

437264

P.- 60.173

VI-Pat.Abt.
Dr.St./Ste.-1201
(Wa 7407)

Int. Cl. ² C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

- 9 DTC. 1976

CONCEDIDA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad alemana

con domicilio en Prinzregentenstrasse 22, 8 München 22,
Repubblica Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS
RETICULABLES EN MEDIO ACIDO Y ALCALINO".

Para muchos sectores de utilización es necesaria una reticulación de polímeros, para lograr una elevación de la estabilidad frente a disolventes, de la resistencia al agua y de la resistencia mecánica, y para disminuir la termoplasticidad.

5

En la bibliografía se ha descrito repetidas veces la posibilidad de reticulación de polímeros por la incorporación de comonomeros funcionales con grupos carboxilo, hidroxilo, amino, epoxi, o N-metilol reactivos, así como con grupos N-metilol, en los que el átomo de H del grupo hidroxilo está reemplazado por otros grupos atómicos. La mayoría de las veces tales polímeros son reticulables sólo por adición posterior de compuestos plurifuncionales y en un intervalo de pH estrecho. En la mayoría de los casos es necesario para ello un intervalo de pH ácido. En la DAS 1 249 524 se describen copolímeros de aciloxialcoholaminotriazinas, que se reticulan en un intervalo de pH alcalino.

10

15

Es misión de la invención encontrar copolímeros a base de ésteres vinílicos y de ésteres acrílicos, que puedan ser reticulados con ácidos, con álcalis y por vía térmica.

20

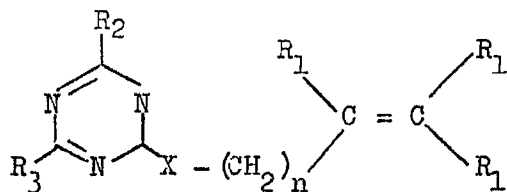
Objeto de la invención son copolímeros que constan de

25

a) 75 - 99 % en peso, de preferencia 90 - 99 % en peso, de

ésteres vinílicos y/o de ésteres acrílicos y/o de ésteres metacrílicos, así como de otros monómeros monoolefínicamente o diolefinicamente insaturados, que reemplazan hasta en 50 % en peso a los ésteres vinílicos y/o a los ésteres acrílicos y/o a los ésteres metacrílicos, con excepción de los monómeros citados bajo b) y c).

b) 0,2 - 15 % en peso, de preferencia 0,5 - 5 % en peso, de derivados de halogenotriazina, olifínicamente insaturados, de la fórmula



en la que R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, representando preferentemente sólo un R_1 un grupo metilo, R_2 es un átomo de cloro o de bromo, de preferencia un átomo de cloro, R_3 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcohilo o un átomo de cloro o de bromo, de preferencia un grupo hidroxilo o un átomo de cloro, X es un grupo NH, un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, de preferencia un grupo NH, y n es un número entero de 0 a 3, de preferencia de 1 a 2, y

c) 0,2 - 10 % en peso, de preferencia 0,5 - 8 % en peso, de un monómero monoolefínicamente insaturado copolimeri

zable, con grupos N-metilol libres o bloqueados.

Sorprendentemente es posible reticular los copolímeros preparados según la invención tanto con ácidos como con álcalis, o también por vía térmica.

- 5 Como ésteres vinílicos entran en consideración de preferencia ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta y/o ramificada, con 1 - 18 átomos de carbono, de preferencia con 2 - 4 átomos de carbono, eventualmente en mezcla con ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de
- 10 cadena larga, de preferencia con 8 - 18 átomos de carbono. Ejemplos de tales ésteres vinílicos son formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, éster vinílico de ácido 2-etilhexanoico, éster vinílico de ácido isononanoico, laurato de
- 15 vinilo y ésteres vinílicos de los ácidos versáticos. También pueden ser utilizadas mezclas de ésteres vinílicos. Como ésteres acrílicos o como ésteres metacrílicos entran en consideración los de alcoholes primarios y secundarios, la mayor parte de las veces con 1 - 18 átomos de carbono,
- 20 de preferencia con 1 - 8 átomos de carbono, por ejemplo, los alcoholes metílico, etílico, propílico, butílico y mezclas de alcoholes de cadena corta, alcohol 2-etilhexílico y ciclohexílico, alcohol laurílico y mezclas de alcoholes con como máximo una proporción de 35 % en moles de alcoholes
- 25 de cadena larga, así como mezclas de ésteres acrílicos

con ésteres metacrílicos, y mezclas de ésteres vinílicos con ésteres acrílicos y/o ésteres metacrílicos.

