

410574

Int. Cl.:	C08F
-----------	------



27

410574

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLIMERIZADOS EXENTAS DE EMULGENTES"

Memoria Descriptiva

El objeto del invento es un procedimiento para la obtención de dispersiones de polimerizados estables, exentas de emulgentes, a base de ésteres vinílicos, etileno y un componente acrilamídico.

5

Las dispersiones de polimerizados se obtienen por lo general bajo adición de emulgentes y coloides protectores. La porción de emulgente o respectivamente coloide protector puede ascender hasta 10% en peso y más, con relación

410574

27



10 al polimerizado. Ahora bien, una porción alta de productos  
hidrófilos, no polimerizables, origina que las películas -  
de polímeros obtenidas a partir de estas dispersiones pre-  
sented una fuerte sensibilidad frente al agua, pudiendo in-  
cluso ser reemulsionables, con lo que se menoscaban consi-  
derablemente diversas propiedades técnicas de aplicación.-  
15 Otro inconveniente de las dispersiones que contienen emul-  
gentes, estriba en la fuerte tendencia a formar espuma, --  
que se observa frecuentemente. En realidad es posible redu-  
cir considerablemente la cantidad de emulgente presente du-  
rante la polimerización, pero en cambio sufre con ello la  
20 estabilidad de la dispersión. Otro camino para la obtención  
de dispersiones exentas de emulgentes lo describen, por --  
ejemplo, las DOS nº 1.720.593 y 1.769.349; aquí se consi-  
gue la estabilidad de las dispersiones mediante la incor-  
poración de polimerización de ácidos carboxílicos, no satu-  
25 rados  $\alpha, \beta$  -etilénicamente. Ahora bien, la circunstancia  
de que tales dispersiones no poseen nada más que un conte-  
nido de sólidos de aproximadamente 30% en peso, denota cla-  
ramente que el efecto estabilizante de tales productos no  
es suficiente para la obtención de dispersiones de un alto  
30 tanto por ciento, con un contenido de sólidos de 50% en pe-  
so y más.

Ha sido descubierto ahora un procedimiento para  
la obtención de dispersiones de polimerizados exentas de -



35 emulgentes, a base de al menos un éster vinílico, etileno y al menos otro monómero no saturado etilénicamente, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que como otro monómero no saturado etilénicamente se emplea un componente acrilamídico de la fórmula general



40 en la que

X representa hidrógeno o un grupo metilo.

Y, hidrógeno o el grupo  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Z}$ , y

45 Z, hidrógeno o un radical alcoholo o acilo con hasta 4 átomos de carbono, y porque la polimerización se inicia mediante un sistema iniciador Redox a base de un peróxido orgánico o hidroperóxido, y un agente reductor hidrosoluble.

El procedimiento se suele poner en práctica generalmente de modo que por lo pronto se mezclan 0 a 20% en peso, con preferencia 10 a 15% en peso del éster vinílico, 0 a 20% en peso del componente acrilamídico, 30 a 90% en peso del agua precisa para la obtención de la dispersión, y 10 a 25% en peso del catalizador peroxídico. Agitando, se agrega entonces etileno hasta alcanzarse la presión necesaria, y la mezcla se caldea hasta la temperatura de la reacción. La presión del etileno depende del grado deseado de la blandura y flexibilidad de las películas de la dispersión, y oscila por lo general entre aproximadamente 10 a 100 atmósferas, con preferencia entre 20 y 45 atmósferas. La temperatura de

50

55



60 la reacción depende del sistema iniciador Redox empleado, que  
a esta temperatura debe tener una constante de desintegración  
suficientemente alta, y oscila por lo general entre aproxima-  
damente 40 y 100° C, con preferencia entre 50 y 80° C. A con-  
tinuación se agregan a un mismo tiempo, en el transcurso de  
65 varias horas, el resto del éster vinílico que contiene el pe-  
róxido restante, el resto del componente acrilamídico en for-  
ma de solución acuosa, y la solución acuosa del agente reduc-  
tor y de una sal tampón, a efectos de ajustar el valor pH. La  
observancia de una gama pH determinada sirve para evitar la  
hidrólisis del éster vinílico y del componente acrilamídico,  
70 que se hidrolizan, tanto en la gama fuertemente ácida, como  
tambien en la gama muy alcalina, de modo que la polimeriza-  
ción se lleva a cabo en la gama pH de aproximadamente 3 a 7,  
con preferencia de 5 a 7.

75 Como ésteres vinílicos se pueden emplear los éste-  
res vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos satura-  
dos, con hasta 18 átomos de carbono, preferentemente los és-  
teres de los ácidos monocarboxílicos inferiores, con hasta 4  
átomos de carbono, en especial acetato de vinilo. La canti-  
dad del componente acrilamídico asciende a aproximadamente 2  
80 a 15% en peso, con relación al éster vinílico.

Como catalizadores peroxídicos son apropiados los  
peróxidos orgánicos e hidroperóxidos empleados usualmente,  
con preferencia los últimos, y en especial el hidroperóxido



85 de cumeno o hidropéroxido de t-butilo, Como activador o com-  
ponente reductor del sistema iniciador son apropiados agentes  
reductores hidrosolubles, por ejemplo, hidrogenosulfito sódi-  
co, disulfito sódico o formaldehidosulfoxilato sódico. La can-  
tidad de catalizador peroxídico y activador asciende en cada  
caso a aproximadamente 0,2 a 2% en peso, con relación al és-  
ter vinílico.  
90

Como sal tampón para el ajuste del valor pH a apro-  
ximadamente 3 a 7, son apropiados, por ejemplo, los fosfatos  
o boratos empleados usualmente en esta gama pH, por ejemplo,  
el pirofosfato sódico, el hidrogenofosfato disódico o bórax,  
95 en cantidades de aproximadamente 0,1 a 0,6% en peso, con rela-  
ción a la dispersión.

Por el procedimiento conforme al invento se obtie-  
nen, ante la natural sorpresa, dispersiones de polimerizados  
estables, exentas de coágulos y con contenidos elevados de -  
polimerizados de hasta 65% en peso, sin necesidad de emulgen-  
tes. Las dispersiones son a partícula fina y, después de de-  
100 secadas, forman una película clara, exenta de puntillados. -  
Según el contenido de etileno, poseen una temperatura mínima  
de formación de película, de aproximadamente 0 a 5° C.

105 Son apropiadas para reforzar velos de fibras, como  
vehículo de pinturas en dispersión, para la elaboración de -  
adhesivos y colas, para el empleo en el sector de los mate-  
riales de construcción, como aglomerantes de pigmentos para



410574

110 la impresión pigmentaria, y para apresto de materiales textiles.

115 Los grupos reactivos existentes en la cadena del polímero ofrecen la posibilidad de reticular los polimerizados mediante la adición de sustancias apropiadas, por ejemplo, aldehidos tales como el formaldehido o glioxal, precondensados de melamina-formaldehido o urea-formaldehido, o también mediante la acción de ácidos. Con ello se aumenta sustancialmente la resistencia de las películas de la dispersión frente al agua y los disolventes.

120 En los ejemplos siguientes se explica el invento con más detalle.

Ejemplo 1

125 Un autoclave de 30 l para la polimerización bajo presión, que está provisto de una camisa de calefacción y refrigeración, de un agitador de ancla y de tres bombas de alimentación de líquidos, se evacua cuidadosamente y se lava alternativamente con nitrógeno. Después se aspira al interior una pre-emulsión, que contiene

4000 g de agua

600 g de acetato de vinilo

130 10 g de hidroperóxido de t-butilo

Esta carga inicial se caldea, agitando, hasta que llega a 50° C. A esta temperatura se introduce a 30 atmósferas etileno, y a continuación se le añaden a un mismo tiempo 3 so-



luciones dosificadas:

- 135 a) una solución de 30 g de hidroperóxido de t-butilo en 7160 g de acetato de vinilo
- b) una solución de 600 g de acrilamida en 1400 g de agua
- c) una solución de 40 g de pirofosfato sódico y 40 g de disulfito sódico en 2000 g de agua.

140 La adición de las soluciones a) y b) se lleva a cabo en el transcurso de 4 horas, y la de la solución c), en el transcurso de 4 horas y 10 minutos. La presión del etileno y la temperatura se mantienen constantes durante la reacción.

145 Después de la adición de la solución c) se mantiene la carga todavía otra hora a la temperatura de la reacción. A continuación se deja enfriar lentamente la dispersión en la caldera, hasta llegar a temperatura ambiente, evacuándose a través de la válvula del fondo.

150 Propiedades de la dispersión

Contenido de polimerizado	54,1%
Viscosidad (a 20° C)	1,95 Poise
Valor pH	5,8
Temperatura mínima de formación de película	0° C.

155

Ejemplo 2

En un autoclave de presión de 10 l, provisto de los mismos dispositivos que en el ejemplo 1, se vierte, des



160 pués de evacuado previamente, una pre-emulsión consistente en

1330 g de agua

200 g de acetato de vinilo

20 g de acrilamida

3,3 g de hidroperóxido de t-butilo.

165 Agitando, se agregan aproximadamente 7 atmósferas de etileno, y se caldea este baño hasta alcanzar una temperatura de 60° C. A 60° C se sigue incorporando etileno a presión, hasta que la presión total asciende a 30 atmósferas. Después se agregan dosificadamente y a un mismo tiempo:

170 a) 2390 g de acetato de vinilo y 10 g de hidroperóxido de t-butilo disueltos en ellos

b) 280 g de acrilamida en 450 g de agua

c) 13,3 g de disulfito sódico y 13,3 g de pirofosfato sódico en 670 g de agua.

175 El tiempo para la adición dosificada de las soluciones a) y b) asciende a 4 horas, y para la de la solución c), a 4 horas y 20 minutos. La temperatura y la presión se mantienen constantes. Después de terminada la adición de la solución c), se sigue caldeando todavía durante 1 hora a -  
180 75° C, después de lo cual se deja enfriar lentamente y se evacua la dispersión.

Propiedades de la dispersión:

Contenido de polimerizado

52,9% en peso



185	Viscosidad (a 20° C)	5,12 Poise
	Valor pH	5,3
	Temperatura mínima de formación de película	0° C.

Ejemplo 3

- Una mezcla consistente en
- 190                   4000 g de agua
- 600 g de acetato de vinilo
- 10 g de hidroperóxido de t-butilo
- se vierte en un autoclave de presión de 30 l (como en el ejemplo 1). Mediante calefacción por camisa se pone la mezcla a la temperatura deseada de la reacción, de 70° C, y a esta temperatura se agregan a presión 45 atmósferas de etileno. La temperatura y la presión se mantienen entonces — constantes a lo largo de 6 horas, mientras se agregan dosificadamente y a un mismo tiempo
- 195
- 200   a) 7160 g de acetato de vinilo y 30 g de hidroperóxido de t-butilo disueltos en ellos
- b) 2000 g de agua, 900 g de acrilamida y 300 g de N-metilolacrilamida
- c) 40 g de pirofosfato sódico, 80 g de disulfito sódico y —
- 205           1400 g de agua.

Después de terminadas de agregar las soluciones a), b) y c), se añaden por separado 15,6 g de persulfato amónico en 100 g de agua, así como 15,6 g de dióxido de tiourea en 500 g de —

410574<sup>2</sup>



210 agua. Al cabo de 30 minutos se eleva la temperatura interior hasta 80° C, y se sigue caldeando durante otra hora a esta temperatura. Después de enfriada, se evacua la dispersión.

Propiedades de la dispersión:

	Contenido de polimerizado	56,4% en peso
	Viscosidad (a 20° C)	6,9 Poise
215	Valor pH	5,4
	Temperatura mínima de formación de película	0° C.

Ejemplo 4

220 Se lleva a cabo una polimerización por el método de trabajo del ejemplo 3, con la excepción de que una tercera parte de la cantidad de acrilamida precisa para la obtención de la dispersión se sustituye por metacrilamida.

225 La dispersión está exenta de grumos y posee un contenido de polimerizado de 53,1% en peso. La viscosidad asciende a 4,3 Poise a 20° C, y el valor pH es de 5,6. La temperatura mínima de formación de película es de 0° C.

Ejemplo 5

230 Se operó lo mismo que en el ejemplo 1, si bien la temperatura ascendió a 70° C, la presión del etileno a 45 atmósferas, mientras que la composición fué para la solución b) de 1200 g de acrilamida y 1400 g de agua, y para la solución c), de 40 g de pirofosfato sódico, 80 g de disulfito sódico y 1500 g de agua, durando 6 horas la adición dosificada.



Propiedades de la dispersión

235	Contenido de polimerizado	62,7% en peso
	Viscosidad (a 20° C)	287 Poise
	Valor pH	5,3
	Temperatura mínima de formación de película	0° C.

240 Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 2202 189.2 y tiene la prioridad de fecha 18 de enero de 1972, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

245

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de dispersiones de polimerizados exentas de emulgentes, a base de al menos un éster vinílico, etileno y al menos otro monómero no saturado etilénicamente, caracterizado porque como otro monómero no saturado etilénicamente se emplea un componente acrilamídico de la fórmula general

250



en la que

255 X representa hidrógeno o un grupo metilo,  
 Y, hidrógeno o el grupo -CH<sub>2</sub>-O-Z, y  
 Z, hidrógeno o un radical alcoholo o acilo con hasta 4 átomos de carbono y porque la polimerización se inicia mediante

*mg*



260

un sistema iniciador Redox a base de un peróxido orgánico o hidroperóxido, y un agente reductor hidrosoluble.

265

2).- Procedimiento para la obtención de dispersiones de polimerizados exentas de emulgentes, caracterizado por que por lo pronto se mezclan 0 a 20% en peso, con preferencia 10 a 15% en peso del éster vinílico, 0-20% en peso del componente acrilamídico, 30 a 90% en peso del agua precisa para la obtención de la dispersión, y 10 a 25% en peso del peróxido, y agitando, incorporando etileno a presión y caldeando a la temperatura de la reacción, se agregan a un mismo tiempo, de manera dosificada y en el transcurso de varias horas, el resto del éster vinílico, que contiene el peróxido restante, el resto del componente acrilamídico en forma de solución acuosa, y la solución acuosa del agente reductor y de una sal tampón, para ajustar el valor pH.

270

275

3).- Procedimiento para la obtención de dispersiones de polimerizados exentas de emulgentes, caracterizado porque el polimerizado contiene, como otro monómero no saturado etilénicamente, un componente acrilamídico, incorporado por polimerización, de la fórmula general



280

en la que

X representa hidrógeno o un grupo metilo,

Y, hidrógeno o el grupo -CH<sub>2</sub>-O-Z, y

Z, hidrógeno o un radical alcohilo o acilo con hasta 4 átomos de carbono, y porque la dispersión contiene un contenido de

*Handwritten signature or initials.*



285

polimerizado de 40 a 65 % en peso.

4).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLIMERIZADOS EXENTAS DE EMULGENTES".

Esta memoria consta de 13 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 12 de enero de 1973

*mge*