



PATENTE DE INVENCIÓN

0.7.29 187.

415401

Int. Cl. ² : 1085; 1084

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA SENSIBILIZACIÓN AL CALOR DE
DISPERSIONES DE POLÍMEROS ACUOSAS ANIÓNICAS Y NO
IONIÓNICAS.-

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

Es conocido el hecho de que es posible coagular bajo calentamiento, dispersiones de polímeros añadiéndoles agentes sensibilizadores. En cuanto a las dispersiones, se puede tratar de látices naturales o sintéticos

5. siendo también posible termosensibilizar dispersiones se-



415401

En la aplicación de las dispersiones polímeras termosensibilizadas resulta disminuida o completamente impedida la migración de las partículas polímeras durante el secado, después de la coagulación, la fase acuosa es particularmente fácil de separar.

5.

Como agentes sensibilizadores se utilizan en los procedimientos de la patente alemana 869.861 y de la publicación de patente DOS 1.569.119 éteres polivinilalquílicos, en el procedimiento de la publicación de patente DAS 1.066.734, po-

10.

liacetales hidrosolubles, en el procedimiento de la patente británica 1.206.036, de la patente alemana 1.243.394 y de la publicación de patente DOS 2.005.974, polisiloxanos oxalquilados, y en los procedimientos de las publicaciones de patente DOS 1.619.049, 1.619.050 y 1.948.301, compuestos ca-

15.

tión-activos. Sin embargo, los agentes sensibilizadores conocidos no satisfacen en varios aspectos: Así, los compuestos cation-activos, en especial al emplearse como agentes sensibilizadores para sensibilizar látices aniónicos, suelen dar lugar a una disminución considerable de la estabilidad a

20.

temperatura ambiente y por consiguiente, a malas propiedades en el almacenaje, así como a un aumento de la sensibilidad a fuerzas de cizalladura tales como se presentan frecuentemente en las operaciones de elaboración, por ejemplo en el fular-

25.

dizado. Con el objeto de aumentar la estabilidad de los látices sensibilizados se impone por regla general, en el caso de utilizar polisiloxanos oxalquilados como agentes sensibilizadores, la necesidad de agregar durante el almacenamiento, adicionalmente, agentes emulsionantes. Los éteres polivinil-

30.

alquílicos empleados como agentes sensibilizadores, influyen a menudo las propiedades del coagulado en sentido desfavora-

415401

- 3 -



ble, el cual, por ejemplo, puede volverse pegajoso. En el caso de emplearse poliéter-tioéteres y poliacetales como agentes sensibilizadores se consigue sólo una coagulación incompleta de dispersiones polímeras de bajo contenido en materia sólida (< 30 %).

5.

Se ha encontrado ahora que se puede termosensibilizar dispersiones de polímeros acuosas aniónicas y no iónicas por adición de óxidos de polialquileno de solubilidad inversa, con ventaja añadiendo aminas alcoxiladas de solubilidad inversa a las dispersiones de polímeros y ajustando el pH de la mezcla a un valor inferior a 6, en el caso de que la mezcla no tenga un valor pH inferior a 6.

10.

El nuevo procedimiento de la presente invención es apropiado para la sensibilización al calor de prácticamente toda clase de dispersiones polímeras primarias y secundarias, naturales y sintéticas. Como ejemplo de una dispersión polímera natural ha de mencionarse ante todo el látex de caucho natural.

15.

Como dispersiones secundarias entran en consideración, por ejemplo, las del poliisobutileno o polietileno así como las de poliamidas sintéticas, tales como policaprolactama y polihexametileno-adipamida, que pueden haber sido obtenidas de manera usual empleando los agentes auxiliares usuales de emulsión y dispersión, aniónicos y no iónicos.

20.

Las dispersiones primarias acuosas sintéticas, aniónicas y no iónicas, de polímeros apropiadas para los efectos de la presente invención, se pueden derivar, por ejemplo, de mono y diolefinas, tales como especialmente etileno y butadieno, de compuestos monovinil-aromáticos, tales como especialmente estireno, viniltoluenos,

25.

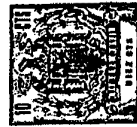
α -metilestireno o o-cloroestireno, halogenuros de vinilo y/o de vinilideno, tales como especialmente cloruro de vinilo y

30.



