



420611

PATENTE DE INVENCION

Ref. O.Z. 29 534,

Int. Cl.²: C 08 F

F.E. 15-9-75

420611

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS DE ESTERES DE ACIDOS CARBOXILICOS MONOOLEFINICAMENTE INSATURADOS.

=====

Solicitante. BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

Las dispersiones acuosas de los polímeros de ésteres de ácidos carboxílicos, monoolefinicamente insaturados, se obtienen en gran escala por copolimerización en emulsión de ésteres carboxílicos monoolefinicamente insaturados, tales como acetato de vinilo y/ó és



-2-

420611

5 teres acrílicos, en caso dado junto con monómeros que mues-
tran grupos carboxilo, tales como especialmente los ácidos -
carboxílicos α , β -monoolefínicamente insaturados. Aquí se
emplean, por lo general, iniciadores de polimerización hidro-
solubles, formadores de radicales, por ejemplo, compuestos -
peroxídicos hidrosolubles, tales como peróxido de hidrógeno,
persulfatos, tales como persulfato potásico, sódico ó amóni-
co, ó, en algunos casos, también perboratos, como catalizado-
res. Como emulsionantes se utilizan, por lo general, emulsio-
nantes iónicos y/ó no iónicos, tales como poliglicoléter, hi-
drocarburos parafínicos sulfonados, alquilsulfatos superio-
res, tales como laurilsulfato, sales alcalinas de ácidos gra-
sos, tales como estearato de sodio y oleato de sodio, éste-
res del ácido sulfúrico de alcoholes grasos, $C_8 - C_{12}$ -al-
quilfenoles oxietilados, en la mayoría de los casos con 5 a
10 30 restos de óxido de etileno, así como sus productos de sul-
fonación, así como, además, ésteres del ácido sulfosuccíni-
co, en cantidades que, en la mayoría de los casos, se encuen-
tran entre 0,1 y 5,0 %, referido a los monómeros. Adicional-
mente, se emplea en algunos casos también un coloide protec-
tor. Como coloides protectores entran en consideración, por
ejemplo, el alcohol polivinílico, los acetatos polivinílicos
parcialmente saponificados, los derivados de celulosa, los -
copolímeros de acrilato de metilo con acrilamida y metacri-
mida ó los polímeros de vinilpirrolidona en cantidades entre
25 0,5 y 10, especialmente entre 1,0 y 5 % en peso, referido a
los monómeros.

Empleando en la copolimerización en emulsión de los
ésteres de ácidos carboxílicos monoolefínicamente insatura-
dos, junto con los emulsionantes usuales, además, un coloide
30



5 protector, unas dispersiones de copolímero mas ó menos vis-
cosas que entran en consideración como materia prima, ante -
todo, para la fabricación de aglutinantes y agentes de apli-
cación. Frecuentemente, deja sin embargo mucho que desear la
10 fluidez de las dispersiones altamente viscosas. Además, en -
la práctica es frecuentemente muy difícil reproducir disper-
siones de igual viscosidad y con igual comportamiento de flui-
dez, especialmente cuando se presentan reducidas impurifica-
ciones en los monómeros, emulsionantes y/ó coloides protecto-
res. Frecuentemente se han de hacer largos ensayos en los -
cuales se han de variar los sistemas de los agentes auxilia-
res, incluyendo los comonómeros copolimerizados en cantida-
des subordinadas. Además, frecuentemente no es posible, en -
15 una receta dada, aumentar arbitrariamente la viscosidad de -
una dispersión acuosa de copolímero simplemente por aumento
de la cantidad del coloide protector, ya que con un coloide
protector dado, algunas veces, ya con una cantidad de coloi-
de protector relativamente reducida, se logra una viscosidad
límite. Si, por otra parte, se desea reducir la viscosidad a
20 una receta dada, esto no se puede hacer en forma ilimitada -
mediante reducción de la cantidad de coloide protector ya -
que esto, cuando la cantidad de coloide protector es muy re-
ducida, en la mayoría de los casos conduce a un empeoramien-
to de la reproducibilidad de los preparados de polimeriza-
25 ción y a una estabilidad insuficiente de la dispersión acuo-
sa del copolímero.

30 Existe por lo tanto en la práctica la necesidad ha-
cía un procedimiento de polimerización en emulsión para la -
obtención de dispersiones acuosas de ésteres de ácidos carbo-
xílicos monoolefínicamente insaturados cuya viscosidad y com



-4-f 420611

portamiento de fluidez se puedan graduar fácilmente entre am
plios límites y según el cual las oscilaciones en la viscosi
dad, originadas por reducidas impurezas en los participantes
en la reacción, sean fácilmente corresgibles.

5

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener ven-
tajosamente dispersiones acuosas de polímeros de ésteres de
ácidos carboxílicos, monoolefínicamente insaturados, por co-
polimerización en emulsión de ésteres de ácidos carboxílicos,
monoolefínicamente insaturados, empleando los iniciadores de
10 polimerización, emulsionantes y coloides protectores usuales,
si, referido a la cantidad total de los monómeros, se polime
riza bajo adición de un

10

15

20

- a) 0,5 a 7 % en peso de emulsionantes no iónicos
- b) 0,05 a 5 % en peso de emulsionantes aniónicos
- c) 0,01 a 5 % en peso de un coloide protector a ba
se de un polímero de N-vinilpirrolidona y
- d) 0,01 a 7 % en peso de un coloide protector con
teniendo grupos hidroxilo diferenciándose c) y
d) como mínimo en un 30 % de su peso en conteni
do de N-vinilpirrolidona copolimerizada.

