

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 27 869.

409726



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE COPO-  
LIMEROS DE MONOMEROS OLEFINICAMENTE INSATURADOS.

=====

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

=====

En la preparación de emulsiones de copolímeros,  
y para aumentar la estabilidad mecánica o para aumentar la  
estabilidad contra la electrolisis y demás agentes auxilia-  
res, se copolimerizan frecuentemente reducidas cantidades  
5. de monómeros hidrosolubles. Como monómeros hidrosolubles



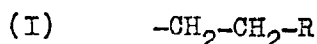
- entran por ejemplo en consideración el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido vinilsulfónico. La copolimerización de tales ácidos aporta en muchos casos ulteriores ventajas, tales como por ejemplo, un aumento de la adhesión de las películas que se fabrican a partir de las dispersiones, o un aumento de la hidrofilia del polímero. Tales grupos ácido también son accesibles para reacciones de reticulación.
5. Por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.221.748 se conoce que se pueden obtener copolímeros de
10. butadieno/estireno que tienen un contenido de hasta un 10 % de un ácido monoolefinicamente insaturado copolimerizado, tal como ácido acrílico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilbenzoico y ácido isopropenilbenzónico. En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.470.774 se describen copolímeros que contienen, copolimerizado, un ácido orgánico insaturado monobásico y adicionalmente un ácido orgánico dibásico, insaturado. Como ácidos monobásicos insaturados entran aquí en consideración el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido crotónico, como ácidos dibásicos el ácido maléico, el ácido fumárico y el ácido itacónico. La copolimerización en emulsión del ácido vinilsulfónico se describe por ejemplo en Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie",
15. tomo 14/1, 4ª edición, pág. 189 y siguientes. La copolimerización de otros ácidos sulfónicos con un grupo etilenicamente insaturado, por ejemplo, el ácido orto-, meta- o para-estireno sulfónico y ácidos correspondientemente sustituidos en el núcleo bencénico y de ácidos en los cuales los grupos ácido sulfónico se encuentran en un anillo heterocíclico, por ejemplo, de 2-sulfo-5-alilfurano, 2-sulfo-4-vinilfurano y de 2-sulfo-
20. 5-viniltiofeno con N,N'-metilen-bis-acrilamida para la sinte-
25. 30.



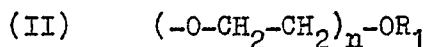
tización de resinas intercambiadoras de iones, ya se conoce por la Patente USA 1.527.300.

5. El empleo de los ácidos mencionados tiene sin embargo una serie de desventajas. Así, es sabido que las dispersiones de copolímeros, que contienen, copolimerizadas, cantidades relativamente grandes de ácido acrílico, se espesan en medio alcalino, lo que en muchos casos es indeseable. El ácido vinilsulfónico no polimeriza en una serie de monómeros, tales como butadieno, isobutileno y alcohol alílico (véase Journal of Polymer Science 27, 295, 1958).

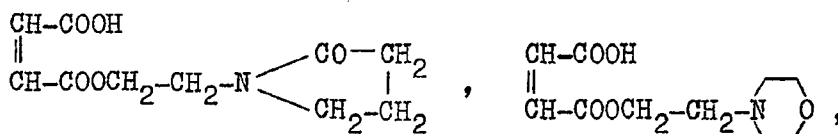
10. Se ha descubierto ahora que las dispersiones acuosas de copolímeros de monómeros olefinicamente insaturados, que contienen, copolimerizado, de 0,1 a 20 % del peso del polímero de monoéster del ácido maléico y/o fumárico, o de sus sales, son especialmente estables cuando los grupos éster del monoéster tienen la fórmula general:

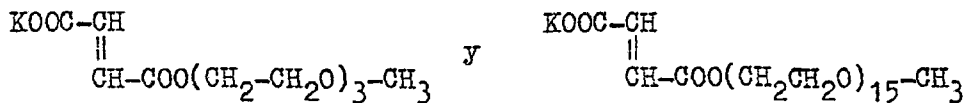
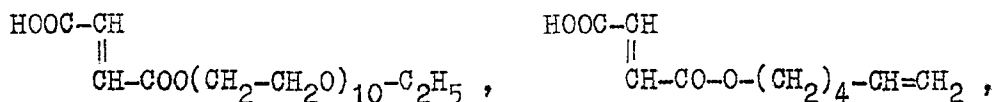
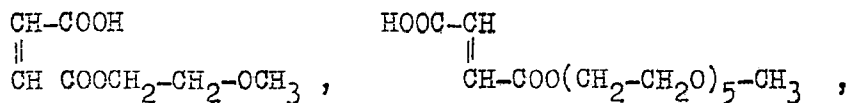