Como monómero copolimerizable, monocolefínicamente o diolefínicamente insaturado, pueden ser utilizados, por ejemplo, olefinas, tales como por ejemplo etileno, propileno o butileno; halogenuros de vinilo y halogenuros de vinilideno, tales como por ejemplo fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno; derivados vinyl-aromáticos, tales como por ejemplo, estireno, metilestireno, viniltolueno y vinilpiridina; vinilpirrolidona; ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados, con una cadena carbonada con entre 4 y 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácido crotonico y ácido isocrotonico, y por ejemplo sus ésteres con los alcoholes metílico, etílico, propílico y butílico, y con mezclas de alcoholes de cadena corta, así como los ésteres 2-etilhexílico, ciclohexílico y laurílico, o sus mezclas, y mezclas con ésteres de cadena corta con una proporción de como máximo 35 % en moles de los ésteres de cadena larga; ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados con un número de átomos de carbono entre 4 y 10, tales como por ejemplo, los ácidos maleico, fumarico e itacónico, y sus monoésteres y diésteres con los mismos alcoholes con 1 - 18 átomos de carbono; diolefinas conjugadas, tales como por ejemplo butadieno, isopreno y 2,3-dimetilbutadieno, así como nitrilo acrílico, en cantidades de

como máximo 50 % en moles, de preferencia 30 % en moles, referido a los ésteres vinílicos y/o a los ésteres acrílicos y/o a los ésteres metacrílicos.

5 Ejemplos de los derivados de halogenotriazina, olefínicamente insaturados, según la invención, son

- 2 - alilamino - 4,6 - dicloro - s - triazina
- 2 - alilamino - 4 - cloro - 6 - hidroxí - s - triazina
- 2 - alilamino - 4 - cloro - 6 - etil (ó propil) - s - triazina
- 2 - aliloxi - 4,6 - dicloro - s - triazina
- 10 2 - n - buteniloxi - 4,6 - dicloro - s - triazina
- 2i - penteniloxi - 4,6 - dicloro - s - triazina
- 2 - aliltio - 4,6 - dicloro - s - triazina.

15 Los derivados de triazina se preparan, por ejemplo, como en Recueil 78, (1959), pág. 967 y siguientes, o en Makromolekulare Chemie 81, (1965), pág. 129 - 136.

20 Ejemplos de monómeros monoolefínicamente insaturados, copolimerizables, con grupos N-metilol libres o bloqueados, son N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida o N-metilolalilcarbamato, con grupos N-metilol libres, y ejemplos de los que tienen grupos N-metilol bloqueados, que en las reacciones de reticulación dejan libres grupos N-metilol, son N-metilolalcohil-ésteres, bases de Mannich y N-metilol-ésteres de N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida o N-metilolalilcarbamato.

25

Además, con frecuencia es conveniente incorporar en la polimerización conjuntamente comonómeros funcionales, tales como por ejemplo ácidos carboxílicos α,β -insaturados y sus amidas, por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, maleico o fumárico y por ejemplo acrilamida o metacrilamida, o por ejemplo monómeros que contienen grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos halógeno, tales como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, acrilato o metacrilato de glicidilo, o acrilatos de 3-cloro-2-hidroxipropilo, o de 1,2-oxipropilo; compuestos olefínicos derivados de ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo vinilsulfonato de sodio; monoésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -insaturados con aminoalcoholes, tales como por ejemplo acrilato de dimetilaminoetanol, en cantidades entre 0,5 y 10 % en peso, de preferencia 1 - 5 % en peso, además de los monómeros utilizados.