25

30

Los ésteres de ácidos carboxílicos monoolefínica-
mente insaturados, que en el nuevo procedimiento se emplean
en la mayoría de los casos en una cantidad de como mínimo un
40, especialmente un 50 a 99 % en peso, referido a la totali
dad de los monómeros, contienen por lo general de 3 a 20, -
preferentemente de 4 a 14 átomos de carbono y se derivan de
ácidos carboxílicos monoolefínicamente insaturados. Por lo -
tanto son adecuados, por ejemplo, los ésteres de vinilo, ta-
les como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato -
de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y esteara



to de vinilo, así como los ésteres de ácidos carboxílicos sa
turados ramificados, tales como pivalato de vinilo y/ó acri-
lato y/ó metacrilato de alcanoles de cadena recta ó ramifica
da conteniendo de 1 a 18, especialmente de 2 a 12 átomos de
5 carbono. Además, como ésteres de ácidos carboxílicos monoole
fínicamente insaturados entran en consideración también los
ésteres dialquílicos de los ácidos dicarboxílicos monoolefí-
nicamente insaturados conteniendo de 4 a 5 átomos de carbono,
tales como ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico,
10 que en la mayoría de los casos contienen de 1 a 12, especial
mente de 1 a 8 átomos de carbono en los restos alquilo. Tam
bién entran en consideración los ésteres monoalquílicos de -
tales ácidos dicarboxílicos monoolefínicamente insaturados,
pero su proporción, referida a la cantidad total de los monó
15 meros, no se debe encontrar por lo general por encima de un
8 %. Ejemplos de ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos -
monoolefínicamente insaturados son, ante todo: acrilato de -
metilo y metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacri-
lato de etilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo,
20 acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo y metacri-
lato de n-hexilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, -
maleinato de dimetilo, maleinato de di-n-butilo, maleinato -
de dietilo, maleinato de di-etilhexilo, fumarato de dietilo,
fumarato de d-2-etilhexilo, fumarato de di-n-butilo y itaco-
25 nato de n-butilo así como, además, acrilato de decilo, acri-
lato de dodecilo y acrilato de estearilo. Como éster de vin
ilo es especialmente interesante el acetato de vinilo.

Resultados especialmente ventajosos se obtienen si
como monómeros se copolimerizan adicionalmente reducidas can
30 tidades de ácidos mono- y/ó dicarboxílicos α , β -olefínica-



420611

mente insaturados. De esta manera no sólo se mejora la estabilidad de las dispersiones obtenidas y la adhesión de las películas obtenidas de ellas sobre sustratos laminares, sino que sorprendentemente también se mejora el comportamiento de fluidez de la dispersión.

5 Como ácidos carboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados, que por lo general se copolimerizan en cantidades de un 0,5 a 15, preferentemente de un 1 a 5 % en peso, -referido a todos los monómeros, y que en la mayoría de los -
10 casos contienen de 3 a 5 átomos de carbono, entran ante todo en consideración el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico, así como además el ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico. Como ácidos carboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados entran además en consideración los -
15 ésteres monoalquílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo de los ácidos dicarboxílicos mencionados.

Adicionalmente a los ésteres de ácidos carboxílicos monoolefínicamente insaturados y los ácidos carboxílicos
20 α, β -monoolefínicamente insaturados, se pueden emplear además hasta un 60 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros, de ulteriores monómeros olefínicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y etileno así como -especialmente en la copolimerización de ésteres
25 acrílicos- monómeros monovinilaromáticos, tales como especialmente estireno, además, α -metilestireno, viniltoluenos y -o-cloroestireno así como acrilonitrilo. Tales comonómeros se emplean frecuentemente en cantidades de un 10 a 40 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros. De especial in
30 terés son los copolímeros de acetato de vinilo con cloruro -



de vinilo y los copolímeros de ésteres acrílicos, tales como acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo con estireno y/ó acrilonitrilo, que, por ejemplo, -
 5 contienen copolimerizado un 40 a 60 % de ésteres acrílicos y un 40 a 60 % de estireno y/ó acrilonitrilo además de un 1 a 6 % de su peso en ácidos mono- ó dicarboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido acrílico ó ácido itacónico.

Finalmente se pueden emplear al mismo tiempo en el nuevo procedimiento de polimerización, cantidades subordina-
 10 das, por ejemplo, hasta un 10 % en peso, en la mayoría de los casos 0,1 a 5 % en peso, de otros monómeros mono- ó diolefinicamente insaturados que contienen grupos reactivos ó reticulables. Ejemplos de tales monómeros son especialmente las amidas de ácidos carboxílicos α, β -olefínicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, tales como especial-
 15 mente acrilamida, metacrilamida y maleindiamina, así como sus derivados N-metilólicos, tales como N-metilolacril- y -metacrilamida, N-alcoximetilamidas de ácidos carboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados con 3 a 5 átomos de car-
 20 bono, tales como N-metoximetilacrilamida y N-butoximetilacrilamida, ácido vinilsulfónico, monoésteres del ácido acrílico y metacrílico con alcandioles, tales como glicol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6 y 3-cloropropandiol-1,2 así como además ésteres alílicos y metalílicos de ácidos mono- y dicarboxíli-
 25 cos α, β -olefínicamente insaturados, tales como maleinato de dialilo, fumarato de dimetalilo, acrilato de alilo y metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, p-divinilbenceno, metilen-bis-acrilamida y etilenglicoldialiléter.

30 En el nuevo procedimiento se polimerizan los monó-



-8- 420611

meros de la clase mencionada bajo las condiciones de presión y de temperatura usuales, es decir, en la mayoría de los casos a presión normal y por lo general a temperaturas entre 0 y 100°C, especialmente entre 20 y 100°C, preferentemente entre 40 y 90°C, a un pH que generalmente se encuentra entre -1,5 y 8,5, preferentemente entre 2,5 y 7. Como iniciadores de la polimerización entran especialmente en consideración - los peróxidos hidrosolubles, que se descomponen en radicales libres, tales como los persulfatos, por ejemplo, persulfato amónico, sódico y potásico, peróxido de hidrógeno, perboratos y percarbonatos. La cantidad de tales catalizadores peroxídicos se encuentra por lo general entre un 0,03 y 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros. Si la polimerización se efectúa a temperatura baja se pueden emplear los catalizadores redox usuales. Aquí se pueden emplear al mismo tiempo, por ejemplo, adicionalmente a los catalizadores peroxídicos de la clase mencionada, un 0,005 a 2 %, referido a - la totalidad de los monómeros, de agentes de reducción tales como hidrazina, compuestos sulfoxi oxidables, solubles, tales como sales alcalinas de hidrosulfitos, sulfoxilatos, tio sulfatos, sulfitos y bisulfitos y en caso dado activar mediante adición de trazas de metal pesado. Además se pueden emplear los reguladores usuales en las cantidades usuales.

