

3. 1934

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 350-Sp.

Int. Cl. ² .	C08F

43 1369

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE EMULSIONES DE
AGUA-ACEITE ESTABLES DE POLIMEROS HIDROSOLUBLES.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal-
Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento
para la obtención de polímeros hidrosolubles de alto -
peso molecular en forma de emulsiones estables de -
agua-en-aceite. (Emulsiones agua-aceite).

Ya se conocen procedimientos para la poli-

5 merización de monómeros hidrosolubles y sus mezclas en suspensión -
de agua-aceite. Aquí se reparten soluciones acuosas de monómeros ba-
jo agitación en una fase oleaginosa inerte bajo formación de una suspen-
sión de bolitas pequeñas y se polimeriza en presencia de una cantidad
catalítica de un iniciador de la polimerización a productos en forma -
de perlas. Un procedimiento de estos tienen la ventaja de que se pue-
den obtener productos polímeros en forma de perlas con tamaño regu-
lado (véase patente alemana 1.081.228 y 1.300.244).

10 Por la patente alemana 1.089.173 se conoce, además, un -
procedimiento de polimerización en emulsión invertido para la obtención
de polímeros sólidos y copolímeros de monómeros hidrosolubles en -
una emulsión de agua-aceite con catalizadores peroxídicos.

15 Además, la publicación alemana DOS 2.226.143 se refiere -
a emulsiones de agua-aceite estables conteniendo polímeros que se man-
tienen estables como mínimo durante 3 semanas. Después se puede vol-
ver a formar la dispersión mediante ligeros movimientos. La obtención
de estas emulsiones de agua-aceite se efectúa en presencia de los for-
madores de radicales de descomposición térmica usuales como cataliza-
dores de la polimerización. Una desventaja de este procedimiento con-
20 siste en que se obtienen solamente polímeros de peso molecular relati-
vamente bajo, tal y como se desprende de los ensayos comparativos -
que figuran en esta solicitud. Finalmente también es conocido el apli-
car soluciones acuosas de monómeros de acrílo en capa delgada sobre
un material soporte hidrófobo y realizar la polimerización con ayuda -
25 de luz ultravioleta y fotoiniciadores. El polímero se separa a continua-
ción por rascado del material soporte y se desmenuza (véase publica-
ción alemana DOS 2 050 988).

30 El cometido de la presente invención es la obtención de un
látex de agua-aceite, con un elevado contenido en sólidos de polímeros
hidrosolubles de peso molecular extremadamente alto.

Este cometido se soluciona porque como mínimo un monó-
mero α, β -monoolefínicamente insaturado, hidrosoluble, se transfor-
ma en una emulsión de agua-en-aceite, y la polimerización se inicia -
con fotoiniciadores y luz ultravioleta. El objeto de la invención es, por
5 lo tanto, un procedimiento para la obtención de emulsiones de agua-acei-
te estables, de polímeros hidrosolubles, mediante polimerización de co-
mo mínimo un monómero hidrosoluble, α, β -monoolefínicamente insatura-
do, en una emulsión de agua-en-aceite, caracterizado porque la polime-
rización de los monómeros en la emulsión agua-aceite se inicia con -
10 ayuda de como mínimo un fotoiniciador soluble en la fase acuosa o fa-
se oleaginosa y luz ultravioleta.

Según el actual estado de la técnica hubiese sido esperar -
que el procedimiento de la presente invención condujese a polímeros-
de peso molecular solamente medios. Sorprendentemente se obtienen,
15 sin embargo, productos con pesos moleculares extremadamente altos, -
lo que se demuestra mediante la comparación de las viscosidades de -
las soluciones acuosas de igual concentración pero obtenidas por otros
procedimientos.

Bajo monómeros hidrosolubles se entienden en la presente-
solicitud aquellos monómeros de los cuales, o bien de sus sales, se -
20 pueden obtener como mínimo soluciones al 2 % en peso en agua a una
temperatura de $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Como compuestos hidrosolubles sean mencionados como --
ejemplos:

25 (A) Ácidos carboxílicos hidrosolubles con 3 a 6, preferentemente 3 -
4 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, -
ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacóico, ácido citracóico, ácido
aconítico, o bien las sales alcalinas y amónicas de los ácidos antes -
30 mencionados, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido
maléico.