415401

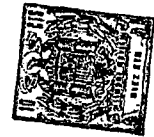
- cloruro de vinilideno, de ésteres de ácidos carboxílicos monoolefínicos insaturados conteniendo en la mayoría de los casos entre 3 y 20, especialmente entre 4 y 14 átomos de carbono, como son los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos
5. alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, pivalato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, los ésteres alquílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico, como son el acrilato y metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato y metacrilato de n-butilo, el acrilato de terc-butilo, el acrilato y metacrilato de n-hexilo, el acrilato y metacrilato de 2-etil-hexilo, el acrilato de n-decilo y el metacrilato de n-dodecilo, y los ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos α , β -monoolefínicamente insaturados, como son los ésteres dimetílico, dietílico, di-n-butílico y di-n-hexílico de los ácidos maléico, fumárico e itacónico, además los éteres vinílicos, como son el éter vinilmetílico, el éter viniletílico, el éter vinil-n-butílico y el éter vinilsec-butílico. Las dispersiones de polímeros acuosas del tipo
 20. mencionado pueden contener incorporados por polimerización uno o varios de los monómeros indicados. Por ejemplo, son de interés particular las dispersiones acuosas usuales de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, de copolímeros de butadieno y estireno y/o acrilonitrilo, de copolímeros de ésteres acrílicos, de copolímeros de éster acrílico y estireno, de copolímeros de cloruro de vinilo y éster acrílico, de copolímeros de cloruro de vinilideno y éster acrílico, de copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y de copolímeros de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.
 25. Las dispersiones de polímeros del tipo indicado pue-
 - 30.



- den contener, incorporados por polimerización, en cantidades en la mayoría de los casos comprendidas entre un 3 y 20 % del peso del polímero, nitrilos de ácidos carboxílicos α, β -olefínicamente insaturados, como especialmente acrilonitrilo, y además en cantidades comprendidas en la mayoría de los casos entre un 0,5 y 10, especialmente entre un 0,5 y 5 por ciento en peso, monómeros olefínicamente insaturados con grupos reactivos, frecuentemente hidrosolubles, por ejemplo ácidos mono y dicarboxílicos α, β -insaturados conteniendo generalmente entre 3 y 5 átomos de carbono, como son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacoico y sus amidas en caso dado substituidas en los átomos de nitrógeno por grupos metilólicos o grupos alcoximetílicos conteniendo en la mayoría de los casos 1 hasta 4 átomos de carbono, como especialmente acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, amida de ácido maleico y la imida de ácido maleico, los hidroxialquilacrilatos e hidroxialquilmetacrilatos, como son el monoacrilato y el monometacrilato de glicol, el butanodiol-1,4-mono-acrilato y el correspondiente metacrilato, los ésteres monoalquílicos de ácidos dicarboxílicos α, β -olefínicamente insaturados del tipo indicado, como en especial el monoetiléster y el mono-n-butiléster del ácido maleico, los compuestos vinílicos heterocíclicos como la N-vinilpirrolidona y el N-vinilimidazol, los monómeros con múltiples doble-enlaces aislados tales como divinil-benceno, metilenobis-acrilamida y ftalato de dialilo, así como además el ácido vinilsulfónico y sus ésteres y sales alcalinas.

Las dispersiones de polímeros pueden haber sido producidas empleando los agentes emulsionantes usuales, aniónicos y/o no iónicos y en caso dado los coloides de protección usuales. Son ejemplos de agentes auxiliares emulsionantes y disper-

415401



- santes apropiados los sulfatos alquílicos, como el sulfato de laurilo, las sales alcalinas de ácidos grasos, como estearato de sodio y oleato de potasio, los sulfonatos alquílicos, los fenoles alquílicos oxetilados con grupos alquilo conteniendo entre 8 y 12 átomos de carbono y que presentan 5 hasta 30, especialmente 10 hasta 25 radicales de óxido de etileno y sus productos de sulfuración así como alcoholes grasos oxalquilados, especialmente oxetilados, aminas grasas y ácidos grasos, además en caso dado, en reducidas cantidades, alcohol polivinílico, polímeros de acetato de vinilo parcialmente saponificados, carboximetil-celulosa e hidroxietil-celulosa. El contenido de las dispersiones polímeras en emulsionantes está comprendido, por regla general, entre un 0 y 5, preferentemente entre un 0,1 y 2 por ciento en peso, referido a la cantidad del polímero, pudiendo las dispersiones contener a menudo emulsionantes tanto aniónicos como también no iónicos. En la mayoría de los casos, las dispersiones de polímeros de un diámetro de partícula medio superior a $0,2\mu$ contienen un 0,1 hasta 1 por ciento en peso de emulsionantes, y las dispersiones de polímeros de un diámetro medio de partícula inferior a $0,2\mu$ contienen un 1 hasta 4, especialmente un 1 hasta 2 por ciento en peso, referido a los polímeros, de emulsionantes.