Además, puede ser ventajoso utilizar conjuntamente agentes reticulantes de modo adicional, tales como por ejemplo cianurato de trialilo o fosfato de dialilo, en cantidades de 0,05 - 0,5 % en peso.

La preparación de los copolímeros según la inven

ción se realiza con adición de agentes iniciadores de poli-
merización y eventualmente de agentes auxiliares de disper-
sión según los procedimientos conocidos de polimerización,
en sustancia, en solución, por precipitación, en suspensión
5 o preferentemente según la polimerización en emulsión.

Agentes iniciadores de polimerización adecuados
son, por ejemplo, compuestos peroxídicos orgánicos e inor-
gánicos, tales como por ejemplo peróxidos de acilo, por
ejemplo, peróxido de benzoílo y peróxido de acetilo, peró-
10 xidos de cetonas, por ejemplo, peróxido de metiletilcetona,
perésteres, por ejemplo, perpivalato de butilo terciario,
hidroperóxidos de alcoholo, por ejemplo hidroperóxido de
butilo terciario, hidroperóxido de cumol, peróxidos inor-
gánicos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peroxidisul-
15 fato de sodio, de potasio o de amonio, así como azobisiso-
butironitrilo, en cantidades entre 0,01 y 5 % en peso, de
preferencia de 0,1 - 3 % en peso, de los monómeros tota-
les.

Los iniciadores pueden ser también utilizados con
20 juntamente con agentes reductores de modo conocido como ca-
talizadores redox. Agentes reductores adecuados son, por
ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, formaldehi-
dosulfoxilato de sodio, hidrazina, trietanolamina, ácidos
sulfínicos e hidrógeno en combinación con un sol de metal
25 noble, de preferencia con sol de paladio, y sales de me-

tales pesados, tales como, por ejemplo, sulfatos de hierro, de cobre o de cobalto. Los agentes reductores se utilizan en la cantidad habitual de 0,01 - 5 % en peso, de preferencia de 0,1 - 3 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros.

Para la regulación del peso molecular pueden ser utilizados conjuntamente en la polimerización agentes reguladores conocidos, por ejemplo aldehidos, compuestos orgánicos halogenados, mercaptanos o compuestos nitrados.

La temperatura de polimerización puede variar entre 0°C y 100°C, de preferencia se polimeriza entre 40 y 80°C.

La polimerización se lleva a cabo por lo general bajo presión generada por los propios monómeros (autógena), en el caso de monómeros gaseosos se pueden utilizar presiones de hasta 100 atmósferas manométricas, de preferencia de hasta 40 atmósferas manométricas.

Para la polimerización en solución son adecuados disolventes en los que son solubles los monómeros, tales como por ejemplo, benceno; hidrocarburos clorados, por ejemplo cloroformo; cetonas, por ejemplo acetona; acetato de etilo, tetrahidrofurano o dioxano.

La polimerización por precipitación se puede llevar a cabo con disolventes, tales como, por ejemplo, con metanol.

La polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en agua o en hidrocarburos alifáticos como medio de suspensión, eventualmente con adición de estabilizadores de la suspensión y de sustancias tampón.

5 El modo preferido de preparación de los copolímeros según la invención es la polimerización en emulsión en presencia de emulsionantes y/o de coloides protectores, así como de agentes formadores de radicales y de otras sustancias auxiliares de polimerización. De este modo se pueden preparar dispersiones estables con hasta 65 % en peso de contenido de sustancias sólidas.

10 Como coloides protectores son adecuados preferentemente poli(acetatos de vinilo) total o parcialmente saponificados, con 20 - 60 % en moles de contenido de acetato, de preferencia con 35 - 45 % en moles de contenido de acetato, derivados de celulosa solubles en agua, por ejemplo carboximetilcelulosa, carboxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, poli(vinilpirrolidona), poli(ácidos acrílicos) y poliacrilamida, así como copolímeros de poli(ácido acrílico) y poliacrilamida solubles en agua, en cantidades entre 0,3 y 3 % en peso, además de los monómeros utilizados.