(B) Semiésteres hidrosolubles de los ácidos di- y tricarbónicos con 4 - 6 átomos de carbono y alcoholes alifáticos monovalentes con 1 - 8 átomos de carbono o sus sales alcalinas y amónicas, por ejemplo, semiésteres del ácido maléico, o sus sales alcalinas o bien amónicas.

5 (C) Ácidos sulfónicos α, β -monolefínicamente insaturados, tales como ácido vinilsulfónico o ácido estirenosulfónico.

(D) Aminoalquilésteres hidrosolubles, primarios, secundarios o terciarios, del ácido (met)-acrílico con 2 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo, por ejemplo, dimetilamino-etil(met)acrilato, dietilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)acrilato, dimetilaminobutil(met)acrilato, o bien sus sales con ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido acético, etc., preferentemente dimetilaminoetil(met)acrilato.

(E) Metacrilamida, acrilamida.

15 (F) Dialquilamino-alkil(met)acrilamidas con 1 - 2 átomos de carbono en el grupo alquilamino y 1 - 4 átomos de carbono en el segundo grupo alquilo, o bien sus sales con ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido acético, etc., tal como dimetilaminometil(met)acrilamida.

(G) N-metilol(met)acrilamida o bien N-alcóximetil(met)acrilamida con 1 - 2 átomos de carbono en el grupo alcóxi, tal como N-metóximetil(met)acrilamida.

20

Preferentemente se emplean los monómeros del grupo (A), (D), (E) y (F) o sus mezclas.

Tiene especial preferencia el polimerizar.

25 I. 60 - 90 % en peso de acrilamida o metacrilamida o sus mezclas

y

II. 40 - 10 % en peso de hidrocioruro de dimetilaminoetilacrilato, - hidrocioruro de dietilaminoetilacrilato, hidrocioruro de dimetilamino-

n-propilacrilato, hidrocioruro de dietilamino-n-propilacrilato o bien los correspondientes compuestos metacrílicos o las mezclas de los monómeros antes mencionados.

Los monómeros, o bien sus sales, se emplean en el procedimiento de la presente invención como soluciones acuosas al 20 - 80 % en peso, preferentemente al 50 a 70 % en peso.

Como fase acuosa puede servir cualquier líquido que no disuelva los monómeros empleados y no sea miscible con agua. Preferentemente se emplean: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, líquidos así como sus productos de sustitución y mezclas. Sean mencionados: - benceno, tolueno, xileno, decalina, tetralina, aceites minerales, keroseno, petróleo, isoparafinas, bencinas, bencina de laca, mezclas de xileno, o sus mezclas.

La proporción en peso entre la fase oleaginosa y la fase acuosa que contiene el monómero se puede variar según los monómeros empleados entre amplios límites, encontrándose preferentemente en 3 : 1 a 1 : 2; 5.

Para emulsionar la fase acuosa en la fase oleaginosa se pueden emplear todos los emulsionantes de agua-aceite conocidos, generalmente aquellos con valores HLB bajos [Hidrophile-Lipophile-Balance (véase el folleto de la firma Atlas Chemical Industries, 1963, - "Das Atlas HLB-System")] . Son especialmente adecuados el sorbitano éster de ácido graso, tales como el monooleato, estearato, laurato, palmitato de sorbitano, polioxietilén-sorbitan-éster de ácido graso, - es decir los productos de reacción de 1 mol del sorbitano-éster de ácido graso indicado con 4 - 40 moles de óxido etilénico, polioxietilén éster sorbítico de ácidos grasos y resínicos o sus mezclas.

Se emplean preferentemente en cantidades entre un 5 y 20 % en peso; referido a la fase oleaginosa.