El nuevo procedimiento se puede realizar en forma continua ó discontinua, y también se pueden emplear los procedimientos usuales de la polimerización por cargas, por ejemplo, representación total del preparado de polimerización, ó alimentación de los monómeros y catalizador emulsionados - desde uno ó varios recipientes dosificadores a un recipiente donde se encuentra una parte de los monómeros y, en el nuevo



420611

procedimiento, se polimeriza por lo general de manera que -
los valores K de los polímeros obtenidos se encuentren, como
es usual, entre 30 y 150.

5 Característico para el nuevo procedimiento es, en
conexión con la copolimerización de los ésteres de ácidos -
carboxílicos olefinicamente insaturados con los ácidos carbo
xílicos olefinicamente insaturados, el sistema de emulsionan
te-coloides protector empleado. Este sistema se compone, refe
rido a la cantidad total de los monómeros, de un

10 a) 0,5 a 7, especialmente un 1,5 a 4,0 % en peso -
de emulsionantes no iónicos, tales como especial
mente alcoholes grasos oxialquilados, preferen
temente oxietilados, aminas grasas, amidas de -
15 ácidos grasos y/ó monoalquilfenoles conteniendo
en la mayoría de los casos de 8 a 12 átomos de
carbono en el grupo alquilo, con 5 a 30, espe
cialmente 10 a 25 unidades de óxido etilénico,
por ejemplo, alcohol laurílico oxietilado, alco
20 hol oleílico, alcohol de aceite de esperma y al
cohol estearílico, amida de ácido oléico oxieti
lado y esteárico, oleilamida oxietilada, ácido
esteárico oxietilado y ácido oléico, p-n-nonil
fenol oxietilado y p-n-dodecilfenol oxietilado
y

25 b) 0,05 a 5, especialmente un 0,2 a 4,0 % en peso
de emulsionantes aniónicos, tales como preferen
temente ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes
grasos, tales como Laurilsulfato, los productos
de sulfonación de alquilfenoles oxialquilados,
30 especialmente oxietilados conteniendo en la ma



5

yoría de los casos de 8 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como especialmente - p-n-nonil- y p-n-decil-fenol, sales alcalinas - hidrosolubles de ácidos grasos, tales como estearato de sodio y oleato de potasio,

10

c) 0,01 a 5, especialmente un 0,05 a 3,0 % en peso de un coloide protector a base de un polímero - de N-vinilpirrolidona, que en la mayoría de los casos muestra un valor K de 30 a 150, especialmente de 50 a 100 y por lo general contiene copo- limerizado como mínimo un 20, preferentemente - un 40 a 100 % en peso de vinilpirrolidona y que como comonómeros puede contener ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -olefínicamente insaturados, en la mayoría de los casos conteniendo 3 a 5 - átomos de carbono, y/o sus amidas, tales como, especialmente acrilamida y metacrilamida, así - como también cantidades de hasta un 30 % en pe- so de ésteres acrílicos inferiores, tales como especialmente acrilato de metilo y/o ésteres de vinilo inferiores, tales como especialmente ace- tato de vinilo y propionato de vinilo, y

15

20

25

d) 0,01 a 7, especialmente un 0,5 a 5,0 % en peso de un coloide protector, que contiene grupos hi- droxilo, tales como, especialmente alcoholes po- livinílicos, polímeros de acetato, carboximetil- celulosas y hidroxietilcelulosas.

30

Se han acreditado especialmente los sistemas de - dispersión que contienen como a) alquilfenoles oxietilados - y/o alcoholes oxietilados, como b) alquilsulfatos conteniend-



420611

do de 6 a 14 átomos de carbono en el resto alquilo, los productos de sulfonación de p-alquilfenoles etoxilados (5 a 30 restos de óxido etilénico) conteniendo 8 a 12 átomos de carbono, como c) uno ó varios copolímeros de un 40 a 100 % de -
5 N-vinilpirrolidona y un 10 a 60 % en peso de ácido acrílico, y/ó metacrílico, y/ó acrilamida, y/ó metacrilamida.

Los sistemas de dispersión de la presente invención permiten la obtención de dispersiones acuosas altamente viscosas de polímeros de ésteres de ácido carboxílico monoolefínicamente insaturados, cuya viscosidad y comportamiento
10 de fluidez se pueden ajustar en un margen relativamente grande mediante variación de la proporción entre c) y d) con proporciones dadas para a) y b). Aquí produce un aumento (disminución) de la proporción de coloide protector (c) un aumento (disminución) de la viscosidad, un aumento de la proporción
15 del coloide d), un aumento de la fluibilidad de la dispersión. Mediante variación de la proporción de los emulsionantes a) y b) se puede adaptar el sistema de dispersión en distintas composiciones de monómeros en forma en sí conocida.

20 Con ayuda del nuevo procedimiento se logra en forma especialmente sencilla la obtención de dispersiones acuosas de polímeros conteniendo en caso dado grupos carboxilo - de ésteres de ácidos carboxílicos monoolefínicamente insaturados con una viscosidad y fluidez de buena reproducibilidad
25 y compensar, con especial facilidad, las variaciones de las composiciones de los monómeros y agentes auxiliares (impurezas) que pueden repercutir sobre estas propiedades.

Las partes y porcentos indicados en los siguientes ejemplos se refieren al peso. Los valores K allí indicados se determinaron según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13,
30

420611



(1932), pág. 58 y s.

