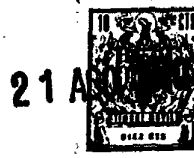


382957

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B 01</u>
SUBCLASE <u>f</u>

O.Z. 26 331.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE
POLIMEROS DE MONOMEROS OLEFINICAMENTE INSATURADOS.-

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

Una serie de homo- y copolímeros
de monómeros olefinicamente insaturados, que en
forma de dispersiones acuosas se emplean para
una gran variedad de campos de aplicación, tien-
den bajo la luz a la formación de productos de

5.

382957



- degradación en caso dado coloreados. Esto es especialmente el caso de los homo- y copolímeros del acrilonitrilo, del vinilimidazol y de los 1,4-dienos, tales como butadieno, isopreno y cloropreno. Los polímeros que contienen copolimerizados a los monómeros mencionados tienen la tendencia, por ejemplo, a colorearse de amarillo bajo los efectos de la luz. En muchos casos se presentan bajo la luz unas variaciones de otra clase en los polímeros, por ejemplo, un resquebrajamiento por degradación o reticulación. Tales variaciones de las propiedades se presentan en los polímeros en la mayoría de los casos después de la elaboración de las dispersiones acuosas, por ejemplo, para las impregnaciones, recubrimientos y revestimientos y son muy molestas en muchos campos de aplicación. Desventajosas variaciones de las propiedades de esta clase se presentan por ejemplo, en los aprestos para textiles, aprestos para cueros y papeles recubiertos. Se ha intentado eliminar esta desventaja agregándole a las dispersiones acuosas de tales polímeros los estabilizadores de ultravioleta tradicionales. Los estabilizadores de ultravioleta tradicionales son, sin embargo, en la mayoría de los casos, de difícil solubilidad y por lo general de mala compatibilidad con las dispersiones acuosas de los polímeros.
5. que contienen copolimerizados a los monómeros mencionados tienen la tendencia, por ejemplo, a colorearse de amarillo bajo los efectos de la luz. En muchos casos se presentan bajo la luz unas variaciones de otra clase en los polímeros, por ejemplo, un resquebrajamiento por degradación o reticulación. Tales variaciones de las propiedades se presentan en los polímeros en la mayoría de los casos después de la elaboración de las dispersiones acuosas, por ejemplo, para las impregnaciones, recubrimientos y revestimientos y son muy molestas en muchos campos de aplicación. Desventajosas variaciones de las propiedades de esta clase se presentan por ejemplo, en los aprestos para textiles, aprestos para cueros y papeles recubiertos. Se ha intentado eliminar esta desventaja agregándole a las dispersiones acuosas de tales polímeros los estabilizadores de ultravioleta tradicionales. Los estabilizadores de ultravioleta tradicionales son, sin embargo, en la mayoría de los casos, de difícil solubilidad y por lo general de mala compatibilidad con las dispersiones acuosas de los polímeros.
10. to por degradación o reticulación. Tales variaciones de las propiedades se presentan en los polímeros en la mayoría de los casos después de la elaboración de las dispersiones acuosas, por ejemplo, para las impregnaciones, recubrimientos y revestimientos y son muy molestas en muchos campos de aplicación. Desventajosas variaciones de las propiedades de esta clase se presentan por ejemplo, en los aprestos para textiles, aprestos para cueros y papeles recubiertos. Se ha intentado eliminar esta desventaja agregándole a las dispersiones acuosas de tales polímeros los estabilizadores de ultravioleta tradicionales. Los estabilizadores de ultravioleta tradicionales son, sin embargo, en la mayoría de los casos, de difícil solubilidad y por lo general de mala compatibilidad con las dispersiones acuosas de los polímeros.
15. en muchos campos de aplicación. Desventajosas variaciones de las propiedades de esta clase se presentan por ejemplo, en los aprestos para textiles, aprestos para cueros y papeles recubiertos. Se ha intentado eliminar esta desventaja agregándole a las dispersiones acuosas de tales polímeros los estabilizadores de ultravioleta tradicionales. Los estabilizadores de ultravioleta tradicionales son, sin embargo, en la mayoría de los casos, de difícil solubilidad y por lo general de mala compatibilidad con las dispersiones acuosas de los polímeros.
20. de difícil solubilidad y por lo general de mala compatibilidad con las dispersiones acuosas de los polímeros.
25. Se ha descubierto ahora que las dispersiones acuosas de polímeros de monómeros olefinicamente insaturados no muestran estas desventajas si contienen un 0,1 hasta un 5 % en peso, referido a los polímeros, de productos de reacción de p-aminobenzoatos con óxidos alquilénicos.
30. Productos de reacción adecuados de p-aminobenzoatos y