5 Como fotoiniciadores son adecuados los compuestos empleados usualmente, por ejemplo, benzofenona, así como en general los compuestos ceto aromáticos que se derivan de la benzofenona, tales como alquilbenzofenonas, benzofenonas halogenometiladas, según la publicación alemana DOS 1 949 010, la cetona de Michlers, antrona, las benzofenonas halogenadas. Además son adecuados la benzoína y sus derivados, tales como según las publicaciones alemanas DOS 1 769 168, 1 769 853, 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 y la publicación alemana DAS 1 694 149. Fotoiniciadores, asimismo eficaces, son la 10 antraquinona y numerosos de sus derivados, por ejemplo, β -metil-antraquinona, terc.-butilantraquinona y el éster del ácido antraquinoncarboxílico, así como el éster de oxima según la publicación alemana DOS 1 795 089.

15 En especial se emplean la benzoína así como sus alquileteres, tales como metiléter, etiléter, propiléter, isopropiléter; las aciloinas aromáticas sustituidas en la posición α o sus éteres, tales como por ejemplo las sales alcalinas del benzoiletaléter del ácido α -propiónico,

20 Los fotoiniciadores se pueden emplear en concentraciones de un 0,005 - 10 % en peso, preferentemente de un 0,01 - 0,1 % en peso, referido a los monómeros empleados. Se pueden utilizar uno o varios fotoiniciadores.

25 Como fuentes de rayos para la realización de la fotopolimerización se pueden utilizar irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona de 1.500 a 5.000 Å, preferentemente 3.000 - 4.000 Å. Son ventajosas las lámparas de vapor de mercurio, de xenón y de tungsteno, los tubos luminosos, las lámparas de arco de carbono, pero también la luz solar, especialmente los tubos de luz fluorescente.

30 La realización del procedimiento de la presente invención se puede realizar tanto en forma discontinua como también en forma

continúa.

Por lo general se emulsionan primeramente las soluciones acuosas de los monómeros bajo la actuación de fuerzas de cizallamiento altas en la fase oleaginosa que, por lo general, contienen los emulsificantes de agua-aceite. Los fotoiniciadores empleados se pueden encontrar, según su solubilidad, tanto en la solución de monómeros acuosa-
5 como también en la fase oleaginosa.

La emulsión agua-aceite obtenida se irradia con luz, desarrollándose la polimerización de los monómeros casi cuantitativamente. La evacuación del calor de polimerización se puede realizar mediante -
10 refrigeración exterior o mediante evaporación de una parte de la fase-oleaginosa, por ejemplo, bajo reflujo.

La separación de la fuente de luz de la mezcla de reacción depende de la intensidad de la fuente de luz, de la duración de la irradiación, de la clase del iniciador y, en los procedimientos continuos, de la velocidad del líquido de reacción en el tubo reactor. Puede ascender a 1 cm - 100 cm. El espesor de capa de la emulsión agua-aceite a polimerizar asciende, según su permeabilidad a la luz, preferentemente a 0,5 - 20 cm. Preferentemente se sumerge la fuente de luz o bien las fuentes de luz en el medio de polimerización (emulsión agua
15 aceite).
20

La duración de la irradiación depende de la clase y concentración de los monómeros empleados, de la intensidad de la fuente de luz y de la densidad de la irradiación, del espesor de la capa a polimerizar, de la clase y cantidad de los fotoiniciadores empleados y -
25 puede durar desde algunos segundos hasta varias horas, preferentemente unos 10 minutos a 3 horas.

Las temperaturas de polimerización se pueden seleccionar entre un amplio margen. Ascenden preferentemente desde -10°C has-

ta unos 100°C. En una forma de ejecución preferente de la presente, -
invención se polimeriza a temperatura ambiente ($t \approx 20 - 25^\circ\text{C}$) sin la-
alimentación de calor.

5 La concentración de polímero en la emulsión agua-aceite -
puede oscilar entre un amplio límite. Generalmente asciende el conte-
nido en polímero en la emulsión agua-aceite obtenida a un 10 - 50% en
peso.