La polimerización se efectuó en cada caso en recipientes cilíndricos con agitador de ancla, refrigerador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Se trabajó con alimentación de emulsión. La velocidad de agitación ascendió en cada caso a 120 r.p.m.

Todas las dispersiones obtenidas estaban totalmente polimerizadas y tenían un contenido en materia sólida de un 50 ± 1 %.

Composición de los coloides protectores empleados:

Coloide protector A = celulosa modificada por mol con 2,5 moles de óxido etilénico. Valor K (en agua) alrededor de 120.

Coloide protector B = alcohol polivinílico, obtenido por hidrólisis al 98 % de acetato polivinílico y ulterior acetilización con un 4 % de butiroaldehído. Valor K (en agua) alrededor de 60.

Coloide protector C = alcohol polivinílico, obtenidos por hidrólisis al 90 a 93 % de acetato de polivinilo. Valor K (en agua) alrededor de 70.

Coloide protector D = copolímero de 70 partes de vinilpirrolidona y 30 partes de metacrilamida. Valor K (en agua) alrededor de 100.

Coloide protector E = homopolímero de la vinilpirrolidona. - Valor K (en agua) alrededor de 30.

Composición de los emulsionantes empleados:

Emulsionante I = producto de adición de 25 moles de óxido etilénico a 1 mol de p-isooctilfenol.

Emulsionante II = producto de adición de 25 moles de óxido etilénico a 1 mol de alcohol graso C₁₈.



420611

Emulsionante III = producto de adición de 22 moles de óxido etilénico a 1 mol de HD-ocenol.

Emulsionante IV = sal sódica del monoéster del ácido sulfúrico del producto de adición de 1 mol de p-isooctilfenol y 25 moles de óxido etilénico.

Emulsionante V = sal sódica del monoéster del ácido sulfúrico del producto de adición de 1 mol de p-nonilfenol y 25 moles de óxido etilénico (Steinapol K-1052 de Rewo)

EJEMPLO 1.

Productos de partida.

a	b	c	d	partes de coloide protector
21,75	19,5	16,5	13,5	partes de coloide protector C
0,75	3	6	9	" " " D

3,0 partes de emulsionante V

525 partes de agua

2,25 partes de $K_2S_2O_8$

se ajusta a un pH de 6,5.

Alimentación 1

750 partes de acetato de vinilo

750 partes de 2-etilhexanato de vinilo

7,5 partes de ácido crotonico

1,5 partes de emulsionante III

37,5 partes de emulsionante V

900 partes de agua

Primeramente se neutraliza, sin los dos ésteres, -

420611



con NH_3 acuoso concentrada; a continuación se agregan el acetato de vinilo y 2-etilhexanato de vinilo y se emulsiona.

Alimentación 2

- 5 150 partes de agua
- 9 partes de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Modo de trabajo

Se polimeriza a 75°C . Tan pronto como los productos de partida hayan alcanzado los 75°C , se agrega un 2 % de la alimentación 1 y se polimeriza durante 10 minutos. Después se agrega la restante alimentación 1, en el transcurso de 4 horas, y la alimentación 2 en el plazo de 4 1/4 horas. Se termina de polimerizar durante 1 1/4 horas. A continuación se enfría y con NH_3 acuoso concentrado se ajusta a un pH de 6,5.

El valor K (en ciclohexanona) asciende entre 55 y 66.

20 Viscosidades, en Poises, medidas en el Rotovisko - con cuerpos de medición MV-II, Grado de velocidad 162.

a	15,2
b	20,6
c	35,2
25 d	55,4

Las dispersiones fluyen de una barra de cristal y son adecuadas como adhesivos, por ejemplo, para láminas adhesivas y revestimientos de pisos.



420611

EJEMPLO 2.

Productos de partida.

5 3,0 partes de emulsionante I,
0,15 partes de terc-dodecilmercaptan
525 partes de agua
1,5 partes de $K_2S_2O_8$
se ajusta un pH de 6,5

Alimentación 1

10 1500 partes de acrilato de etilo
105 partes de ácido crílico
7,5 partes de vinilsulfonato sódico
30 partes de emulsionante I
7,5 partes de emulsionante IV

15

a	d	c	d	e	f
13,5	12	10,5	9	7,5	6 partes de coloide protector B
1,5	3	4,5	6	7,5	9 partes de coloide protector D

20

3 partes de terc-dodecilmercaptan
1000 partes de agua
Primeramente se neutraliza, sin el acrilato de etilo, con NH_3 concentrado a un pH de 7,0; a continuación se agrega el acrilato de etilo y se emulsiona.

25

Alimentación 2

30 150 partes de agua
6 partes de $K_2S_2O_8$



420611

Modo de trabajo

Se polimeriza a 80°C. Tan pronto como los productos de partida hayan alcanzado los 80°C, se agrega un 5 % de la alimentación 1 y se polimeriza durante 15 minutos. Después se agrega la restante alimentación 1 en 2 1/2 horas y la alimentación 2 en 2 3/4 horas. Se termina de polimerizar a continuación durante 1 1/4 horas. A continuación se enfría y con NH₃ se ajusta un pH de 6,5.

El valor K (en ciclohexanona) asciende entre 52 y 57.

Viscosidades en Poises, medidas en el Rotovisko con cuerpos de medición MV-II

Grado de velocidad 162.

a	19,6
b	39,2
c	59
d	154
e	195
f	272

Las dispersiones fluyen de una barra de vidrio y son adecuados como medio de aplicación y para el recubrimiento de cuero.

EJEMPLO 3.

Productos de partida

a	b	c	d	e	f	
36	30	22,5	15	7,5	1,5	partes de coloide protector B
1,5	7,5	15	22,5	30	36	partes de coloide protector D



420611

1,5 partes de tetracloruro de carbono
525 partes de agua
1,5 partes de $K_2S_2O_8$
se ajusta un pH de 6,5.