382957

21



5. nobenzoatos y los óxidos alquilénicos se pueden agregar a las dispersiones acuosas de los polímeros de los monómeros olefínicamente insaturados después o durante su preparación. Pero también se pueden agregar a la mezcla de polimerización, por ejemplo, al preparar discontinuamente las dispersiones de polímero acuosas, antes o al comenzar la polimerización. En este caso se pueden emplear estos productos de reacción en forma de suspensiones acuosas o en
10. la mayoría de los casos en forma de soluciones acuosas. Muestran frecuentemente un excelente efecto emulsionador.
15. Adicionalmente, las dispersiones pueden contener ulteriores emulsivos provenientes de su preparación. Son adecuados, por ejemplo, los emulsivos aniónicos, catiónicos o no iónicos usuales, tal y como se indican por ejemplo en Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", tomo 14/1, páginas 207 a
20. 208. Su proporción en las dispersiones puede encontrarse, por ejemplo, entre 0,1 y un 6 %, referido a los polímeros, preferentemente en la zona entre un 0,5 y un 2 %. También pueden estar adicionalmente contenidos los coloides protectores usuales en las nuevas dispersiones acuosas en las cantidades usuales. El
25. contenido en productos de reacción de p-aminobenzoatos y óxidos alquilénicos es de especial interés para las dispersiones acuosas de tales polímeros que contienen copolimerizados a nitrilos α, β -olefínicamente insaturados, tales como especialmente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, y/o 1,3-dienos, tales como especialmente
- 30.



- butadieno, isopreno y cloropreno, y/o compuestos vinílicos heterocíclicos, tales como vinilimidazol y/o piridinas vinílicas, especialmente, cuando contienen cantidades mayores de tales monómeros, es
5. decir, en el caso de los compuestos vinílicos heterocíclicos a partir de aproximadamente un 2 %, en el caso de nitrilos olefinicamente insaturados a partir de aproximadamente un 5 % en peso, y en el caso de butadieno a partir de aproximadamente un
10. 30 % en peso. De especial interés son los aditivos de productos de reacción de p-aminobenzoatos y óxidos alquilénicos a las dispersiones usuales de copolímeros de butadieno-estireno, cuya proporción en butadieno copolimerizado se encuentra por lo general
15. entre un 30 y un 70 % y de los copolímeros usuales de butadieno-acrilonitrilo cuya proporción en acrilonitrilo copolimerizado se encuentra por lo general entre un 5 y un 50 %.
20. Los homo-copolímeros contenidos en las dispersiones de la presente invención pueden estar constituidos total o parcialmente de otros monómeros olefinicamente insaturados. Entran en consideración los monómeros vinil-aromáticos, tales como el estireno, el α -metilestireno y los viniltoluenos, los carboxilatos olefinicamente insaturados, tales como el
25. acrilato y/o metacrilato y/o el éster de vinilo y los haluros de vinilo y/o vinilideno, tales como especialmente el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, y en proporción más reducida también los
30. ácidos mono- y/o dicarboxílicos α , β -olefinicamente