10 El polímero se puede obtener de la misma mediante preci-
pitación con acetona, metanol, etc. manteniéndose preferentemente en
forma de partículas de gel finísimamente repartidas en la emulsión -
agua-aceite estable, y se puede emplear como tal en la fabricación de
papel (agente de retención). Los productos obtenidos según la presente-
invención se pueden emplear también como agentes de floculación en -
la preparación de aguas residuales.

15 Los porcentajes en los ejemplos a continuación se refieren
al peso.

Ejemplo 1

Fase oleaginosa: 150.00 g de decalina
20 20.00 g de monoestearato de sorbitano
0.02 g de benzoinisopropiléter

Fase acuosa: 93.7 g de acrilamida
6.3 g de ácido metacrílico
109.2 g de agua

25 La fase acuosa se emulsiona mediante un mezclador inten-
sivo en la fase oleaginosa, formándose una emulsión agua-aceite estable.

Fuente de luz: lámpara de material luminoso Philips TL -
05/6 W.

Aparato de ensayo: En un tubo de vidrio vertical se encontraba, concéntricamente, la fuente de luz ultravioleta. Para mejor evacuación del calor de reacción se termostató el recipiente de reacción desde fuera mediante un envolvente de agua, desde dentro mediante refrigeración por agua de la fuente de luz ultravioleta. La temperatura de la mezcla de reacción ascendió al comienzo de la polimerización a 20°C.

Polimerización: Después de introducir la emulsión de monómeros en el aparato de ensayo se enjuagó durante unos 30 minutos con nitrógeno para eliminar los residuos de oxígeno y después se conectó la lámpara ultravioleta.

También durante la polimerización se mantuvo una corriente de nitrógeno moderada. La temperatura aumenta durante la polimerización hasta unos 40°C. Duración de la irradiación: 20 minutos.

El producto de reacción era un látex estable, libre de precipitaciones, con un contenido en polímeros de un 26,0 % y un diámetro de partículas medio de 0,2 μm . Una parte del látex se vertió en acetona y el polímero precipitado se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó en vacío a 60°C. La viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % del polímero, obtenido según este procedimiento, a 20°C, ascendió en la zona ácida (pH 3,4) a 290 cP, en la zona alcalina (pH 10,0) a 5.800 cP.

Por el contrario, la viscosidad según Brookfield de una solución acuosa hasta al 1 % del mismo polímero, con igual composición de monómero, cuya obtención se describe en la publicación alemana DOS 2 226 143 (ejemplo 1) alcanza según las indicaciones allí efectuadas (en zona alcalina) un valor de solo 150 cP.

Ejemplo 2

Fase oleaginosa: Como en el ejemplo 1

Fase acuosa: 93,4 g de acrilamida
6,6 g de ácido acrílico
110,2 g de agua

5 El ejemplo se realiza como en el ejemplo 1. Se obtiene un látex estable con un contenido en polímero de un 26,3 % en peso.

10 La viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % del polímero obtenido asciende a 20°C en la zona ácida (pH 3,1) a 350 cP, en la zona alcalina (pH 10,5) a 5.000 cP. Por el contrario, una solución acuosa hasta al 1 % del polímero, con igual composición de monómeros, según las indicaciones de la publicación alemana DOS-2 226 143 (ejemplo 2) alcanza en la zona alcalina una viscosidad de solo 225 cP.

Ejemplo 3

15 Fase oleaginosa: 180,00 g de decalina
20,00 g de monooleato de sorbitano
20,00 g de xileno
0,02 g de benzoinisopropiléter

Fase acuosa: 100,00 g de acrilamida
100,00 g de agua

20 Realización del ensayo como en el ejemplo 1.

Duración de la irradiación : 20 minutos.

Contenido en polímero de la emulsión agua-aceite resultante: 23,8 % en peso.

25 Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 %
210 cP.

La poliacrilamida, obtenida según el procedimiento de polimerización en emulsión inverso comparable, según la patente alemana 1 083 173 (ejemplo 1), tiene según los datos que allí figuran, por el contrario, en solución acuosa al 0,5 % solo una viscosidad según Brookfield de 24,6 cP.