5

Alimentación 1

750 partes de acetato de vinilo
750 partes de maleinato de dibutilo
22,5 partes de ácido acrílico
1,88 partes de vinilsulfonato sódico
30,0 partes de emulsionante II
22,5 partes de emulsionante V
948 partes de agua

10

Primeramente se neutraliza, sin los dos ésteres, -
con NH_3 concentrado a un pH de 7,0; a continuación se agre-
gan acetato de vinilo y maleinato de dibutilo y se emulsiona.

15

Alimentación 2

150 partes de agua
6 partes de $K_2S_2O_8$

20

Modo de trabajo

Se polimeriza a 75°C. Tan pronto como los produc-
tos de partida hayan alcanzado los 75°C, se agrega un 0,5 %
de la alimentación 1 y se polimeriza durante 5 minutos. Des-
pués se agrega la restante alimentación 1 en 3 1/2 horas y -
la alimentación 2 en 3 3/4 horas. A continuación se polimeri-
za durante 1 1/4 horas. A continuación se enfría y con NH_3 -
concentrado se ajusta a un pH de 6,5.

25

30

El valor K asciende (en ciclohexanona) entre 40 y



420611

48.

Viscosidades en Poises, medidas en el Rotovisko con cuerpos de medición MV-II. Grado de velocidad 162.

5	a	55
	b	101
	c	117
	d	180
	e	240
10	f	320

Las dispersiones fluyen de la barra de vidrio y son adecuados como adhesivos y colas para madera.

EJEMPLO 4.

15 Productos de partida.

a	b	c	
14,25	12	9	partes de coloide protector B
0,75	3	6	partes de coloide protector D

20

0,3 partes de terc-dodecilmercaptan
 525 partes de agua
 1,5 partes de $K_2S_2O_8$
 se ajusta a un pH de 6,5

25

Alimentación 1

600 partes de estireno
 900 partes de acrilato de 2-etilhexilo
 22,5 partes de ácido acrílico
 1,88 partes de vinilsulfonato sódico

30



420611

- 30 partes de emulsionante II
- 22,5 partes de emulsionante IV
- 1,5 partes de terc-dodecilmercaptan
- 925,5 partes de agua

5 Primeramente se neutraliza, sin estireno y acrilato de etilhexilo, con NH_3 concentrado a un pH de 7,0; a continuación se agregan estireno y acrilato de etilhexilo y se emulsiona.

10

Alimentación 2

- 6 partes de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 150 partes de agua

Modo de trabajo

15

Los ensayos se efectuan a una temperatura constante de 75°C. Tal pronto como los productos de partida hayan alcanzado los 75°C, se agrega un 0,5 % de la alimentación 1 y se polimeriza durante 5 minutos. Después se agrega la restante alimentación 1 en 3 1/2 horas y la alimentación 2 en 3 3/4 horas. A continuación se termina de polimerizar durante 1 1/4 horas. Seguidamente se enfría y con NH_3 concentrado se ajusta a un pH de 6,5.

20

Viscosidades en Poises, medidas en Rotovisko con cuerpos de medición MV-II. Grado de velocidad 162.

25

a	92
b	199
c	360

30

Las dispersiones fluyen de una barra de vidrio.

420611



EJEMPLO 5.

Puntos de partida.

	a	b	c	
5	36	22,5	7,5	partes de coloide protector A
	1,5	15	30	partes de coloide protector D

10 525 partes de agua
 1,5 partes de $K_2S_2O_8$
 se ajusta un pH de 6,5.

Alimentación 1

15 450 partes de acetato de vinilo
 1050 partes de acrilato de etilhexilo
 37,5 partes de ácido acrílico
 37,5 partes de emulsionante I
 7,5 partes de emulsionante V

20 2,25 partes de terc-dodecilmercaptan
 881,5 partes de agua

 Primeramente se neutraliza, sin el acetato de vinilo y el acrilato de etilhexilo, con NH_3 concentrado a un pH de 7,0; a continuación se agregan el acetato de vinilo y el

25 acrilato de etilhexilo y se emulsiona.

Alimentación 2

 7,5 partes de $K_2S_2O_8$
 225 partes de agua

30



420611

Modo de trabajo

Se polimeriza a 80°C. Tan pronto como los productos de partida alcancen los 80°C se agrega un 0,5 % de la alimentación 1 y se polimeriza durante 5 minutos. Después se -
5 agrega la restante alimentación 1 en 3 horas y la alimentación 2 en 3 1/4 horas. Se termina de polimerizar durante 1 -
1/4 horas. A continuación se enfría y con NH₃ concentrado se ajusta a un pH de 6,5.

El valor K (en ciclohexanona) asciende a 42 a 48.

Viscosidades en Poises, medidas en el Rotovisko con cuerpos de medición MV-II. Grado de velocidad 162.

a	13,2
b	105
c	206

Las dispersiones fluyen de una barra de vidrio y -
son adecuadas para el recubrimiento de láminas.

EJEMPLO 6.

Productos de partida.

1,5 partes de tetracloruro de carbono
525 partes de agua
1,5 partes de K₂S₂O₈
se ajusta a un pH de 6,5

Alimentación 1

900 partes de acetato de vinilo
600 partes de acrilato de n-butilo
30 partes de ácido acrílico
1,88 partes de vinilsulfonato sódico



420611

30 partes de emulsionante I

30 partes de emulsionante V

963 partes de agua

5 Primeramente se neutraliza, sin el acetato de vinilo y acrilato de butilo, con NH_3 concentrado a un pH de 7,0. A continuación se agregan acetato de vinilo y acrilato de butilo y se emulsiona.

Alimentación 2

10 6 partes de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
150 partes de agua

Modo de trabajo

15 Se polimeriza a 75°C. Tan pronto como los productos de partida hayan alcanzado los 75°C se agrega un 0,5 % - de la alimentación 1 y se polimeriza durante 5 minutos. Después se agrega la restante alimentación 1 en 3 1/2 horas y la alimentación 2 en 3 3/4 horas.

20 Se termina de polimerizar en 1 1/4 horas. A continuación se enfría y con NH_3 concentrado se ajusta a un pH de 6,5.

El valor K (en ciclohexanona) asciende a 57 a 63.