20. en la que R significa un resto N-pirrolidonilo, un resto N-morfolinilo, un resto -O-alkilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono o un sustituyente de fórmula general:



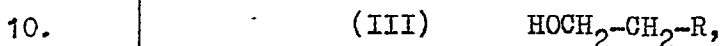
25. en la que R<sub>1</sub> significa un resto alquilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y un resto alquenilo y n representa un número entero de 1 a 30. El resto -OCH<sub>3</sub> es de especial interés como resto O-alkílico; R<sub>1</sub> significa preferentemente un grupo metilo y n es 1 a 20. Ejemplos de tales monoésteres son:





Los monómeros con grupos éster de fórmula general (I)

5. se pueden obtener en la forma usual mediante reacción de los anhídridos de ácido correspondientes, tales como anhídrido de ácido maléico, o por reesterificación de monoésteres conocidos del ácido maléico, fumárico o itacónico, tales como éster de metilo, etilo ó n-butilo, con alcoholes de fórmula general:



en la que R tiene el significado indicado para la fórmula (I) (incluyendo la fórmula (II)), por lo demás bajo las condiciones usuales. En lugar de los anhídridos o monoésteres de los ácidos dicarboxílicos, se pueden emplear también, para la obtención de los monoésteres a copolimerizar, los cloruros ácidos de los ácidos dicarboxílicos.

15.

Las dispersiones de copolímero se pueden obtener fácilmente en la forma usual, tienen una buena estabilidad mecánica y en la mayoría de los casos son más pobres en espuma que las dispersiones de copolímero conocidas. En su empleo como aglutinantes para masas de aplicación de papel se necesitan, para alcanzar una determinada estabilidad en los cilindros, una cantidad más reducida de ácidos copolimerizables según la presente invención que al emplear, por ejemplo, ácidos carbo-

20.



xílicos o sulfónicos tradicionales.

- Como comonómeros, que se pueden polimerizar con los monoésteres, sean mencionados, por ejemplo, los monómeros monovinilaromáticos, que como el estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno y los viniltoluenos tienen un núcleo bencénico y de 8 a 9 átomos de carbono, los nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -olefinicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, los ésteres alquílicos, los anhídridos y las sales de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados polimerizables, por ejemplo, del ácido acrílico así como de sus derivados  $\alpha$ - ó  $\beta$ -sustituídos, tales como del ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, los 1,3-dienos, tales como especialmente el butadieno, los ésteres de vinilo, tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, los haluros de vinilo, tales como el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, además, el viniléter, vinilcarbazol, vinilpiridina y las vinillactamas, tales como vinilpirrolidona y vinilcaprolactama. Como comonómeros de gran interés son de mencionar los ésteres de ácido carboxílico monoolefinicamente insaturados con 4 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos saturados, de cadena recta o ramificada, conteniendo de 2 a 20 átomos de carbono y/o los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -olefinicamente insaturados, conteniendo de 3 a 5 átomos de carbono, y los alcoholes de cadena recta o ramificada, conteniendo de 1 a 18, especialmente de 2 a 8 átomos de carbono, tales como los ésteres del ácido acrílico y metacrílico con alcohol metílico, etílico, iso-propílico, n-butílico, iso-butílico, terc.butílico, n-hexílico, 2-etilhexílico y laurí-