- Según el nuevo procedimiento de la presente invención, se añade a las dispersiones de polímeros del tipo indicado aminas alcoxiladas de solubilidad inversa en agua. Es decir, la solubilidad en agua de las aminas alcoxiladas empleadas como agentes sensibilizadores deberá ser mayor a temperatura baja, por ejemplo a temperatura ambiente, que a temperatura más elevada, por ejemplo a 50 o 90°C. Las aminas alcoxiladas pueden derivarse de aminas monovalentes o polivalentes, que por regla general presentan entre 1 y 10, preferentemente



- entre 1 y 3 grupos amino. Son de interés particular las aminas con 2 grupos amino. Los grupos amino de las aminas oxalquiladas pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Las aminas oxalquiladas se derivan preferentemente de aminas alifáticas de cadena lineal o ramificada, en especial de aminas alifáticas polivalentes de cadena lineal, tales como etilendiamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina, además de entanolamina, dietanolamina y trietanolamina, de entre las cuales es de particular interés la etilendiamina. Los radicales alcoxi de las aminas alcoxiladas pueden derivarse en especial de óxido de etileno y/u óxido de propileno. En el caso de derivarse las aminas alcoxiladas de óxido de etileno y óxido de propileno, los óxidos de etileno y propileno pueden encontrarse adicionados en forma estadística o de bloques, de forma en principio usual. Se prefieren aminas alcoxiladas que contienen adicionado óxido de propileno u óxido de etileno y óxido de propileno, si se derivan de alquilaminas conteniendo en total hasta 4 átomos de carbono en la molécula. Si las aminas alcoxiladas se derivan de alquilaminas con más de 4, especialmente con más de 8 átomos de carbono por molécula, pueden contener adicionado óxido de etileno solamente, óxido de propileno solamente o también óxido de etileno y adicionalmente óxido de propileno.
- En el caso de contener las aminas alcoxiladas óxido de etileno y óxido de propileno, ha demostrado ser ventajoso que contengan tanto más óxido de propileno cuanto mayor sea el número de grupos amino contenidos en la amina empleada como material de partida. La relación molar de óxido de etileno a óxido de propileno se encuentra frecuentemente en tales ami-



- nas oxalquiladas entre 1:10 y 1:1, y el peso molecular medio de las aminas alcoxiladas está comprendido por regla general entre aproximadamente 200 y 15.000, preferentemente entre 800 y 6.000 (medido mediante determinación del índice de hidroxilo según el método de anhídrido de ácido acético). Por regla general, el peso molecular medio de aminas propoxiladas, que contienen adicionado solamente óxido de propileno, está comprendido entre 600 y 1400. En solución acuosa al 1 por ciento, las aminas alcoxiladas suelen tener un punto de enturbiamiento de entre aproximadamente 10 y 70°C. Son aminas oxalquiladas de particular interés las derivadas de etilendiamina, con adición de óxido de propileno o de óxido de etileno y óxido de propileno en la relación molar de 1:1 hasta 1:5, en donde los radicales óxido de etileno y radicales óxido de propileno pueden estar dispuestos en forma estadística o como bloques.

- Sorprende el hecho de que las aminas alcoxiladas del tipo indicado son apropiadas como agentes termosensibilizadores para dispersiones de polímeros, ya que por ejemplo con copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno de solubilidad inversa, empleados en cantidades comparables, se consigue ninguna o sólo una reducida termosensibilización, con coagulación incompleta.

- En el nuevo procedimiento de la presente invención, las aminas oxalquiladas del tipo indicado pueden añadirse a las dispersiones de polímeros, cuyo contenido en polímeros asciende por regla general a un 5 hasta 60, especialmente a un 20 hasta 50 por ciento en peso, a temperatura ambiente en cantidades comprendidas generalmente entre un 1 y 20 por ciento en peso, referido a los polímeros, preferentemente en cantidades de un 2 hasta un 10 por ciento en peso. La cantidad de aminas



415401

- oxalquiladas mínima necesaria para la termosensibilización deseada de las diferentes dispersiones es fácil de determinar mediante ensayos previos al respecto. Para los efectos de la sensibilización al calor se puede proceder entonces o en caso
5. dado después de un almacenamiento eventual, en el caso de operar con dispersiones de polímeros de partida de un valor pH de 6 y mayor, a ajustar la mezcla a un valor pH inferior a 6. Para tal efecto, es posible utilizar por ejemplo ácidos minerales diluidos, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico
10. o ácido fosfórico, además ácidos orgánicos, tales como ácido acético. El pH se ajustará preferentemente a un valor inferior a 4, especialmente a un valor de entre 1 y 3, y en el caso de valores pH de entre 4 y 6 ha demostrado ser ventajoso añadir a la mezcla aún electrólitos, como cloruro de sodio o cloruro
15. de magnesio, en cantidades de aproximadamente un 1 hasta un 3 por ciento en peso, referido a la cantidad del polímero. En el caso de partir de dispersiones de polímeros de un valor pH inferior a 6, especialmente de 1 hasta 3, y agregar a estas las aminas alcoxiladas de solubilidad inversa, se puede omitir
20. la acidulación; en este caso, puede resultar a veces ventajosa la adición de electrólitos o una reducción ulterior del vapor pH, por ejemplo desde pH 5 a pH 2, para intensificar la sensibilización al calor. En algunos casos puede ser conveniente añadir a dispersiones polímeras de un valor pH de 6 y mayor, ami-
25. nas alcoxiladas y a la vez ácidos diluidos.