25 Viscosidades en Poises, medidas en el Rotovisko con cuerpos de medición MV-II. Grado de velocidad 162.

a	32,5
b	60
c	117
d	141,2

30 Las dispersiones fluyen de la barra de vidrio. Son



adecuadas para el revestimiento de textiles.

EJEMPLO 7.

Productos de partida.

5

a	b	c	d
43,5	15	1,5	14,25 partes de coloide protector B
1,5	30	43,5	0,75 partes de coloide protector E

10

1,5 partes de tetracloruro de carbono
 525 partes de agua
 1,5 partes de $K_2S_2O_8$
 se ajusta a un pH de 6,5

15

Alimentación 1

900 partes de acetato de vinilo
 600 partes de acrilato de n-butilo
 15 partes de ácido acrílico (solo en a), b) y c))
 1,88 partes de vinilsulfonato de sodio
 30 partes de emulsionante I
 30 partes de emulsionante V
 6 partes de butandiol-1,4-diacrilato (reticulador)
 963 partes de agua (918 partes para el ensayo d)

20

25

Primeramente se neutraliza, sin acetato de vinilo y acrilato de butilo, con NH_3 concentrado a un pH de 7,0; a continuación se agregan el acetato de vinilo y el acrilato de butilo y se emulsiona.

30



-24- 420611

Alimentación 2

150 partes de agua

6 partes de $K_2S_2O_8$

5

Modo de trabajo

Se polimeriza a 75°C. Tan pronto como los productos de partida hayan alcanzado los 75°C, se agrega un 0,5 % de la alimentación 1 y se polimeriza durante 5 minutos. Después se agrega la restante alimentación 1 en el plazo de 3 - 1/2 horas y la alimentación 2 en el plazo de 3 3/4 horas. Se termina de polimerizar a continuación durante 1 1/4 horas. A continuación se enfría y con NH_3 concentrado se ajusta a un pH de 6,5. El polímero reticula y, por lo tanto, no se disuelve totalmente en ningún disolvente.

15

Viscosidades en Poises, medidas en el Rotovisko con cuerpos de medición MV-II. Grado de velocidad 162.

20

a	26
b	73
c	167
d	80,8

25

Las dispersiones de los ensayos a), b) y c) fluyen de una barra de vidrio. La dispersión d), por el contrario, no fluye de una barra de vidrio lo que se debe a la falta del ácido acrílico.

30

En general se puede aumentar la fluidez de las dispersiones por copolimerización de ácidos carboxílicos monoolefínicamente insaturados ó bien por aumento de su cantidad.

Este ejemplo demuestra, además, que la viscosidad resulta mas baja mediante el empleo simultáneo ó bien aumen-



to de la cantidad de ácido carboxílico monoolefinicamente in saturado (aquí ácido acrílico) lo que se puede compensar mediante variación de la proporción y/ó de la cantidad de los coloides protectores.

5

EJEMPLO 8.

Productos de partida.

	a	b	c	d	e
10	45	45	45	45	45 partes de coloide protector B
	0,75	3	6	12	18 partes de coloide protector D

525 partes de agua

1,5 partes de $K_2S_2O_8$

se ajusta a un pH de 6,5

15

Alimentación 1

1200 partes de acetato de vinilo

300 partes de acetato de 2-etilhexilo

22,5 partes de ácido acrílico

45 partes de emulsionante I

7,5 partes de emulsionante V

962 partes de agua

Primeramente se neutraliza, sin los dos ésteres, - con NH_3 concentrado a un pH de 7,0; a continuación se agregan el acetato de vinilo y el 2-etilhexilacrilato y se emulsiona.

25

Alimentación 2

150 partes de agua

6 partes de $K_2S_2O_8$

30



Modo de trabajo

Se polimeriza a 75°C. Tan pronto como los productos de partida hayan alcanzado los 75°C, se agrega un 2 % de la alimentación 1 y se polimeriza durante 10 minutos. Después se agrega la restante alimentación 1 en el plazo de 3 - 1/2 horas y la alimentación 2 en el plazo de 3 3/4 de hora. Se termina de polimerizar a continuación en 1 1/4 horas. A continuación se enfría y con NH₃ concentrado se ajusta a un pH de 6,5.

5

10

Viscosidad en Poises, medidas en el Rotovisko con cuerpos de medición MV-II. Grado de velocidad 162.

a	6,63
b	43,1
c	82,8
d	277
e	533

15

Todas las dispersiones fluyen de la barra de vidrio y son adecuadas para aplicaciones.

20

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de 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 16 de noviembre de 1972, bajo el número P 22 56 154.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

25

30

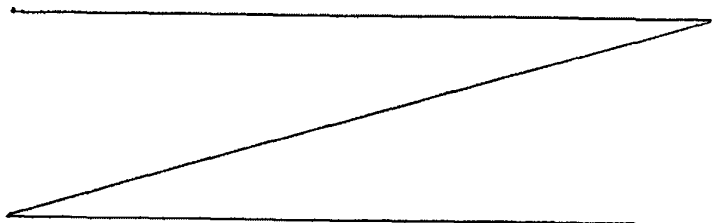


conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo -
que constituye la esencia del referido invento y por lo que
se solicita Patente de Invención por 20 años en España, so-
bre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS
5 DE POLIMEROS DE ESTERES DE ACIDOS CARBOXILICOS MONOOLEFINICA-
MENTE INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de dispersio-
nes acuosas de polímeros de ésteres de ácidos carboxílicos -
monoolefínicamente insaturados, por polimerización en emul-
10 sión de ésteres de ácidos carboxílicos monoolefínicamente in-
saturados, bajo empleo de iniciadores de polimerización usua-
les y coloides protectores, a las temperaturas usuales, ca-
racterizado porque, referido a la cantidad total de los monó-
meros, se polimeriza bajo adición de:

- 15 a) un 0,5 a 7 % en peso de emulsionantes no ióni-
cos
b) un 0,05 a 5 % en peso de emulsionantes anióni-
cos
c) un 0,01 a 5 % en peso de un coloide protector a
20 base de un polímero de N-vinilpirrolidona y
d) un 0,01 a 7 % en peso de un coloide protector -
conteniendo grupos hidroxilo, diferenciándose -
c) y d) como mínimo en un 30 % de su peso en -
25 contenido de N-vinilpirrolidona copolimerizada.