- lico así como, además el éster dimetílico, dietílico y di-n-butílico del ácido maléico. Los nitrilos, especialmente el acrilonitrilo, se emplean también frecuentemente en cantidades de hasta un 50 % en peso, especialmente en cantidades de un 0 a 40 % en peso, preferentemente en cantidades de un 4 a 29 % en peso, referido a la totalidad del monómero (o bien al peso del polímero).
5. Además de tales monómeros se pueden copolimerizar en reducidas cantidades otros monómeros - por lo general un 0 a 15% en peso, referido a la totalidad del monómero (es decir, el peso del polímero) - que llevan grupos que después de la polimerización son accesibles a una ulterior reacción de condensación o de adición y de esta manera permiten una modificación de las partículas que se forman a partir de las dispersiones.
10. Entre estos se encuentran por ejemplo, los monómeros olefinicamente insaturados que tienen un grupo amida, imida, N-metilol-amida o N-metiloléteramida, tales como el acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, acriloilurea y metacrilolurea, N-acriloilcianodiamida, N-n-butoximetilacrilamida y -metacrilamida, así como los éteres metílico, etílico y propílico de la N-metilolmetacrilamida y N-metilolacrilamida. De especial interés de éstas son las amidas y las N-metoximetilamidas, así como las N-hidroximetilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -monolefinicamente insaturados que contienen de 3 a 4 átomos de carbono. Pueden estar copolimerizados en reducidas cantidades, - por lo general hasta un 15 % en peso, especialmente hasta un 10 % en peso, referido a la totalidad del monómero -, de otros monómeros hidrófilos, tales como ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -monolefinicamente insaturados conteniendo de 3 a 5 átomos de car-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



bono, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, o, además, etilenglicol- y butanodiolmonoacrilato o bien -metacrilato, así como N-hidroxietilpirrolidonacrilato. De especial interés son aquí los ácidos carboxílicos insaturados.

5.

Los copolímeros contienen por lo general copolimerizado un 70 a 99,9 % de su peso de aquellos monómeros de la clase arriba mencionada que polimerizados por sí, tales como estireno, butadieno, acrilonitrilo, (met)acrilato, haluros de vinilo y ésteres de vinilo, forman homopolímeros insolubles en agua. Preferentemente, la proporción de tales monómeros se encuentra entre un 70 y 95 %. La concentración de las dispersiones en los copolímeros puede variarse entre amplios márgenes. Se encuentra por lo general entre un 40 y 65 % en peso de copolímero, referido a la dispersión total.

10.

15.

Las dispersiones de copolímero según la presente invención se pueden emplear en los campos de aplicación usuales para las dispersiones de polímero. Los copolímeros con un contenido de un 0,5 a 3 % de su peso de monoésteres copolimerizados se pueden emplear preferentemente como aglutinantes para masas de aplicación de papel y de vellones de fibras textiles, para recubrir cuero, para la preparación de aprestos textiles resistentes al agua, para la obtención de revestimientos de pisos de vellón agujereado y finalmente para la obtención de revestimientos sobre hormigón o madera. Las dispersiones de copolímero con un contenido de un 3 a 10 % de su peso de monoéster de ácido maléico y/o fumárico se pueden emplear preferentemente para la imprimación de cuero, además, en el apresto hidrófilo de tejidos textiles, así como agente de dispersión para pigmentos.

20.

25.

30.



Las dispersiones de copolímero acuosas se pueden obtener en la forma usual por polimerización de los monómeros en emulsión acuosa bajo las condiciones de presión y temperatura usuales.

5. En la polimerización en emulsión acuosa se pueden emplear los agentes de dispersión y emulsión usuales, en la mayoría de los casos en una cantidad inferior a lo usual. Como catalizadores de polimerización se pueden emplear los percompuestos hidrosolubles usuales, tales como peróxido de hidrógeno, persulfato potásico, persulfato sódico, hidroperóxido cumólico y peróxido lauroílico, además, azo-bis-isobutironitrilo y los iniciadores Redox usuales. La temperatura de polimerización se encuentra por lo general entre 5 y 100°C. Para acelerar la polimerización se puede emplear también en algunos casos la radiación activadora de una longitud de onda  $\lambda < 450 \mu$ .
- 10.
- 15.

- En la polimerización, los monoésteres se pueden presentar total o en parte en forma de sus sales, por ejemplo, de sus sales amónicas, sódicas o potásicas. Las sales se presentan en medio acuoso por lo general en forma disociada. También, en los polímeros, los monoésteres copolimerizados se encuentran frecuentemente en forma disociada, es decir, los polímeros tienen algunas veces, de los monoésteres copolimerizados, grupos carboxilo libres, aniones carboxilato (grupos  $-COO^{\ominus}$ ) y grupos de sal sin disociar (por ejemplo, grupos  $COONH_4$ ). Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos se indican en peso, siempre que no se indique otra cosa. Los valores K allí indicados se determinaron según H. Fikentscher, Cellulose Chemie, tomo 13, pág. 58 (1932).
- 20.
- 25.