382957

21 AGO. 1971



- insaturados, que como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido maléico, el ácido fumárico y el ácido itaconico contienen en la mayoría de los casos 3 a 5 átomos de carbono, así como las amidas, en caso dado sustituidas en el átomo de nitrógeno, de tales ácidos carboxílicos, tales como especialmente la acrilamida, la metacrilamida, la N-metilolacrilamida, la N-metilolmetacrilamida, la N-n-butoximetilacrilamida y -metacrilamida, la N-metoximetilacril- y -metacrilamida, la malainimida, la maleinmonoamida y los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoolefínicamente insaturados, tales como el maleinato de monometilo y de mono-n-butilo, además, en proporciones hasta aproximadamente un 2 % en peso, referido a los polímeros, de ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfórico y las sales de estos ácidos. La proporción en ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados de la clase antes mencionada y/o de sus amidas en caso dado sustituidas, se encuentra en la mayoría de los casos entre un 0,5 y un 5 % en peso, referido a los polímeros. Siempre que los polímeros contengan copolimerizado acrilato y/o metacrilato, se derivan estos preferentemente de alcoholes que contienen preferentemente de 1 a 8, especialmente de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, alcohol, terc.butílico, isobutanol, n-hexanol, alcohol 2-etilhexílico o, en algunos casos, también de cicloalcoholes, tales como ciclohexanol y 4-metilciclohexanol. Como componentes de la polimerización entran además en consideración, en cantidades subordinadas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

382957



- también aquellos acrilatos y/o metacrilatos que se derivan de alcoholes alifáticos polivalentes, en caso dado sustituidos por átomos de halógeno, especialmente por átomos de cloro, especialmente los alcanodíoles o los alcanotrioles, por ejemplo, de 2-hidroxi-etilacrilato y
5. -metacrilato, 3-cloro-2-hidroxi-propilacrilato y -metacrilato, etilenglicoldiacrilato, 1,4-butandiol-diacrilato y -metacrilato, 1,6-hexanol-diacrilato y -dimetacrilato, 4-hidroxi-n-butylacrilato y -metacrilato,
10. 2,3-dihidroxi-propilacrilato y -metacrilato. En cantidades subordinadas son adecuados como acrilato o bien metacrilato también el alilacrilato y -metacrilato. Como ésteres vinílicos que pueden estar copolimerizados en los polímeros son de especial interés el acetato de vinilo, el propionato de vinilo,
15. el n-butirato de vinilo y el laurato de vinilo, es decir, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos saturados que contienen 2 a 12 átomos de carbono. Entran además en consideración los ésteres vinílicos de los así llamados ácidos versáticos, estearato
20. de vinilo, acrilato de vinilo y metacrilato de vinilo.
- En la preparación de las dispersiones se pueden emplear los iniciadores formadores de radicales usuales, por ejemplo los peróxidos orgánicos e
25. inorgánicos solubles en agua, tales como especialmente el sulfato sódico, potásico y amónico, el peróxido de hidrógeno y el peróxido de acetilo y/o compuestos azóicos de fácil descomposición, tal como el azo-bis-butiro-nitrilo y se puede trabajar bajo las condiciones
30. de presión y temperatura usuales. Aquí no molesta la

382957

21



presencia de los productos de reacción de p-aminobenzoato y óxidos alquilénicos.

- El contenido de polímeros de monómeros olefinicamente insaturados en las dispersiones acuosas se puede variar dentro de los límites para ello usuales y se encuentra por lo general entre 1 y 60, especialmente entre un 20 y un 60 % en peso, referido a las dispersiones acuosas. Las dispersiones se pueden mezclar con los aditivos usuales, tales como pigmentos, espesadores, antiespumantes, etc. y ser empleadas en la forma usual. Según la composición de los polímeros son adecuados, en caso dado después de la adición de aditivos usuales, como pinturas, adhesivos para masas de recubrimiento para papel, adhesivos y colas, aglutinantes para vellones de fibra, para impregnaciones o aprestos de textiles, como agente ennoblecedor del cuero o para la preparación de recubrimientos, etc. Su estabilidad, resistencia al frío y estabilidad mecánica, así como su aptitud al almacenamiento son excelentes, especialmente cuando adicionalmente a los productos de reacción de p-aminobenzoato con los ácidos alquilénicos contienen los emulsivos usuales en las cantidades usuales, y no son influenciadas desventajosamente por el contenido en los mencionados productos de reacción. Más bien es aumentada la estabilidad de tales dispersiones en la mayoría de los casos por su contenido adicional en los mencionados productos de reacción. Las impregnaciones, recubrimientos, revestimientos, etc. preparados de las nuevas dispersiones se destacan por
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

382957



21 700 1970

una resistencia al envejecimiento especialmente buena, especialmente a la luz.