MC



420611



2ª.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros de ésteres de ácidos carboxílicos - monoolefinicamente insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 NOV. 1973

Madrid

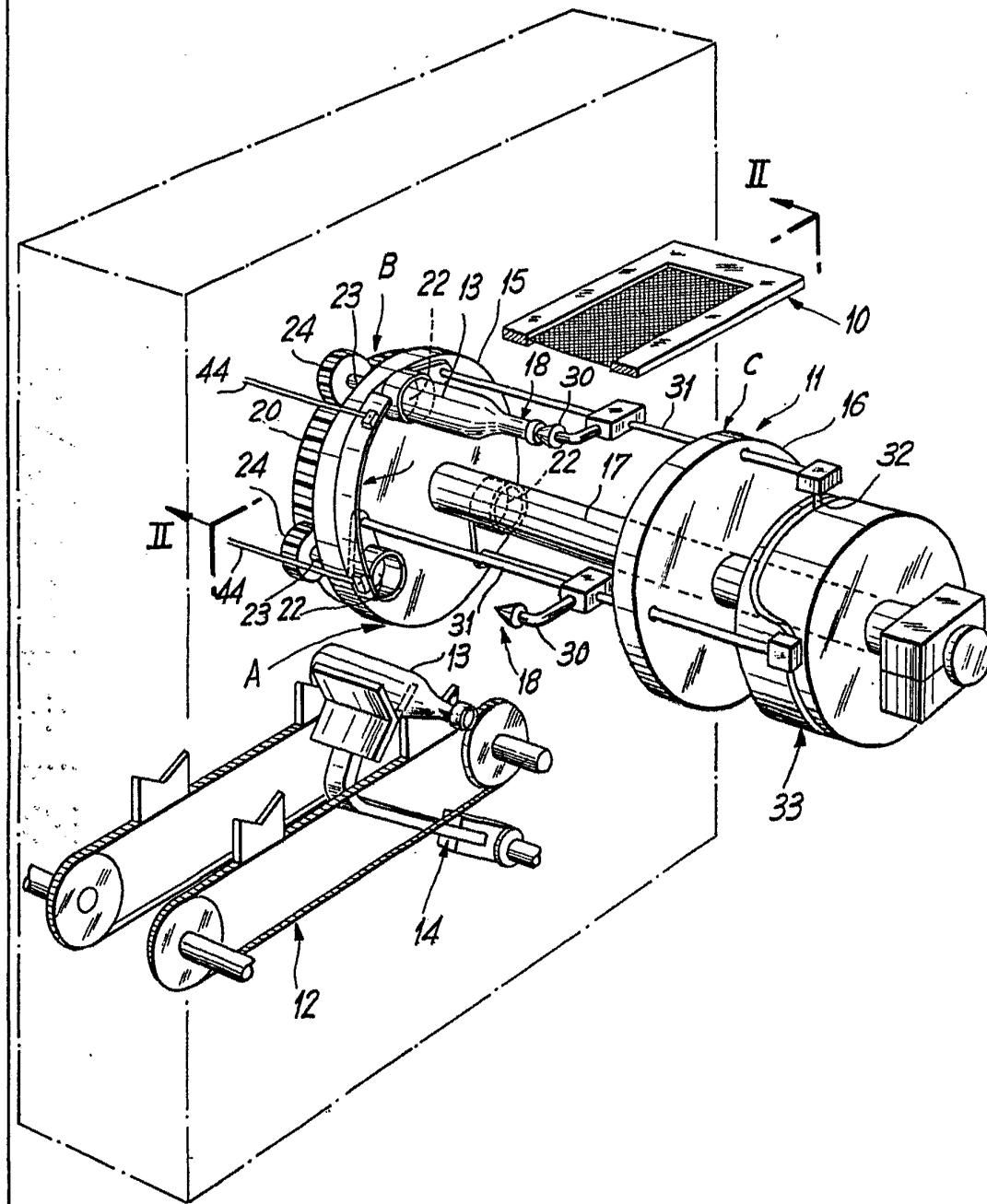
BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmado: L. Góala Fernández

