

Int. Cl. C08F // 009B



431401

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

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen  
te en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE  
COPOLIMEROS"

-----

Memoria descriptiva

Como componente importante de los modernos agentes  
para la conservación de suelos pueden citarse las llamadas  
dispersiones de autobrillo a base de copolímeros, es decir,  
dispersiones acuosas de polímeros a base de estírol y acrilato,  
5        tos, que se desecan sobre el suelo formando una película muy  
brillante.



Un grupo especial de tales dispersiones de autobri  
llo a base de copolímeros viene representado por las dispersio  
nes de autobrillo claras como el agua (compárense, por ejem-  
plo, las solicitudes de patentes alemanas publicadas n<sup>as</sup>.  
1.811.012, 1.811.247 y 1.936.830). Contienen polimerizados en  
emulsión de mezclas de ésteres de los ácidos acrílico y meta-  
crílico y de los ácidos libres, debiendo procederse a la poli-  
merización en presencia de los llamados "reguladores". Tales  
dispersiones acuosas se hacen transparentes y claras como el  
agua en estado diluido, mediante la adición de amoniaco. La  
presencia de reguladores durante la polimerización, es nece-  
saria para obtener polímeros con peso molecular reducido,  
puesto que únicamente entonces la dispersión aclarada posee  
asimismo la baja viscosidad deseada. Dispersiones obtenidas  
sin reguladores se espesan a manera de gelatina al ser acla-  
radas, por lo que resultan inservibles para el fin indicado.

Reguladores conocidos que, por lo demás, se incor-  
poran en parte a los polímeros, son, por ejemplo y de manera  
preferente, compuestos polihalogenados y mercaptanos. Entre  
los polihalogenuros, únicamente los que contienen al menos  
un átomo de bromo en la molécula, por ejemplo, el bromotri-  
clorometano, poseen una reactividad suficiente.

Ahora bien, en el empleo tanto del uno como también  
del otro tipo de reguladores, hay que conformarse con incon-  
venientes considerables. Así, por ejemplo, las dispersiones



de copolímeros obtenidas con ayuda de reguladores con contenido de bromo no son de color estable -presumiblemente debido a átomos de bromo incorporados- o sea, que se decoloran al estar sometidas durante algún tiempo a la luz, pasando progresivamente al pardo amarillento. Si se emplean mercaptanos como reguladores, se obtienen dispersiones que además del desagradable olor propio, apenas eliminable, presentan también un tinte amarillento.

El presente invento se propuso entonces obtener dispersiones de copolímeros a base de acrilatos, que pudieran ser ajustadas en forma clara como el agua, y que no poseyeran dichas propiedades indeseables, sino que fueran inodoras y permanecieran incoloras y claras, incluso después de un almacenaje prolongado.

Este problema se resuelve conforme al invento, por el hecho de que en la obtención de dispersiones claras como el agua se aplica un procedimiento de polimerización en sí conocido, empleando compuestos mercapto como reguladores, y practicando después de finalizada la polimerización un tratamiento ulterior con peróxido de hidrógeno de la dispersión obtenida.

El invento se refiere por consiguiente a un procedimiento para la obtención de dispersiones de copolímeros a base de acrilatos, que son ajustables en forma clara como el agua, inodoras, incoloras y de colorido estable, para lo cual se polimerizan mezclas a base de acrilatos, metacrilatos, ácidos no



60 saturados y, eventualmente, cantidades pequeñas de estírol, en presencia de compuestos mercapto que sirven como reguladores, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que en la dispersión de copolímeros resultante una vez finalizada la polimerización, y a una temperatura comprendida en la gama de entre aproximadamente 60 y 95° C, se incorporan 0,1 hasta 5,0 % de peróxido de hidrógeno (con relación a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 100% y al peso de la cantidad empleada de monómeros).

65 Mediante la medida conforme al invento, no solo los vestigios de mercaptanos remanentes en la dispersión son transformados íntegramente en productos de oxidación de olor neutro, sino que además se blanquean impurezas de color intenso. Asimismo los átomos de tioéter-azufre contenidos en el polímero y procedentes de las moléculas incorporadas de los reguladores, se oxidan pasando a la etapa sulfónica, no perceptible por el olfato. Sorprendentemente también el olor a monómeros residuales disminuye muy considerablemente. Finalmente se mejora en muchos casos ostensiblemente la transparencia de las dispersiones aclaradas con amoníaco, gracias al tratamiento conforme al invento con peróxido de hidrógeno, fenómeno que puede ser explicado por la oxidación de los sulfuros, disulfuros hidrófobos producidos por los mercaptanos en reacciones secundarias, o bien también del azufre precipitado en forma coloidal, transformándose en sulfóxidos y sulfonas hidrófilos y en ácidos sulfónicos.