Ejemplo 4

Fase oleaginosa: 100,00 g de clorobenceno
15,00 g de sorbitanmonopalmitato
100,00 g de decalina

Fase acuosa: 100,00 g de ácido acrílico
0,03 g de sal sódica del benzoinetiléter del ácido-
 α -propiónico.
50,00 g de agua.

Realización del ensayo como en el ejemplo 1.

El pH de la fase acuosa se ajustó a 5 con solución acuosa concentrada de amoníaco.

Fuente de luz: Mechero de baja presión de mercurio original Hanau TNN 15/32.

Duración de la irradiación: 2 horas.

Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5%:
con un pH de 6,5 15.500 cP.
con un pH de 9,0 21.500 cP.

Ejemplo 5

Fase oleaginosa: 50,00 g de xileno
50,00 g de decalina
10,00 g de sorbitanmonooleato

0,02 g de benzoinisopropiléter.

Fase acuosa: 70,00 g de acrilamida
30,00 g de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato
25,00 g de agua

5 Realización del ensayo como en el ejemplo 1, el pH de la fase acuosa se ajustó a 6 con ácido clorhídrico al 36 %.

Fuente de luz: tubo del material fluorescente Philips TL - 05/6 W.

Duración de la irradiación: 30 minutos.

10 Contenido en polímero de la emulsión agua-aceite: 40,5 % en peso.

La viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % con un pH de 4,0 ascendió a 3,880 cP.

Ejemplo 6

15 Fase oleonosa: 50,00 g de tetralina
50,00 g de decalina
10,00 g de sorbitanmonoestearato

Fase acuosa: 73,50 g de ácido acrílico
30,20 g de ácido maleico
20 0,05 g de sal sódica del étiléter del ácido α -propiónico.
80,00 g de solución acuosa concentrada de amoníaco (al 26 %)

El pH de la fase acuosa se ajustó a 5 mediante ulterior adición de solución acuosa concentrada de amoníaco.

25 La ulterior realización del ensayo se efectuó como en el -

ejemplo 1.

Fuente de luz: lámpara de alta presión de mercurio.

Duración de la irradiación: 60 minutos.

Contenido de polímero en el látex: 35 % en peso.

5 La viscosidad según Brookfield en una solución acuosa al 0,5 % con un pH de 6 ascendió a 490 cP.

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 se refiere a una Solicitud de Patente --
15 presentada en República Federal Alemana, con fecha 27 de octubre de 1973, Nº P 23 54 006.9; 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 -
Invencción por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de emulsiones de agua-aceite estables de polímeros hidrosolubles; caracterizándose por lo siguiente:

20 1. - Procedimiento para la obtención de emulsiones de agua-aceite estables de polímeros hidrosolubles, mediante polimerización de como mínimo un monómero α , β -monoolefínicamente insaturado, hidrosoluble, en una emulsión de agua-en-aceite, caracterizado porque la -
polimerización de uno o de varios monómeros de los grupos:

25 a) ácidos carboxílicos α β -monoolefínicamente insaturados, con 3 a 6 -
átomos de carbono.

- b) aminoalquilésteres primarios, secundarios o terciarios del ácido (met)acrílico con 2 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo
- c) metacrilamida, acrilamida y
- 5 d) dialquilamino-alquil(met)acrilamidas con 1 - 2 átomos de carbono en el grupo alquilamina y 1 - 4 átomos de carbono en el segundo grupo alquilo, o sus mezclas, se inicia en la emulsión agua-aceite con ayuda de como mínimo un fotoiniciador soluble en la fase acuosa u oleoginosa y luz ultravioleta.

10 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean

- I. 60 - 90 % en peso de (met)acrilamida o sus mezclas
- II. 40 - 10 % en peso de dimetilaminometil(met)acrilato, dietilaminoetil(met)acrilato, dimetilamino-n-propil(met)acrilato o dietilamino-n-propil(met)acrilato o sus mezclas.

15 3. - Procedimiento para la obtención de emulsiones de agua-aceite estables de polímeros hidrosolubles tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 ENE. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Firmado: L. Gaeta Fernández