El nuevo procedimiento objeto de la presente invención para la sensibilización al calor de dispersiones polímeras se distingue sobre todo por el hecho de que la coagulación al calentar se efectúa particularmente rápida y completamente.

30. Además, las dispersiones polímeras sensibilizadas, especialmente



en el caso de ascender el pH a un valor superior a 4, están extraordinariamente estables en el almacenamiento, a temperatura ambiente, y no muestran aumento molesto de la viscosidad. Por fin, los productos obtenidos de las dispersiones de polímeros termosensibilizadas según el procedimiento de la presente invención, mediante coagulación de los polímeros y elaboración ulterior, tienden particularmente poco a cargarse eléctricamente.

5. Las dispersiones de polímeros termosensibilizadas según el procedimiento de la presente invención tienen además una estabilidad suficiente frente a fuerzas de cizalladura que se presentan durante la elaboración.

10.

Las dispersiones de polímeros termosensibilizadas según el nuevo procedimiento de la presente invención son de interés particular como aglomerantes para vellones de fibras, para la obtención de recubrimientos y revestimientos, por ejemplo sobre papel, cuerpos huecos, por ejemplo de vidrio o de plásticos así como sobre tejidos, así como para la producción de plásticos expandidos. El procedimiento es apropiado, muy en general, para la termo-coagulación de dispersiones de polímeros.

15.

20.

Las partes indicadas en los ejemplos que siguen son partes en peso.

Ejemplo 1:

A una dispersión acuosa al 20 por ciento producida de manera usual, de un copolímero de 60 partes de butadieno, 38 partes de estireno y 2 partes de ácido itacónico, la cual contiene 0,6 partes de laurilsulfato de sodio como emulsionante, se añade sobre 100 partes 1 parte de un producto de poliadición estadística obtenido de manera usual, de 48 moles de óxido de propileno y 20 moles de óxido de etileno por mol de etileno-dia-

25.

30.

415 401

- 11 -



mina (agente sensibilizador A). Después de agregar ácido clorhídrico acuoso al 10 por ciento, hasta ascender el pH a 2, se obtiene una dispersión de polímeros termosensibilizada que coagula completamente en pocos segundos, a 38,4°C.

5. Ejemplo 2:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 por ciento de un copolímero de 84 partes de cloruro de vinilideno, 10 partes de metilacrilato y 5 partes de ácido itacoico, la cual contiene 1,5 partes de la sal sódica de un alquilarilsulfonato con C₁₂ hasta C₁₆, se añaden 2 partes del agente sensibilizador A y se ajusta el pH de la mezcla a 1,8, mediante la adición de ácido sulfúrico acuoso al 5 por ciento. Se obtiene una dispersión polímera que coagula completamente, a 73,2°C, en el transcurso de pocos segundos. La dispersión es apropiada, por ejemplo, para el recubrimiento de cuerpos huecos.

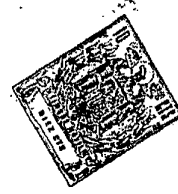
15.

Ejemplo 3:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 por ciento de un polímero mixto de 50 partes de metacrilato de metilo, 20 partes de metilacrilato, 20 partes de etilacrilato y 10 partes de ácido metacrílico, la cual contiene 0,8 partes de la sal sódica de un alquilsulfonato con C₁₂ hasta C₁₆ y 0,2 partes de la sal sódica de un producto de condensación sulfurado de manera usual de p-octil-fenol y 20 moles de óxido de etileno como emulsionante, se añade 1 parte del agente sensibilizador A y se ajusta el vapor pH a 1,9 mediante la adición de ácido maleico acuoso al 10 por ciento. Se obtiene un látex de polímero termosensibilizado el cual coagula con una temperatura de 26°C, en el transcurso de pocos segundos, prácticamente completamente.

20.

25.

Ejemplo 4:

5. A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 por ciento (al 40 por ciento) de un polímero mixto de 50 partes de n-butilacrilato, 48 partes de estireno y 2 partes de ácido metacrílico, la cual contiene como emulsionante 1,5 partes de la sal sódica de un alquilsulfonato con C_{16} hasta C_{18} , se añaden 1,6 partes (3,2 partes) del agente sensibilizador A y se ajusta el valor pH, mediante adición de ácido clorhídrico acuoso diluido, a 2 (1,9). Se obtiene una dispersión de polímero que
10. coagula prácticamente completamente a $45^{\circ}C$ ($37,5^{\circ}C$) en el transcurso de pocos segundos. La dispersión sensibilizada es apropiada como aglutinante para vellones de fibras.