70

75

80



85 Por dispersiones de copolímeros a base de acrilatos, se entienden dispersiones de plásticos, cuyo cuerpo polímero está compuesto preferentemente por acrilatos, metacrilatos y ácidos sin saturar y, eventualmente, cantidades pequeñas de estírol, y que pueden ser obtenidos por polimerización en emulsi  
90 sión de los monómeros citados, en presencia de compuestos mercapto que sirvan como reguladores, así como de emulgentes y de iniciadores que proporcionen radicales libres, todo ello de la manera en sí conocida, por ejemplo, según las indicaciones de la solicitud de patente alemana publicada nº 1.811.247.

95 Compuestos mercapto en el sentido del invento, son preferentemente mercaptanos alifáticos con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, etil, butil, octil, y dodecilmercaptano, y asimismo mercaptanos con otros grupos funcionales, tales como mercaptoetanol, ácido mercaptoacético y sus ésteres con ácidos  
100 carboxílicos alifáticos inferiores y respectivamente alcoholes, así como ácidos tiocarboxílicos con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, el ácido tioacético. Se agregan en cantidades de 0,1 hasta 5,0 % en peso (con relación a la cantidad de monómeros empleada) a la mezcla de monómeros.

105 El tratamiento posterior conforme al invento de las dispersiones acuosas de copolímeros obtenidas después de la polimerización, con peróxido de hidrógeno, se practica a temperaturas de aproximadamente 60 hasta 95º C. Preferentemente se emplea el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% corriente en el comercio, si bien se pueden emplear también soluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más diluídas o



más concentradas. La cantidad necesaria oscila entre 0,1 y 5,0 % en peso de  $H_2O_2$  (al 100 %), con relación a la mezcla de monómeros empleada.

Es esencial que el tratamiento posterior sea llevado a cabo a las temperaturas elevadas citadas. Si se agrega el peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, se comprueba desde luego asimismo un cierto aclarado del color, pero estos efectos no se producen hasta después de transcurridos algunos días, y tan solo en medida debilitada. Para conseguir resultados medianamente satisfactorios, hay que agregar más peróxido de hidrógeno que el propuesto de acuerdo con el invento, lo que sin embargo adolece del inconveniente de que del exceso de  $H_2O_2$  se desdobra poco a poco oxígeno, con lo que en los embalajes utilizados para la conservación de las dispersiones se puede producir una sobrepresión considerable y, por consiguiente, peligrosa en determinadas circunstancias.

El procedimiento conforme al invento se pone en práctica de modo que la dispersión de copolímeros obtenida -con preferencia directamente después de finalizada la polimerización- se mezcla todavía en caliente con el peróxido de hidrógeno, y se agita durante 15 a 30 minutos, dejándose enfriar seguidamente hasta temperatura ambiente.

Las dispersiones acuosas de copolímeros, incoloras e inodoras, obtenibles conforme al invento y que por lo gene-



135      ral se preparan con un contenido de sólidos de aproximadamen  
te 40%, incorporándose al cuerpo polímero grupos sulfóxidos y  
sulfónicos, son apropiadas en especial para su utilización en  
140      calidad de componente filmógeno en emulsiones de autobrillo  
para la conservación de suelos, donde hallan aplicación pre-  
ferentemente en forma de dispersión al 15 %, aclarada con am-  
niaco. Pueden ser utilizadas asimismo en agentes de limpieza  
140      transparentes para el suelo, con acción conservadora, y en  
conservantes del calzado.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar el  
invento con más detalle:

Ejemplo 1

145      En una olla de Witt de 2 l de capacidad, dotada de  
agitador de paletas planas y de termómetro interior, se vier-  
ten 12,5 g de la sal trietanolamínica del semiéster del ácido  
octadecanol-sulfúrico en 700 g de agua desalinizada, a conti-  
nuación de lo cual se caldea la solución a 80° C. Una vez al-  
150      canzada esta temperatura se agregan 1,5 g de persulfato amóni-  
co disueltos en 30 g de agua. Se agregan entonces a gotas, en  
el transcurso de dos horas y a 80° C, 500 g de una mezcla con-  
sistente en

- 155      290 g (= 58 %) de metilmetacrilato  
75 g (= 15 %) de butilacrilato  
75 g (= 15 %) de etilacrilato  
60 g (= 12 %) de ácido metacrílico  
500 g (=100 %)                    así como  
2,5 g (=0,5 %) de mercaptoetanol.