EJEMPLO 1

30. A una mezcla de 100 partes de agua y 0,1 partes de



- ácido ascórbico, se agregan, a 20°C, 10 partes de la mezcla de 289 partes de agua, 15 partes de metacrilamida, 15 partes de acrilamida, 460 partes de acrilato de metilo, 5 partes de la sal sódica del monoéster de ácido maléico de N-β-hidroxi-etilpirrolidona, obtenida por reacción de cantidades molares iguales de anhídrido maléico y N-β-hidroxi-etilpirrolidona a 58 - 70°C y neutralización del producto de reacción con bicarbonato sódico, 24,7 partes de la solución acuosa al 35 % del producto de reacción sulfonado de 50 moles de óxido etilénico con 1 mol de p-isooctilfenol y 3 partes de la solución acuosa al 50 % de aceite rojo turquesa. Se calienta a 30°C y simultáneamente se agrega, en el transcurso de 2 horas, el resto de la mezcla de monómeros así como la solución de 1 parte de persulfato sódico en 40 partes de agua y la solución de 1,5 partes de bisulfito sódico en 35 partes de agua. Se polimeriza durante otra hora a 50°C y se obtiene una dispersión acuosa con un contenido en materia sólida de un 46,7 % en peso. El copolímero tiene un valor K de 98, la dispersión un valor LD de un 80 %. La dispersión es adecuada especialmente como aglutinante para la obtención de vellones de fibras.

#### EJEMPLO 2

- Se calientan 0,5 partes de un sulfato C<sub>16</sub>-alquílico, usual en el mercado, en 200 partes de agua a 80°C, se agrega una mezcla de 250 partes de acrilato de n-butilo, 250 partes de estireno, 20 partes de acrilamida, 5 partes de pirofosfato tetrasódico, 5 partes de acrilato de N-β-hidroxi-etilpirrolidona y 10 partes de la sal sódica del maleato de mono-β-metoxietilo, obtenido como el monoéster empleado en el ejemplo 1, pero con monometoxietilenglicol como componente alcohólico, el pH de la mezcla se ajusta a 5,6 y se agrega entonces la mez-



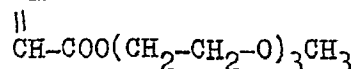
cla de 10 partes de persulfato amónico en 50 partes de agua durante 2 horas. Después de agregar el persulfato se polimeriza aún durante 1 hora a 90°C y se obtiene una dispersión de copolímero con un contenido en materia sólida de 49 % en peso.

5. El copolímero tiene un valor K de 48. El valor LD de la dispersión asciende a 60 %. La dispersión es adecuada especialmente para la obtención de masas de aplicación de papel estables al pH y pobres en la formación de espuma.

EJEMPLO 3

10. Una mezcla de 180 partes de agua, 3,25 partes de una solución acuosa al 40 % de un C<sub>8</sub>- a C<sub>15</sub>-parafinsulfonato y 2,6 partes de persulfato potásico se calientan bajo agitación y bajo nitrógeno a 90°. A continuación se agregan durante 2 horas una mezcla de 17 partes de la solución acuosa al 40 % del parafinsulfonato, 36 partes de estireno, 300 partes de
15. acrilato de etilo, 60 partes de ácido acrílico, 15 partes de

KOOC-CH



- (obtenido por reesterificación de fumarato de n-butilo con trietilenglicolmonometiléter en exceso a unos 100°C en dioxano con tetrabutylato de titanio como catalizador, destilación fraccionada del producto de reesterificación y ulterior neutralización con carbonato potásico), 20,0 partes de una solución al 40 % de N-metilolacrilamida y 420 partes de agua. Se
20. polimeriza durante 1 hora a 70° y se obtiene una dispersión de copolímero con un contenido en materia sólida de un 40 % en peso, un valor LD de 80 y una tensión superficial de 20 din/cm<sup>2</sup>. La viscosidad asciende a 20,0 cp (Brookfield, husillo 2, 20 Hpm). La dispersión es adecuada como agente encolador de superficie
25. para papel y como aglutinante para masas de aplicación de papel.
- 30.



