durante 6 horas muestra un ligero empañamiento de blanco.

Ejemplo 5. En un recipiente de reacción según el Ejemplo 3 se disponen previamente 350 partes de agua, 1,5 partes de Mersolat K 30, 25 partes de nonilfenolpoliglicoléter con 23 unidades de óxido de etileno, 0,5 partes de persulfato de potasio, 1,5 partes de vinilsulfonato de sodio, 2 partes de un sol de paladio al 0,1%, y se barre con nitrógeno. Entonces

30
8.6.70.



se añade dosificadamente 10% de una mezcla a base de 175 partes de cloruro de vinilo y 325 partes de acetato de vinilo y se calienta bajo agitación a 45°C; después de introducción a presión de 40 atmósferas manométricas de etileno se inicia la polimerización mediante adición a presión de 2 atmósferas manométricas de hidrógeno, y se comienza la adición dosificada continua de una solución de 1,5 partes de persulfato de potasio, 1,5 partes de vinilsulfonato de sodio en 80 ml de agua, que son añadidas en el espacio de 8 horas. Tan pronto se ha elevado a 15% el contenido de polímero (determinado por toma de muestras), se añade dosificadamente de modo continuo el 90% restante de la mezcla de cloruro de vinilo-acetato de vinilo junto con una mezcla de 7 partes de acrilamida y 3 partes de ácido acrílico en 70 partes de agua, de tal modo que el contenido de monómeros no pasa de 15%. La presión de etileno es mantenida en 40 atmósferas manométricas hasta el final de la adición dosificada. A continuación, se mantiene la temperatura de 45°C durante 4 horas más, después se tampona el valor de pH a 7 con amoníaco. Se obtiene una dispersión muy viscosa de partículas finas con compatibilidad universal con los pigmentos. La viscosidad, medida con el viscosímetro Brookfield RVT con 1 rpm, es de 80.000 cPs. El tamaño medio de partículas es de 0,07 μ . La película, después de almacenamiento en agua durante 4 horas, apenas muestra empañamiento en blanco.

Ejemplo comparativo 6. Una carga comparativa preparada de acuerdo con el Ejemplo 5, en la cual sin embargo el 90% restante de la mezcla de cloruro de vinilo-acetato de vinilo fue añadido dosificadamente con tanta rapidez

30
19.2.70.

16 MAY 1970

5 dez que los monómeros alcanzaron una proporción de 35% en la mezcla de reacción, condujo a una dispersión poco viscosa con una considerable proporción de partículas de 0,8 μ . La viscosidad era de 1000 cps. La película de dispersión se empañó de blanco inmediatamente en agua.

10 Ejemplo comparativo 7. Una carga comparativa preparada de acuerdo con el Ejemplo 5, en la cual en lugar de la mezcla de ácido acrílico - acrilamida se añadió dosificadamente una solución de 10 partes de acrilamida en 70 partes de agua, proporciona una dispersión finamente dividida, muy viscosa, que ya no es estable frente a sollicitaciones mecánicas, tal como aparecen al incorporar en la mezcla los diferentes pigmentos y al hacer circular por bombeo, así como frente a los diferentes pigmentos.

15 Ejemplo comparativo 8. Una carga comparativa preparada de acuerdo con el Ejemplo 5, en la cual en lugar de la mezcla de ácido acrílico-acrilamida se añadió dosificadamente una solución de 10 partes de ácido acrílico en 70 partes de agua, proporciona una dispersión medianamente dispersa poco viscosa con una capacidad de aglutinación de pigmentos más baja que la preparada de acuerdo con el Ejemplo 5; las películas se empañan de blanco en el espacio de pocos minutos en el almacenamiento en agua.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 19 de Mayo de 1969, bajo el número P 19 25 353.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

19.2.70.

379723

16 MAY 1970

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:

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones de poliésteres vinílicos acuosas, muy viscosas y estables con un tamaño de partículas de 0,03 hasta 0,2 μ , por polimerización con radicales en fase acuosa de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o
- 10 ramificada con 2 hasta 18 átomos de carbono y eventualmente otros monómeros etilénicamente insaturados hasta una proporción ponderal de 60%, referida a la cantidad total de monómeros, a una temperatura de 10 hasta 100°C, en presencia de polióxidos de alcoholeno o derivados de polióxi-
- 15 do de alcoholeno con 5 hasta 50 unidades de óxido de etileno por molécula y eventualmente emulgentes aniónicos, caracterizado porque se polimerizan 5 hasta 25% en peso, preferiblemente 8 hasta 20% en peso de la cantidad total de monómeros en presencia de la solución de emulgente,
- 20 hasta un grado de transformación de al menos 70% en peso del monómero previamente dispuesto y a continuación se añaden dosificadamente de modo continuo los restantes monómeros y una mezcla de 0,1 hasta 2% en peso de ácido acrílico, metacrílico o crotónico así como 0,1 hasta 2% en peso de amida de ácido acrílico, metacrílico o crotónico, siem-

25
19.2.70.

16 MAY 1970



pre referido al peso total de la dispersión de poliéster vinílico, de tal manera que el contenido de monómeros de la mezcla de reacción no pasa de 25% en peso, preferiblemente de 15% en peso, referido a la mezcla de reacción.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disponen previamente hasta 1% en peso, referido a la dispersión de poliéster vinílico, de sales alcalinas del ácido vinilsulfónico en la solución de emulgente y se incorporan en la polimerización repartidas en la carga previa y en la adición dosificada o solo
10 repartidas en la alimentación de monómeros.

 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de monómeros se utilizan 30 hasta 80% en peso de acetato de vinilo, 10
15 hasta 40% en peso de cloruro de vinilo y 5 hasta 30% en peso de etileno, siempre referido a la cantidad total de monómeros.

 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de monómeros se
20 utilizan uno o varios ésteres vinílicos en cantidades de 40 hasta 80% en peso y 20 hasta 60% en peso de cloruro de vinilo, siempre referido a la cantidad total de monómeros.

 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la cantidad de ácido acrílico, metacrílico o crotónico, junto con la cantidad de
25 amida de ácido acrílico, metacrílico o crotónico, no pasa de 3% en peso, referido a la dispersión de poliéster vinílico.

 6.- Procedimiento para la preparación de dispersiones de poliésteres vinílicos acuosas, muy viscosas y

30
19.2.70.

16 MAY 1970

estables.

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

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

Madrid, 16 MAY. 1970

P. A.
Por Poderes

G.D.S.
19.2.70.