160 Después de terminada la dosificación de los monómeros se agregan 0,15 g de persulfato amónico disueltos en 20 g de agua, y se sigue agitando la dispersión todavía durante dos horas a 80<sup>o</sup> C. Después se toma una muestra de aproximadamente 100 g, con fines de comparación. A la carga restante se agregan a  
165 gotas 5 g de peróxido de hidrógeno al 30 %, y la dispersión se agita entonces todavía durante 15 minutos a 80<sup>o</sup> C.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se obtiene una dispersión de polímeros blanca pura y casi inodora, con un contenido de sólidos de 40,6 % en peso. La muestra de  
170 comparación está por el contrario teñida de amarillo y huele marcadamente a mercaptano.

En cada caso 37,5 g del producto final y de la muestra de comparación se vierten y remueven en 60 g de agua caliente y 2,5 g de una solución concentrada de amoníaco, produciéndose una dispersión transparente de polímeros, con un contenido  
175 de sólidos de aproximadamente 15 % en peso. Mientras la muestra de comparación proporciona una dispersión amarillenta, ligeramente turbia, el producto tratado conforme al invento es absolutamente claro como el agua y está exento de toda decoloración. Tanto la dispersión de polímeros al 40 %, como también  
180 la dispersión al 15 % aclarada, no tienen tendencia alguna a decolorarse durante el almacenaje.

#### Ejemplos 2 a 6

De manera totalmente análoga al ejemplo 1, se prepara



185 ran dispersiones en presencia de en cada caso 2,5 g de los  
siguientes compuestos mercapto: n-butilmercaptano, i-butilmer-  
captano, octilmercaptano y ácido tioacético. En el ejemplo 6  
se agregan 5,0 g de dodecilmercaptano. Los resultados se co-  
rresponden en todos los casos con los del ejemplo 1, es decir,  
190 que se consiguen mejoras notables en cuanto a olor y propieda  
des de color de las dispersiones.

Ejemplo 7

En este ejemplo se trata de comprobar la formación  
de sulfóxidos y respectivamente sulfonas incorporados al cuer-  
po polímero al procederse de acuerdo con el invento. Como sus-  
195 tancia modelo se elige látex de poliestirol, puesto que, en  
contraposición a los poliacrilatos, el poliestirol no tiene  
absorción propia en la zona de la absorción  $S=0$ .

250 g de estírol se mezclan con 5 g (2 % en peso) de  
200 n-butilmercaptano y, a 80° C, se agregan a gotas en el trans-  
curso de 2 horas, agitando, a una solución de 1,25 g (0,5 %)  
de la sal trietanolamínica del semiéster del ácido octadeca-  
noil-sulfúrico y 2,5 g (1,0 %) de persulfato amónico en 974 g  
de agua, manteniéndose a esta temperatura durante otras 2 ho-  
205 ras. Después de agregarse 12,5 g (1,5 %) de peróxido de hidró-  
geno al 30 %, se sigue agitando la mezcla todavía durante 15  
minutos, a 80° C. Después de enfriar a temperatura ambiente,  
se deja secar el látex de polímero obtenido. El espectro IR del  
cuerpo polímero presenta bandas de absorción en la zona de las  
210 oscilaciones de los sulfóxidos y sulfonas.



215

Esta Patente de Invención se corresponde a la dep<sup>o</sup> sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 23.54.681.8 y tiene prioridad de fecha 2 de noviembre de 1973, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 49 del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

220

1). Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de copolímeros a base de acrilatos, que son ajustables en forma clara como el agua, inodoras, incoloras y de color estable, para lo cual se polimerizan mezclas a base de acrilatos, metacrilatos, ácidos no saturados y, eventualmente, cantidades pequeñas de estírol, en presencia de compuestos mercapto que sirven como reguladores, caracterizado porque en la dispersión de copolímeros resultante una vez finalizada la polimerización, y a una temperatura comprendida en la gama de entre aproximadamente 60 y 95° C, se incorporan 0,1 hasta 5,0 % de peróxido de hidrógeno, con relación a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 100 % y al peso de la cantidad empleada de monómeros.

225

230

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el cuerpo sólido del copolímero contiene grupos sulfóxidos y sulfonas.

235

3). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE COPOLIMEROS".



Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Octubre de 1974