Ejemplo 5:

15. A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 por ciento producida de manera usual, de un polímero mixto de 80 partes de metacrilato de metilo, 10 partes de acrilato de metilo y 10 partes de ácido metacrílico, la cual contiene 1,8 partes de un alquilarilsulfonato con C_{12} hasta C_{16} como emulsionante, se añaden 2 partes del agente sensibilizador A y se ajusta el
20. valor pH, mediante la adición de ácido sulfúrico diluido, a 2. Se obtiene una dispersión polímera sensibilizada la cual coagula prácticamente completamente a $38,3^{\circ}C$ en el transcurso de pocos segundos.

Ejemplo 6:

25. A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 por ciento producida de manera usual, de un copolímero de 47 partes de n-butil-acrilato, 51 partes de vinilacetato y 2 partes de ácido acrílico que contiene un 2 %, referido al polímero, de laurilsulfato como emulsionante, se añaden 1,6 partes del
30. agente sensibilizador A y se ajusta el vapor pH a 2. Se obtie-

415401



una dispersión polímera sensibilizada la cual coagula prácticamente completamente a 45°C, en el transcurso de pocos segundos. La dispersión sensibilizada es apropiada para la fabricación de revestimientos, recubrimientos textiles y como aglutinante para vellones fibrosos de cuero.

5.

Ejemplo 7:

- En cada caso a 100 partes de una dispersión acuosa al 20 por ciento producida de manera usual, de un copolímero de 90 partes de n-butilacrilato, 6 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acrilamida y 2 partes de ácido metacrílico, la cual contiene como emulsionante un 0,5 por ciento en peso, referido al polímero, del producto de adición, obtenido de manera usual, de 25 moles de óxido de etileno por mol de p-n-nonil-fenol, se añade 1 parte del agente sensibilizador A o bien 0,7 parte del producto de reacción, obtenido de manera usual, de 79 moles de óxido de propileno y 18 moles de óxido de etileno por mol de trietilentetramina (agente sensibilizador B) o bien 1 parte del producto de reacción, obtenido de manera usual, de 77 moles de óxido de propileno y 16 moles de óxido de etileno por mol de dietilentriamina (agente sensibilizador C), o bien 0,7 parte del producto de reacción, obtenido de manera usual, de 67 moles de óxido de propileno y 37 moles de óxido de etileno con 1 mol de dipropilentriamina (agente sensibilizador D), o bien 1,4 partes del producto de reacción, obtenido de manera usual, de 82 moles de óxido de propileno y 22 moles de óxido de etileno por mol de tetraetilenpentamina (agente sensibilizador E) y se ajusta el pH a 2, mediante la adición de ácido clorhídrico diluido. Además, se añade a la mezcla que contiene el agente sensibilizador B, 0,2 partes de cloruro amónico, y a las mezclas que contienen los agentes sensibi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- lizadores C o bien D o bien E, 0,4 parte de cloruro amónico. Se obtiene en cada caso una dispersión de polímero sensibilizada que coagula prácticamente completamente, en el transcurso de pocos segundos, a 45,1 o bien 53 o bien 35,8 o bien 50,9 o bien 40,2°C. La dispersión sensibilizada es apropiada, por ejemplo, para la producción de recubrimientos adhesivos.

Ejemplo 8:

- A 100 partes de una mezcla de partes iguales en cada caso de dispersiones acuosas al 20 por ciento de (a) un polímero mixto de 45 partes de n-butilacrilato, 53 partes de estireno y 2 partes de ácido itacoico, o bien (b) 62 partes de butadieno, 35 partes de estireno y 3 partes de ácido fumárico, que contienen como emulsionante un 1,5 por ciento en peso, o bien un 0,7 por ciento en peso, referido a la cantidad de los polímeros, de laurilsulfato de sodio, se añade 1 parte del agente sensibilizador A. Se ajusta el vapor pH entonces a 2 y se obtiene una dispersión de polímero sensibilizada que coagula prácticamente completamente en el transcurso de pocos segundos, a 41,5°C.

Ejemplo 9:

- En cada caso a 100 partes de una dispersión acuosa al 20 % producida de manera usual, de un copolímero de 9⁰ partes de n-butilacrilato, 6 partes de acrilonitrilo, 2 partes de acrilamida y 2 partes de ácido metacrílico, que contiene como emulsionante un 0,5 por ciento en peso, referido al polímero, de dodecilsulfonato de sodio, se añade en cada caso un 5 %, referido a la cantidad de polímero en la dispersión, del agente sensibilizador A y un 3 % (referido a la cantidad del polímero en la dispersión de polímero) de ácido maleico así como un 0,1 o bien un 0,6 % o bien un 1,1 % de dodecilsulfonato de sodio.