EJEMPLO 4

- Se calientan a 90°C 150 partes de agua y 1 parte de una solución al 30 % de un producto de reacción sulfonado de 40 moles de óxido etilénico con 1 mol de p-isooctilfenol. A
5. continuación, se agrega, durante 2 horas, bajo agitación y bajo nitrógeno, una mezcla de 70 partes de acrilato de etilo, 10 partes de  $\text{CH-COOK}$  , 2,5 partes de una solu-
- $\begin{array}{c} || \\ \text{CH-COO}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_{15}\text{CH}_3 \end{array}$
10. ción acuosa al 75 % del producto de sulfonación arriba mencionado y 100 partes de agua y a ésto se agregan 7 partes de una solución de 0,4 partes de persulfato amónico en 15 partes de agua. Se calienta durante 20 minutos a 80°C y se agrega entonces una mezcla de 30 partes de estireno, 20 partes de acrilamida, 10 partes de acrilato de  $\beta$ -N-dietilaminoetilo, 2,5 partes
15. de una solución acuosa al 30 % del producto de sulfonación arriba mencionado y 100 partes de agua, así como simultaneamente 8 partes de una solución de 0,4 partes de persulfato potásico en 15,3 partes de agua. Se calienta durante otra hora a 80°C y se obtiene una dispersión de partículas finas con un
20. contenido en materia sólida de un 20 % en peso. El polímero tiene un valor K de 99.

EJEMPLO 5

- Se calienta, a 100°C, 100 partes de agua, 1,2 partes de laurilsulfato de sodio y 2 partes de persulfato sódico,
25. y después se vierte, en el plazo de 4 horas, a 100°C, una mezcla de 315 partes de agua, 8,5 partes de laurilsulfato sódico, 1,5 partes de pirofosfato sódico, 290 partes de estireno, 8,0 partes de ácido acrílico, 2 partes de acrilamida, 6 partes de la sal potásica del monoéster del maleato de  $\beta$ -N-morfoliniletilo,
30. 195 partes de butadieno y 40 partes de una solución



al 25 % de persulfato potásico. Después de enfriar se agregan 5,7 partes de una solución al 25 % de amoníaco. Se obtiene una dispersión cuyo valor LD es de 63, cuyo pH es de 7,8 y cuyo contenido en materia sólida es de 50,1 % en peso.

5. La dispersión es adecuada para el ennoblecimiento de la superficie de papel, textiles, madera y hormigón.

EJEMPLO 6

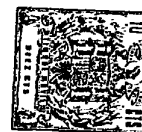
10. Se trabaja como se ha indicado en el ejemplo 5, sin embargo, en lugar de estireno se agrega acetato de vinilo y en lugar de butadieno se agrega acrilato de etilo. Se obtiene una dispersión de copolímero de pH 7,5, de valor LD 84 y de contenido en materia sólida 50,6 %. La dispersión es adecuada como pintura sobre madera y hormigón.

EJEMPLO 7

15. Se trabaja como se ha indicado en el ejemplo 3, pero en lugar de estireno se emplea cloruro de vinilideno. Se obtiene una dispersión con el valor LD 74 y una tensión superficial de 30 din/cm<sup>2</sup>. La dispersión es adecuada como pintura para madera y hormigón.

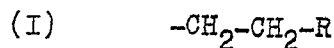
20. N O T A  
=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 con el nº P 21 63 060.4 de 18 de diciembre de 1.971, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia

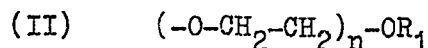


del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DISPERSIONES DE COPOLÍMEROS DE MONÓMEROS OLEFINICAMENTE INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones de copolímeros de monómeros olefinicamente insaturados, que contienen, copolimerizado, de 0,1 a 20 % del peso del polímero de monoésteres del ácido maléico y/o fumárico o de sus sales, caracterizado porque un 0,1 a 20 % en peso de monoéster del ácido maléico y/o fumárico o de sus sales, cuyo grupo éster tiene la fórmula general:
- 10.



- en la que R significa un resto N-pirrolidónilo, un resto N-morfolinilo, un resto -O-alkilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono o un sustituyente de fórmula:
- 15.



- en la que  $R_1$  significa un resto alquilo y alquenoilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y n representa un número entero de 1 a 30, se copolimeriza en emulsión acuosa, bajo condiciones en si usuales, en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados que polimerizados por si dan homopolímeros hidrosolubles.
- 20.

- 2.- Procedimiento para la obtención de dispersiones de copolímeros de monómeros olefinicamente insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.



Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

16 DIC. 1972

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

**I. GOMEZ ACEBO Y MOJER**  
p. Firmador: L. Gesta Fernández