5. Los productos de reacción de los p-amino-benzoatos y los óxidos alquilénicos tienen en la mayoría de los casos una buena compatibilidad con los polímeros contenidos en las dispersiones. No exudan de las películas que han sido preparadas de estos revestimientos.

10. Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes son partes en peso.

Ejemplo 1

15. En una mezcla de 100 partes de agua, 1 parte de persulfato amónico, 1,5 partes de sulfato laurílico y 0,5 partes de un producto de reacción, preparado según las indicaciones en la documentación publicada de la patente belga 708.159 de p-amino-benzoato de etilo con 20 moles de óxido etilénico se polimeriza en emulsión en forma convencional hasta 300°C una mezcla de 70 partes de butadieno, 30 partes de acrilonitrilo, 3 partes de metacrilamida y 1 parte de ácido acrílico. Se obtiene una dispersión acuosa estable que al secar en capa delgada forma una película que, al ser irradiada con una lámpara ultravioleta durante un período de 40 horas no muestra ningún cambio de color.

20. Por el contrario muestra una película que se obtiene de una dispersión que ha sido obtenida sin la adición del producto de reacción del p-amino-benzoato de etilo, al ser irradiada con la lámpara de ultravioleta, por lo demás bajo las mismas condi-

25.

30.



5. ciones, ya después de 10 horas un claro y después de 40 horas un fuerte coloreamiento amarillo. Si en lugar del producto de reacción de p-aminobenzoato de etilo con 20 moles de óxido de etileno arriba mencionado se emplea uno con 40 moles de óxido etilénico se obtiene, por lo demás bajo las mismas condiciones, una dispersión acuosa que da películas que son casi igual de estables a la luz.

Ejemplo 2

10. En una mezcla de 100 partes de agua, 1 parte de sulfato laurílico, 3 partes de peróxido de hidrógeno al 30 % y 0,5 partes de un producto de reacción de p-aminobenzoato de etilo y 50 moles de óxido etilénico, obtenido según las indicaciones en la documentación publicada de la patente belga 708. 159
15. se polimeriza hasta 60°C una mezcla de 20 partes de n-butylacrilato, 50 partes de butadieno, 30 partes de acrilonitrilo, 1 parte de ácido acrílico y 3 partes de N-metilolmetacrilamida en emulsión bajo las condiciones usuales. Se obtiene una dispersión acuosa estable de la que se obtienen películas que, al ser irradiadas con una lámpara de ultravioleta, después de 30 horas no presentan cambio de color alguno.
20. Por el contrario muestran las películas obtenidas de una dispersión acuosa que se preparó sin la adición del producto de reacción de p-aminobenzoato de etilo en idéntica forma, después de una irradiación de 30 horas con la lámpara ultravioleta, por lo demás bajo las mismas condiciones, un
25. destacado cambio del color
- 30.

382957

21



Ejemplo 3

5. En una mezcla de 150 partes de agua, una parte de la sal sódica de un producto de reacción sulfurado de p-isooctilfenol con 25 moles de óxido etilénico, 1,5 partes de un producto de reacción de p-aminobenzoato de metilo con 10 moles de óxido propilénico obtenido según las indicaciones en la documentación publicada de la patente belga 708.159, y 1 parte de persulfato potasico, se polimeriza
10. en forma convencional a 80°C una mezcla de 20 partes de acrilonitrilo, 3 partes de N-metilolmetacrilamida, 5 partes de ácido acrílico, 30 partes de acrilato de etilo y 43 partes de acrilato de n-butilo en emulsión acuosa. Se obtiene una dispersión acuosa al 40 %, estable. Las películas preparadas de esta dispersión no
15. muestran, al ser expuestas a una lámpara ultravioleta durante 50 horas, un cambio de color alguno.

20. Por el contrario muestran las películas que se obtienen de una dispersión preparada en igual forma pero sin la adición del producto de reacción de p-aminobenzoato de metilo, por lo demás bajo las mismas condiciones, después de 50 horas un claro amarilleamiento.