421 611 21 E



Fig. 1



Madrid, o 19 DIC. 1978

D.a. JAIME ISERN

r. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

73.2286.B

Dr. Louis Gilbert Dubuit

3 Hojas-hoja 2

421 611

21 EN



Fig. 2

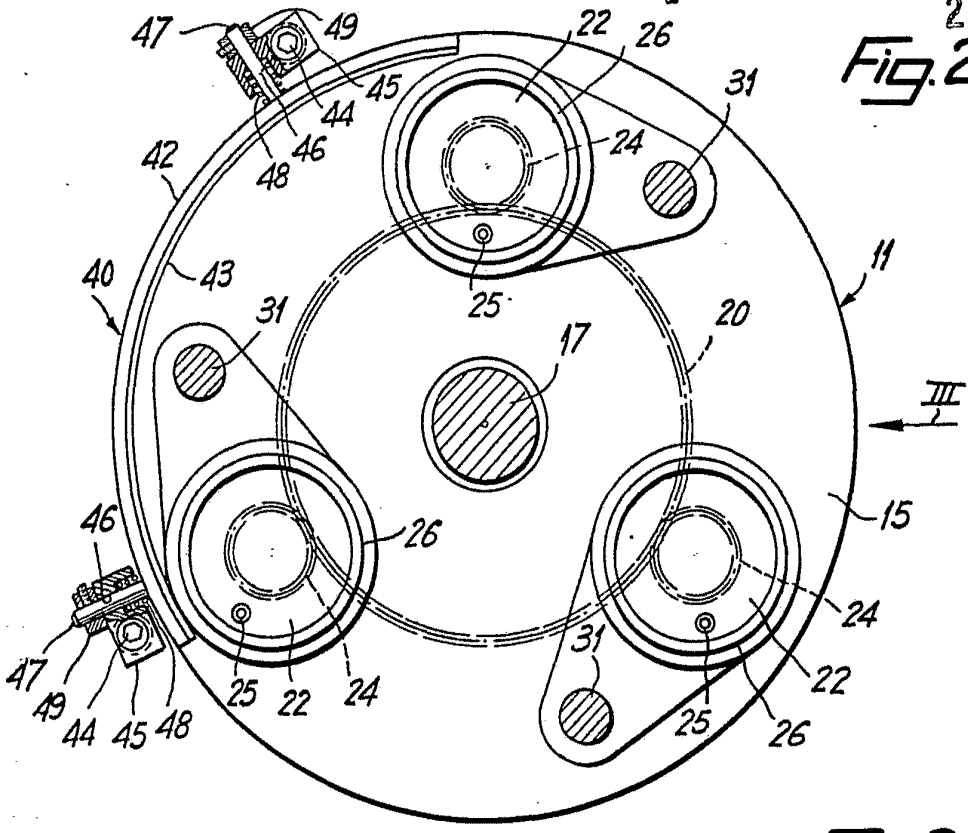
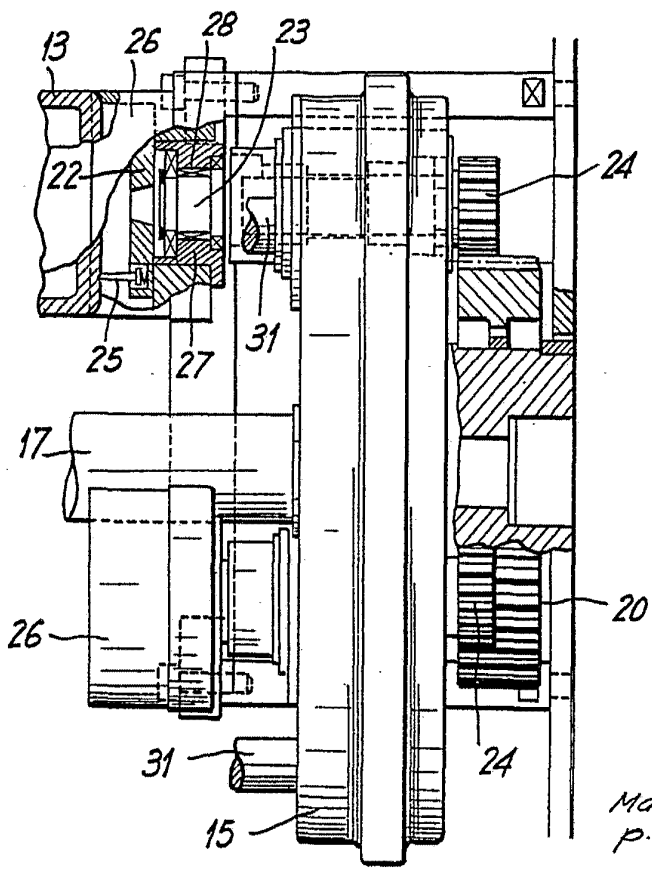


Fig. 3



Madrid, a 19 DIC. 1973
p.a. JAIME ISERN
P.

Firmado: FELIPE PRIETO

421 611

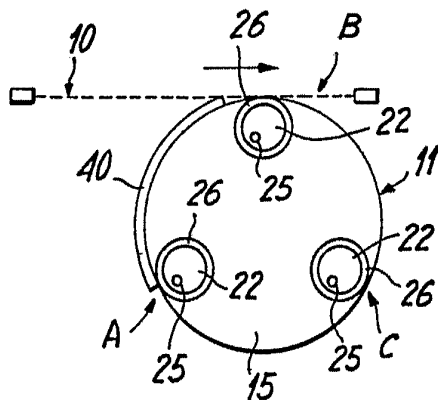


Fig. 4A

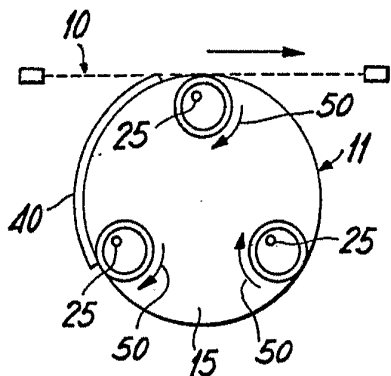


Fig. 4B

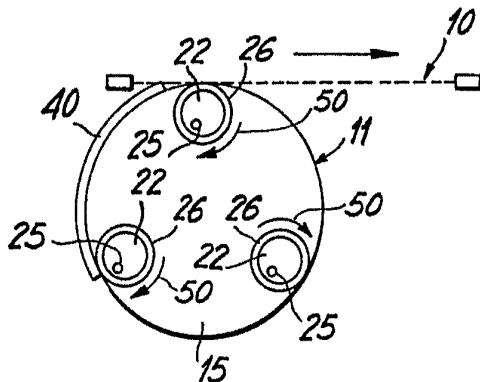


Fig. 4C

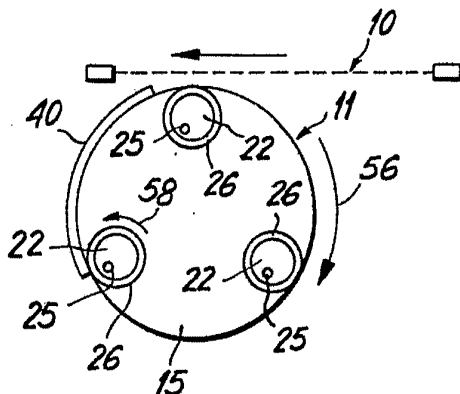


Fig. 4D

Madrid, a 19 DIC. 1973

p. a. JAIME ISERN
- p.

Firmado: FELIPE PRIETO