Se obtiene dispersiones termosensibilizadas cuyas temperaturas de coagulación ascienden a 54,5 respectivamente 51,2 y 56,4°C y que tienen el valor pH de 2 hasta 2,5.

5. El tamaño de partícula medio de la dispersión de polímero asciende a 162 μ m. El agente sensibilizador A es un producto de reacción de trietanolamina con 20,2 moles de óxido de propileno cuya solución acuosa al 1 % tiene el punto de enturbiamiento 41°C.

Ejemplo 10:

10. A 100 partes de la dispersión acuosa al 20 % indicada en el ejemplo 1 se añade en cada caso un 5 %, referido a la porción de polímero en la dispersión, del agente sensibilizador B y en cada caso un 2 %, referido a la porción de polímero en la dispersión, de ácido maleico así como un 0,2 por ciento en peso o bien un 1,5 por ciento en peso, referido a la porción de polímero en la dispersión, de dodecilsulfonato de sodio. Se obtienen dispersiones sensibilizadas cuya temperatura de coagulación es de 39,6 o bien 42,6°C.

15. El agente sensibilizador B es una amina propoxilada obtenida de manera usual a partir de etilendiamina por reacción con 14,2 moles de óxido de propileno, cuya solución acuosa al 1 % presenta el punto de enturbiamiento de 53°C.

Ejemplo 11:

20. A 100 partes de una dispersión acuosa del tipo indicado en el ejemplo 1 se añade siempre un 2 por ciento en peso, referido a la porción de polímero en la dispersión, de ácido maleico así como un 5 hasta 4 por ciento en peso, referido a la porción de polímero en la dispersión, del agente sensibilizador C. Se obtiene dispersiones de polímero termosensibilizadas cuyas temperaturas de coagulación asciende a 43 y 47,5°C,
- 25.
- 30.



respectivamente. El valor pH es de 2,5 y 2,2, respectivamente.

El agente sensibilizador C es un producto de reacción, obtenido de manera usual, de etilendiamina y 12 moles de óxido de propileno, cuya solución acuosa al 1 % tiene el punto de enturbiamiento de 65°C.

5.

Ejemplo 12:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 % producida de manera usual de un polímero mixto de 69 partes de butadieno, 30 partes de acrilonitrilo y 1 parte de N-metilmetacrilamida, que contiene 1,5 partes de laurilsulfato de sodio como emulsionante, se añade un 5 por ciento en peso, referido a la cantidad de polímero, del agente sensibilizador C y 2

10.

partes de ácido maleico. Se obtiene una dispersión de polímero termosensibilizada cuyo valor pH asciende a 3,6 y que tiene una temperatura de coagulación de 42,5°C. La dispersión sensibilizada es apropiada para aglomerar vellones de fibras elaborados con agujas, que sirven por ejemplo como material de partida para la fabricación de sustitutos de cuero.

15.

Ejemplo 13:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 % producida de manera usual, de un polímero mixto de 50 partes de n-butilacrilato, 48 partes de estireno y 2 partes de ácido acrílico, que contiene como emulsionante 1,5 partes de alquilarilsulfonato, se añade un 5 por ciento en peso, referido a la cantidad de polímero, del agente sensibilizador A y 2 partes de ácido maleico. Se obtiene una dispersión termosensibilizada cuyo valor pH asciende a 4 y la temperatura de coagulación, a 49,6°C.

25.

Ejemplo 14:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 % producida de manera usual, de un copolímero de 47 partes de n-butila-

30.



415401

5. crilato, 51 partes de vinilacetato y 2 partes de ácido acrílico, que contiene un 2 %, referido al polímero, del producto de adición de la sal sódica del monoéster de ácido sulfúrico de ocnol HD Sp 60/65 (mezcla de alcoholes grasos saturados e insaturados) con 25 moles de óxido de etileno como emulsionante, se añade un 5 por ciento en peso, referido a la cantidad de polímero en la dispersión, del agente sensibilizador C y 1 parte de ácido oxálico. Se obtiene una dispersión de polímero termosensibilizada cuyo valor pH asciende a 3 y la temperatura de coagulación, a 37,4°C.
- 10.

Ejemplo 15:

15. A una dispersión acuosa al 30 % producida de manera usual, de un copolímero de 96 partes de n-butilacrilato y 3 partes de N-metilmetacrilamida y 1 parte de divinil-benceno, que contiene como emulsionante 1 parte de la sal sódica de un alquilsulfonato con C₁₄ hasta C₁₆ y presenta un valor pH de 4,3, se añade a temperatura ambiente sobre 100 partes 1 parte de un producto de poliadición producido de manera usual de 25 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno por mol de etilendiamina. La mezcla termosensibilizada tiene el vapor pH 4,5 y coagula al calentarse a 63°C completamente en el transcurso de pocos segundos.
- 20.