Ejemplo 4

25. En una mezcla de 150 partes de agua, 1 parte de un alquilsulfonato C₁₂ hasta C₁₈, 1 parte de persulfato potásico y 1 parte de un producto de reacción de p-aminobenzoato de n-propilo obtenido según las indicaciones de la documentación publicada de la patente belga 708 159, con 35 moles de óxido
- 30.

382057

21



- etilénico y 1 parte de un producto de reacción de p-isooctilfenol con 25 moles de óxido etilénico, obtenido en la forma usual, se polimeriza en emulsión en forma convencional a 65°C una mezcla de 30 partes de butadieno, 30 partes de estireno, 10 partes de acrilonitrilo, 2 partes de ácido metacrílico y 1 parte de metacrilamida. Se obtiene una dispersión acuosa estable. Las películas preparadas de esta dispersión no muestran al ser expuestas a una lámpara ultravioleta, después de 40 horas, cambio de color alguno.
- 5.
- 10.

Por el contrario muestran las películas que han sido preparadas bajo condiciones comparables pero que no contienen ningún producto de reacción de p-aminobenzoato y óxidos alquilénicos, al ser irradiados por una lámpara de ultravioleta bajo condiciones comparables un claro cambio del color.

15.

Ejemplo 5

- En una mezcla de 150 partes de agua, 1 parte de persulfato potásico, 2 partes de un producto de reacción sulfurado de 25 moles de óxido etilénico con p-isooctilfenol y una parte de un producto de reacción de p-aminobenzoato de etilo con 40 moles de óxido propilénico se polimeriza en emulsión en la forma usual a 85°C una mezcla de 63 partes de acrilato de n-butilo, 10 partes de estireno, 10 partes de acrilato de etilo, 10 partes de acrilonitrilo, 3 partes de metacrilamida, 1 parte de ácido acrílico, 1 parte de N-metilolmetacrilamida 2 partes de ácido metacrílico y 1 parte de N-vinilpirrolidona. Se obtiene una dispersión acuosa estable con un contenido en materia sólida de un 40 %.
- 20.
- 25.
- 30.



30205721

Las películas preparadas de esta dispersión no permiten apreciar después de 21 días a la luz del día ningún amarilleamiento.

5. Por el contrario, las películas que en forma comparable se han preparado de una dispersión acuosa sin contener el producto de reacción de p-aminobenzoato de etilo, pero que por lo demás tienen la misma composición, ya después de 10 días muestran una clara coloración amarilla.

10. Ejemplo 6

- En una mezcla de 150 partes de agua, 1 parte de persulfato potásico, 1 parte de un producto de reacción sulfurado de 40 moles de óxido etilénico y 1 mol de p-isooctilfenol y 1,5 partes de un producto de reacción de 1 mol de p-aminobenzoato de etilo con 10 moles de óxido etilénico se polimeriza en emulsión en forma usual a 80°C una mezcla de 45 partes de acrilato de n-butilo, 22 partes de butadieno, 8 partes de acrilonitrilo, 5 partes de cloruro vinilidénico, 5 partes de ácido metacrílico, 4 partes de estireno, 1 parte de metacrilamida y 10 partes de metacrilato de etilo. Se obtiene una dispersión al 40 %. Las películas preparadas de esta dispersión no muestran después de ser irradiadas durante 10 días con una lámpara ultravioleta ningún cambio de su color.
- 15.
- 20.
- 25.

N O T A

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 modifica-

382057

21



5. ciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 19 42 542.4 de 21 de agosto de 1969, acoigiendose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:

10. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polimeros de monómeros olefinicamente insaturados; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polimeros de monómeros olefinicamente insaturados, que están estabilizados contra el envejecimiento, mediante adición de agentes protectores contra el envejecimiento, caracterizado porque a las dispersiones se les agrega, durante o después, de la polimerización de los monómeros, un 0,1 a 5 % en peso, referido a los polimeros, de productos de reacción de p-aminobenzoatos con óxidos alquilénicos.

20. 2.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polimeros de monómeros olefinicamente insaturados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 21 AGO. 1970

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLCHAFT

J. GOMEZ / CEO Y MOD. I
P. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO