

412011

24 FEB. 1972



PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 29 005.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de dispersiones
acuosas de polímeros.

=====

Solicitante

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

Int. Cl.: C 08 F

Este invención se refiere a un procedimiento
para la obtención de dispersiones acuosas de polí-
meros mediante polimerización de monómeros olefíni-
camente insaturados, en emulsión acuosa, empleando
5. sales β -hidroxialquilsulfónicas especiales como



emulsionantes.

- Ya se conoce desde hace tiempo que los monómeros olefínicamente insaturados se pueden polimerizar en emulsión acuosa, empleando sales amónicas cuaternarias, tales como cloruro dodecil-tri-metilamónico como emulsionante, bajo utilización de catalizadores de polimerización formadores de radicales, tales como persulfato amónico o peróxido de hidrógeno. Como monómeros olefínicamente insaturados entran en consideración, para los procedimientos conocidos, principalmente los ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes conteniendo 1 a 10 átomos de carbono, compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno, éster de vinilo, tal como acetato de vinilo, así como, en caso dado, adicionalmente, ácidos carboxílicos α , β -olefínicamente insaturados, tales como especialmente el ácido acrílico y sus amidas tales como la acrilamida y metacrilamida, así como los nitrilos, tales como especialmente el acrilonitrilo. Además, en los procedimientos conocidos, en algunos casos se emplean simultáneamente compuestos amónicos cuaternarios olefínicamente insaturados, tales como los cloruros de los β -(N-trialquilemonio)-etilacrilatos o sales N-vinil-imidazólicas, en la mayoría de los casos en cantidades subordinadas.

- En este procedimiento conocido se obtienen, sin embargo, por lo general dispersiones acuosas de polímeros que contienen un coagulado finamente particulado. Estos coágulos se deben separar, en la mayoría de los casos, antes de la ulterior elaboración de las dispersiones, ya que pueden molestar en muchos campos de aplicación.

- Finalmente se conoce, por la patente US 3.322.737, el empleo de las sales alquilsulfónicas como emulsionantes en la



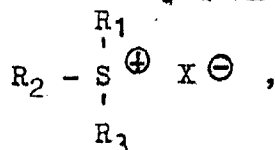
- polimerización, en emulsión de monómeros olefínicamente insaturados. Las sales β -hidroxialquilsulfónicas pueden contener 1 ó 2 grupos hidroxialquilo, tienen un resto alquilo con 8 a 20 átomos de carbono y pueden llevar 0 ó 2 restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Las sales sulfónicas se emplean en los procedimientos conocidos como sulfatos, cloruros, bromuros, ioduros, metosulfatos, tiosulfatos, formiatos, acetatos, propionatos o butiratos. Las dispersiones acuosas de polímeros, que se han obtenido según este procedimiento, muestran, sin embargo, las siguientes desventajas: además de la formación de los coagulados aquí mencionados, se presenta en estas dispersiones una distribución del tamaño de las partículas bastante amplia, es decir, que se forman unas dispersiones muy poco unitarias. Bajo las sollicitudes de cizallamiento mecánicas, tal y como se presentan, por ejemplo, en la elaboración de las dispersiones en máquinas de fabricar papel, estas tienden a la formación rápida de coágulos y a una formación de un recubrimiento sobre los cilindros de las prensas de encolado. Además, por ejemplo, su efecto encolador deja mucho que desear.

- La presente invención tiene por cometido la obtención de dispersiones acuosas de polímeros mediante polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en emulsión acuosa, que contiene emulsionantes catiónicos, pero que no presenta las desventajas de las dispersiones conocidas.

- Se ha descubierto ahora que las dispersiones acuosas de polímeros se pueden obtener por polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en emulsión acuosa, empleando catalizadores de polimerización formadores de radicales y de sales β -hidroxialquilsulfónicas de fórmula general (I)



412011



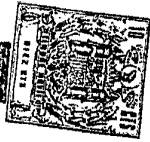
- en la que como mínimo uno de los restos R_1 a R_3 significa un grupo β -hidroxialquilo y los otros restos significan grupos alquilo, y los restos R_1 a R_3 juntos contienen 10 a 25 átomos de carbono, como emulsionante, ventajosamente, si se emplean sales β -hidroxialquilsulfónicas de fórmula general I en la que X^{\ominus} significa $HOCH_2-CH_2-OSO_3^{\ominus}$ ó $HOCH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-OSO_3^{\ominus}$ ó sus productos de oxidación.
5. Las dispersiones acuosas de polímeros, que se han obtenido según el nuevo procedimiento, se destacan por un contenido en coágulos especialmente reducido. Las sales sulfónicas adecuadas y las sales sulfónicas oxidadas tienen en los restos R_1 a R_3 preferentemente 12 a 20 átomos de carbono. Son de especial interés aquellas sales sulfónicas y sales sulfónicas oxidadas en las cuales uno de los restos R_1 a R_3 significa un grupo alquilo con 8 a 18, especialmente con 11 a 15 átomos de carbono, pudiendo el grupo alquilo ser de cadena recta, ramificado o cíclico. Además, como restos R_1 a R_3 para las sales sulfónicas o bien sales sulfónicas oxidadas, también entran en consideración los grupos alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, especialmente 2 a 6 átomos de carbono, que pueden ser de cadena recta o ramificada. También son adecuados, como sustituyentes, los grupos cicloalquilo con menos de 8 átomos de carbono, por ejemplo, el grupo ciclohexilo y el grupo metilciclohexilo. También entra en consideración el grupo bencilo.
10. De especial interés son, como restos R_1 a R_3 con menos
- 15.
- 20.
- 25.



- de 8 átomos de carbono, los grupos étilo y propilo sustituidos por grupos hidroxilo, especialmente el resto 2-hidroxietilo y el resto 2-hidroxipropilo. Sales sulfónicas adecuadas son, por ejemplo, la sal dodecil-di- β -hidroxietilsulfónica del semiéster del ácido glicolsulfúrico y del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico, la sal di-ciclooctil- β -hidroxietil-sulfónica del semiéster del ácido glicolsulfúrico y del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico, la sal di-2-etilhexil- β -hidroxietilsulfónica del semiéster del ácido glicolsulfúrico y del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico, la sal de decil-di- β -hidroxipropilsulfónica del semiéster del ácido glicolsulfúrico y del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico, la sal estearil-d-hidroxietilsulfónica del semiéster del ácido glicolsulfúrico y del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico y la sal palmitil-di- β -hidroxietilsulfónica del semiéster del ácido glicolsulfúrico, y del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico.

- Son especialmente adecuadas las sales alquil-di-hidroxietilsulfónicas cuyos grupos alquilo tienen 6 a 15 átomos de carbono, y las mezclas de los mismos. En lugar de tales sales sulfónicas se pueden emplear también las correspondientes sales sulfoxónicas, es decir, los productos de oxidación de las sales sulfónicas. Las sales sulfónicas, y sus productos de oxidación de la clase mencionada, se pueden obtener, por ejemplo, según el procedimiento de la solicitud de patente Alemana P 22 08 894.4.

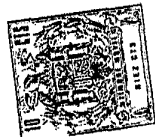
- Las sales sulfónicas y sus productos de oxidación, de la clase mencionada, se emplean en el nuevo procedimiento, por lo general, en una cantidad de un 0,1 a 10, preferentemente de un 0,5 a 5 y, en la mayoría de los casos de un 1 a 3 % en peso,



- referido a los monómeros olefínicamente insaturados. Adicionalmente se pueden emplear en algunos casos, simultáneamente y con ventaja, emulsionantes no iónicos, tales como por ejemplo, los productos de oxialquilación de alquilfenoles, tales como, n-nonilfenol y n-decilfenol que se derivan preferentemente del óxido etilénico y, preferentemente, contienen 5 a 25 restos de óxido etilénico, los productos de oxialquilación, especialmente los productos de oxietilación, de alcoholes grasos, aminas grasas y amidas de ácidos grasos, tales como alcohol estearílico, alcohol de aceite de esperma y amida de ácido estearínico. Aquí se pueden emplear las cantidades usuales de emulsionantes no ionógenos. Además, se pueden emplear simultáneamente, en las cantidades usuales, los coloides protectores tales como gelatina, alcoholes polivinílicos y poliviniléter.

- En el nuevo procedimiento se pueden emplear los catalizadores de polimerización usuales para las polimerizaciones de emulsión, especialmente los catalizadores peroxídicos hidrosoluble, tales como, persulfato amónico, persulfato potásico, persulfato sódico y peróxido de hidrógeno, en las cantidades usuales. Aquí se puede oxidar una parte de las sales sulfónicas a las correspondientes sales sulfoxónicas, que asimismo actúan como emulsionantes.

- Como catalizadores de polimerización son, además, adecuados los compuestos azoicos hidrosolubles, usuales como catalizadores, que en solución acuosa se descomponen a temperaturas entre 50 y 100°C bajo formación de radicales, tales como, ácido azodisobutironitrilo y azodisobutirodiamida. También entran en consideración las mezclas de los catalizadores de la clase mencionada, así como las mezclas de los catalizado



res de la clase mencionada y catalizadores no hidrosolubles, tales como, peróxido benzoílico, e hidroperóxido cumólico. Finalmente es posible emplear los catalizadores Redox usuales.

- El nuevo procedimiento es adecuado para la polimerización en emulsión de los monómeros olefínicamente insaturados, polimerizados usualmente en emulsión, por ejemplo, para la polimerización en emulsión de los 1,3-dienos, tales como, butadieno, isopreno, cloropreno, las monocolefinas, tales como, especialmente etileno, los ésteres de ácidos mono- y/o dicarboxílicos α, β -olefínicamente insaturados, tales como, especialmente, el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, con alcanoles conteniendo 1 a 20, especialmente 1 a 8, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, que contienen preferentemente 3 a 18 átomos de carbono, tales como, especialmente acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, los compuestos mono-vinilaromáticos, tales como especialmente estireno y los haluros de vinilo y/o vinilideno, tales como especialmente el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno.
- Como comonómeros entran además en consideración los comonómeros usuales mono- y di-olefínicamente insaturados, tales como los ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -olefínicamente insaturados, y sus amidas y N-metilolamidas, o bien N-alcoximetilamidas, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-n-butoximetacrilamida, N-metilolmaleinimida y maleinimida, los monos- y diésteres de ácidos monocarboxílicos monoolefínicamente insaturados y alcandioles conteniendo, especialmente, 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, glicolmo

412011



- 8 -

- noacrilato y -diacrilato y butandiol-1,4-mono- ó -diacrilato, los compuestos alílicos tales como el ftalato dialílico y el acrilato alílico, el acrilato vinílico y el metacrilato vinílico, el tioetanol vinílico y sus derivados, y el divinilbenzeno en cantidades subordinadas, tal y como son usuales para los comonomeros de esta clase en las polimerizaciones de emulsión, por ejemplo, un 0,5 a 10, especialmente un 1 a 6 % en peso. Comonomeros de especial importancia son los compuestos polimerizables con átomos de nitrógeno cuaternizados, tales como, especialmente, las sales N-vinilimidazólicas y las sales amónicas de β -aminoetilacrilato y -metacrilato, tales como el cloruro del β -N-trimetilamonioetilacrilato. Finalmente, y en la mayoría de los casos, en cantidades de un 2 a 50 especialmente de un 5 a 30 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros, se pueden polimerizar como comonomeros también los nitrilos de los ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -olefínicamente insaturados, tales como especialmente el acril nitrilo.
- La polimerización se puede efectuar bajo las condiciones de temperatura y presión usuales, en la mayoría de los casos a presión normal y temperatura entre 0 y 120°C, especialmente entre 20 y 100°C, en las proporciones cuantitativas usuales de los monómeros, catalizadores, reguladores, coloides protectores y de la proporción de cantidad de monómero y fase acuosa, en los recipientes de polimerización usuales, abiertos o cerrados, o en caso dado en el autoclave.
- Según el nuevo procedimiento se obtienen dispersiones de polímero catiónicas que se caracterizan por un contenido especialmente pequeño de coágulos y que son ampliamente monodispersables. Las dispersiones de polímero catiónicas, además,



- por lo general no son atacadas por el mocho o las bacterias. En comparación con las dispersiones conocidas por la patente US 3.322.737, las dispersiones obtenidas según el nuevo procedimiento muestran una mayor estabilidad bajo las solicitudes mecánicas y un mejor efecto encolador. Las nuevas dispersiones se pueden emplear en los terrenos de aplicación usuales, por ejemplo, para la obtención de revestimiento sobre metales, papel, madera y materiales sintéticos, como aglutinante, por ejemplo para materiales fibrosos tejidos y no tejidos,
- 5.
- 10.
- 15.

Las partes y porcentos indicados en los siguientes ejemplos se refieren al peso. Los valores K, allí indicados, se determinan según H. Fikentscher, Cellulose Chemie, tomo 58 (1932), siempre que no se indique otra cosa, en una solución al 0,5 % en dimetilformamida a 20°C.

Ejemplo 1

- 25.
- 30.



- de metosulfato N-vinil-N-metilimidazólico, 30 partes de peróxido de hidrógeno al 30 %, 1.200 partes de cloruro de vinilideno y 300 partes de acrilato de etilo, todo ello bajo agitación. Después de 8 horas ha terminado la polimerización.
5. Se obtiene una dispersión aproximadamente al 50 %, libre de coagulados, estable al almacenamiento. El valor K del polímero asciende a 66. La dispersión es adecuada para el encolado superficial y el encolado en masa de papel y cartón.
- Al tratar papel libre de madera, que contienen un 70 %
10. de fibras cortas de celulosa, un 30 % de fibras largas de celulosa y un 15 % de caolina como material de carga, que tiene un peso por metro cuadrado de 120 gramos, con un preparado de 20 g/l de dispersión y 60 g/l de fécula de patata de baja viscosidad en una prensa de encolado, se obtienen valores de encolado según Cobb (1 minuto) de 16,8 a 17,7.
15. En un ejemplo comparativo se sometió el mismo papel a un encolado superficial, empleando una dispersión obtenida según la patente US 3.322.737, aplicándose las mismas proporciones cuantitativas como en el ejemplo arriba indicado. Se obtuvieron valores de encolado según Cobb de 18,4 a 20,7, lo que se encuentra claramente fuera del límite de error a esperar con este método de medición.
20. Además, en un ensayo de largo tiempo de duración, comparativo, se demostró que la dispersión obtenida según la presente invención era en un 20 a 25 % más estable que la dispersión comparativa correspondiente, obtenida según el procedimiento conocido.
25. Ejemplo 2
- Se ajusta la solución de 1420 partes de agua, en una
30. caldera de polimerización, 40 partes de una mezcla de emulsio-



5. nantes de sales n-alquil-bis-(β -hidroxietil)-sulfónicas del semiéster del ácido glicolsulfúrico (n-alquilo = C₁₁ bis C₁₄), 0,0065 partes de sulfato de hierro-(II) y 94 partes de N,N-dimetilaminoetilacrilato con ácido sulfúrico diluido a un pH de 3,2. Se calienta a 90°C y en el plazo de 3 horas se agrega una mezcla de 582 partes de acrilato de n-butilo, 286 partes de acrilnitrilo y 41 partes de estireno. Terminada la alimentación de los monómeros se calienta aún durante una hora a 90°C. Se obtiene una dispersión, aproximadamente al 40% libre de coagulados. El tiempo de salida de la dispersión de una copa DIN (tobera de salida 4 milímetros) asciende a unos 11 segundos. La dispersión es adecuada para el encolado superficial y en masa de papel y cartón.
- 10.

Ejemplo 3

15. (a) Se polimeriza una mezcla de 1.400 partes de agua, 45 partes de metosulfato N-vinil-N'-metilimidazólico, 22 partes de una mezcla de sales n-alquil-bis-(β -hidroxietil)-sulfónicas del semiéster del ácido propilenglicolsulfúrico (n-alquilo = C₁₁ bis C₁₄), 22 partes de polivinilpirrolidona del valor K 90 (medido en solución acuosa al 1 % a 20°C), 30 partes de peróxido de hidrógeno al 30 % y 0,1 parte de sulfato de cobalto con 1.200 partes de cloruro de vinilideno y 300 partes de acrilato de n-butilo en una caldera de polimerización, bajo agitación a 55°C.
- 20.
25. Después de unas 15 horas ha terminado la polimerización. Se obtiene una dispersión pastosa, altamente viscosa, de aplicación llana, con aproximadamente un 50 % de contenido de materia sólida. El valor K del polímero asciende a 53.
30. (b) Sustituyendo las 22 partes de polivinilpirrolidona del valor K 90 por 45 partes de polivinilpirrolidona del



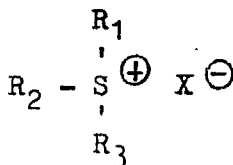
valor K 30 se obtiene, en lugar de la pasta, una dispersión que es estable en la zona pH ácida y alcalina. El valor K del polímero asciende entonces a 55.

5. Las dispersiones (a) y (b) son adecuadas para recubrir papel, cartón y láminas.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 25 de febrero de 1972, bajo el número P 22 08 895.5, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1º.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, caracterizado porque comprende polimerizar monómeros olefinicamente insaturados en emulsión acuosa, empleando catalizadores de polimerización formadores de radicales y sales β-hidroxialquilsulfónicas de fórmula general
25. (I)



en la que como mínimo uno de los restos R₁ a R₃ significa un grupo β-hidroxialquilo y los otros restos significan grupos





alquilo, los restos R₁ a R₃, juntos, contienen 10 a 25 átomos de carbono, y X[⊖] significa HOCH₂-CH₂-OSO₃[⊖] ó HOCH₂-CH-OSO₃[⊖], o sus productos de oxidación. CH₃

5.

2^a.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 24 FEB. 1973

10.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MONET
P. de Elmadari L. Garcia Escobedo