Ejemplo 16:

25. A una dispersión acuosa al 35 % producida de manera usual, de un copolímero de 87 partes de n-butilacrilato, 10 partes de acrilonitrilo, 2 partes de N-butoximetilmetacrilamida y 1 parte de ácido acrílico, que contiene 0,8 parte de la sal sódica de un alquilarilsulfonato con C₁₂ hasta C₁₄ y 0,5 partes de pirofosfato sódico y presenta el pH 4, se añade 0,7 partes de un producto de poliadición de 25 moles
- 30.



de óxido de propileno y 6 moles de óxido de etileno por mol de etilendiamina. La mezcla obtenida tiene el pH 4,3 y coagula al calentarse a 52°C completamente en el transcurso de pocos segundos. La dispersión es apropiada como aglutinante o aglomerante para vellones de fibras.

5.

Ejemplo 17:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 30 % de un polímero mixto producido de manera usual de 50 partes de estireno y 50 partes de n-butilacrilato, que contiene como emulsionantes 0,3 partes de una mezcla de amido-N-n-propilbetaina de ácido graso con C₁₂ hasta C₁₆ (C₁₂₋₁₄ CONH(CH₂)₃-N(CH₂COO)₂) y 0,8 parte de la sal sódica de sulfonato de laurilo, y que tiene el valor pH 2,6, se añade a temperatura ambiente 1,2 partes de un producto de poliadición de 20 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno por mol de etilendiamina. La mezcla obtenida tiene el vapor pH 3 y coagula al calentarse a 48°C rápida y completamente. La mezcla es fácil de expandir y es apropiada en forma expandida para la impregnación con espuma de vellones de fibras verificándose la coagulación al calentar luego a 68°C como mínimo, con refuerzo del vellón, prácticamente sin migración del polímero aglomerante.

10.

15.

20.

Ejemplo 18:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 % de un polímero mixto producido de manera usual de 97 partes de n-butilacrilato, 2 partes de N-metilolmetacrilamida y 1 parte de ácido metacrílico, que contiene 0,6 parte del producto de oxetilación de un alquilfenol con C₈ hasta C₁₂ con 10 moles de óxido de etileno como emulsionante y que presenta el valor pH 2, se añade 1 parte del producto de poliadición de 20 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno por mol de

25.

30.

415401

- 19 -



etilendiamina. La mezcla termosensibilizada tiene el pH 2,2 y coagula al calentarla a 46°C rápida y completamente. La dispersión sensibilizada es apropiada, por ejemplo, como aglomerante para vellones de fibras de procedencia natural y/o sintética.

5.

Ejemplo 19:

A 100 partes de una dispersión acuosa al 20 % producida de manera usual de un polímero mixto de 60 partes de butadieno, 38 partes de estireno y 2 partes de ácido itacoico, que contiene 0,6 parte de laurilsulfonato de sodio como emulsionante y presenta el pH 1,8, se añade sobre 100 partes 1 parte de un producto de poliadición estadística producido de manera usual, de 48 moles de óxido de propileno y 20 moles de óxido de etileno por mol de etilendiamina. La mezcla obtenida tiene el pH 2 y coagula al calentarse a 38,4°C completamente en el transcurso de pocos minutos.

10.

15.

Ejemplo 20:

A una dispersión acuosa al 30 % de poliestireno, producida de manera usual, que contiene 1 parte de la sal sódica de sulfonato de laurilo como emulsionante, se añade sobre 100 partes de dispersión 0,9 parte de un producto de poliadición producido de manera usual de 25 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno por mol de etilendiamina, designado con el nombre de agente sensibilizador I. Esta mezcla de dispersión termosensible tiene el valor pH 2,5 y coagula al calentarse a 35°C rápidamente y completamente.

20.

25.

Ejemplo 21:

A una dispersión acuosa producida de manera usual, de un copolímero de 67 partes de estireno, 30 partes de metilacrilato y 3 partes de ácido acrílico, que contiene 2 partes de

30.



una sal sódica del producto de oxetilación sulfatizado de un alcohol con C_{12} hasta C_{16} con 5 moles de óxido de etileno como emulsionante, se añade sobre 100 partes de dispersión: a) ascendiendo el contenido en materia sólida de la dispersión a un 20 %:

5.

1. 0,6 parte del agente sensibilizador I. Esta mezcla tiene el valor pH 1,8 y coagula al calentarse a 50°C completamente en el transcurso de pocos segundos.

10.

2. 0,8 parte del agente sensibilizador I. Esta mezcla tiene el vapor pH 2 y coagula al calentarse a 40°C completamente en el transcurso de pocos segundos.

b) ascendiendo el contenido en materia sólida de la dispersión a un 30 %:

15.

1. 1,2 parte del agente sensibilizador I. Esta mezcla tiene el vapor pH 2 y coagula al calentarse a 34°C completamente en pocos segundos.

2. 1,5 parte del agente sensibilizador I. Esta mezcla tiene el valor pH 2 y coagula al calentarse a 30°C completamente en pocos segundos.

20.

Ejemplo 22:

A una dispersión de caucho natural comercial al 20 %, mezclada con un 5 por ciento en peso (referido al contenido en materia sólida) de la sal sódica de sulfonato de alurilo para adquirir una estabilidad suficiente, se añade, a un valor pH de 1,8, 1 parte del agente sensibilizador I sobre 100 partes de látex natural. Al calentarse a 38°C el látex coagula completamente. El látex natural estabilizado posteriormente sólo con sulfonato de laurilo, no sufre alteración al ser calentado.

25.

Ejemplo 23:

30.

A una dispersión secundaria producida de manera usual



415401

5. de polietileno, que contiene 20 partes de polietileno, 4 partes del producto de oxetilación de 1 mol de n-nonilfenol y 10 moles de óxido de etileno, 1 parte de sal sódica del producto de oxetilación sulfatizado de 1 mol de n-nonilfenol con 25 moles de óxido de etileno, y cuyo valor pH asciende a 2, se añade sobre 100 partes de dispersión 0,5 parte del agente sensibilizador I. Esta dispersión secundaria termosensible coagula al calentarse a una temperatura de 62°C rápida y completamente. La dispersión sensibilizada es apropiada, por ejemplo, para el recubrimiento de tejidos y tricotados.

Ejemplo 24:

15. A una dispersión secundaria comercial del poliisobutileno con un peso molecular (según Uberreiter, Makromolekulare Chemie, Tomo 8 (1952), páginas 21 hasta 28) de 100 000 hasta 200 000, que contiene un coloide de protección a base de un polímero de vinilpirrolidona y un 1 % de laurilsulfonato de sodio como emulsionante (referido al contenido en materia sólida) y que tiene un valor pH de 1,2 al ascender el contenido en materia sólida a un 20 %, se añade sobre 100 partes de dispersión 0,6 parte del agente sensibilizador I. Esta dispersión secundaria termosensibilizada coagula al calentarse a 42°C, completamente.

Ejemplo 25:

25. A una dispersión de cloruro de polivinilo producida de manera usual, que contiene un 2,5 %, referido al contenido en materia sólida, de laurilsulfato de sodio como emulsionante, se añade sobre 100 partes de dispersión 1,5 parte del agente sensibilizador I. La dispersión polímera termosensible tiene el valor pH de 1,8 al ascender su contenido en materia sólida a un 30 %, y coagula al calentarse a una temperatura de 44°C en



pocos segundos completamente.

Ejemplo 26:

5. A una dispersión acuosa de cloruro de polivinilo al 30 % producida de manera usual, que contiene un 2,5 % de lauril-sulfato sódico (referido al contenido en materia sólida) como emulsionante, se añade sobre 100 partes 1,5 partes de un producto de poliadicción de 21 moles de óxido de propileno por mol de trietanolamina. La mezcla termosensible tiene el valor pH de 1,8 y coagula al calentarse a 44,7°C en pocos segundos.

10. Ejemplo 27:

15. A una dispersión acuosa al 30 % producida de manera usual de un copolímero de 98 partes de acetato de vinilo y 2 partes de ácido acrílico que contiene, referido al contenido en materia sólida, 1,2 parte del producto de condensación de p-octilfenol y 20 moles de óxido de etileno y 1,2 parte de sal sódica de un producto de condensación sulfurado de manera usual de p-octilfenol y 20 moles de óxido de etileno como emulsionante, se añade sobre 100 partes de dispersión 1,8 parte de un producto de poliadicción obtenido de manera usual de 25 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno por mol de etilendiamina. Esta mezcla de dispersión termosensible tiene el valor pH de 1,8 y coagula al calentarse a 72°C rápida y completamente.

N O T A

25. 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
30. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en



5. Alemania, con fecha 30 de Mayo de 1972 y bajo el número P 22 26 269.7; 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 SENSIBILIZACION AL CALOR DE DISPERSIONES DE POLIMEROS ACUOSAS ANIONICAS Y NO IONICAS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la sensibilización al calor de dispersiones de polímeros acuosas aniónicas y no iónicas por adición de óxidos de polialquileno de solubilidad inversa como agentes sensibilizadores, caracterizado porque se añaden aminas alcoxiladas de solubilidad inversa a las dispersiones de polímeros y se ajusta el pH de la mezcla a un valor inferior
15. a 6, en el caso de que el pH no esté inferior a 6.
20. 2.- Procedimiento para la sensibilización al calor de dispersiones de polímeros acuosas aniónicas y no iónicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAYO 1973

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmado: L. Gaste Fernández