20 Como emulsionantes pueden ser utilizados tanto los aniónicos como también los no ionógenos, y mezclas de ellos.

25

Ejemplos de emulsionantes aniónicos que entran en consideración, aisladamente o en mezclas, en cantidades de 0,05 - 3 % en peso de modo adicional a los monómeros utilizados, son por ejemplo, alcohilsulfonatos, alcohilaril sulfonatos, alcohilsulfatos, sulfatos de hidroxialcanoles, alcohildisulfonatos y alcohilarildisulfonatos, ácidos grasos sulfonados, sulfatos y fosfatos de alcohol- y de alcohilaril-polietoxialcanoles, así como ésteres de ácido sulfú succínico. Emulsionantes no ionógenos adecuados son, por ejemplo, productos de reacción por adición de 5 - 50 moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con alcoholes alcohílicos de cadena recta o ramificada con 6 - 22 átomos de carbono, con alcohilfenoles, ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, así como polímeros por bloques de óxido de etileno y/o de óxido de propileno. Pueden ser utilizados, aisladamente o en mezclas, en cantidades de 0,3 - 6 % en peso, de preferencia de 1 - 3 % en peso, referido a la cantidad de dispersión.

Como agentes formadores de radicales son adecuados, en el caso de la polimerización en emulsión, peróxidos especialmente solubles en agua, tales como por ejemplo peroxidisulfato, peróxido de hidrógeno, peróxido de butilo terciario, eventualmente junto con los agentes reductores ya mencionados en las cantidades ya descritas.

La preparación se puede realizar disponiendo pre

viamente el monómero de triazina según la invención, conjuntamente con los demás comonómeros y con el derivado de N-metilol, en la solución acuosa de emulsionante y polimerizando, o también añadiendo dosificadamente o de modo continuo los monómeros, el derivado de N-metilol o sólo el derivado de triazina, total o parcialmente, a la mezcla de reacción durante la polimerización.

Sorprendentemente, los polímeros según la invención pueden ser preparados sin reticular, y por ello son solubles en numerosos disolventes, tales como por ejemplo hidrocarburos clorados, dioxano, tetrahidrofurano, tolueno, acetato de etilo, o acetato de butilo.

La reticulación de los polímeros puede ser obtenida tanto por un atemperamiento breve a 100 - 150°C, de preferencia a 130 - 150°C, como también por adición de catalizadores ácidos a valores de pH inferiores a 3, o de catalizadores básicos a valores de pH superiores a 9, o por combinación del atemperamiento con la catálisis ácida o básica.

Como catalizadores ácidos son adecuados ácidos minerales y ácidos orgánicos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico diluïdos, los ácidos fórmico, acético, oxálico, tartárico, ácido p-toluenosulfónico, o sales que se hidrolizan con reacción ácida en solución acuosa, tales como por ejemplo, cloruro de aluminio, cloru

ro amónico o nitrato de zinc.

5 Como catalizadores básicos son adecuados, por ejemplo, amoníaco, lejía de sosa, hidróxido de calcio, aminas primarias, secundarias y terciarias, diaminas y aminas polifuncionales, tales como por ejemplo, trietanolamina, trietilamina, dietilentriamina y hexametilendiamina.

10 Los copolímeros preparados según el nuevo procedimiento pueden ser utilizados en forma de soluciones, y de preferencia en forma de dispersiones acuosas, para diferentes utilidades como agentes aglutinantes y como agentes de recubrimiento, con mejor estabilidad frente al agua y a los disolventes, con elevada resistencia mecánica y con reducida pegajosidad superficial. Son adecuados de preferencia como agentes aglutinantes para pinturas, pegamentos
15 o adhesivos, velos, masillas de obturación de juntas, masas para el recubrimiento de papel y tintas de imprenta. Son bien compatibles con las sustancias auxiliares habituales, tales como pigmentos, materiales de carga o plastificantes. Conjuntamente con sustancias que fraguan hidráulicamente,
20 tales como cemento, yeso y cal, pueden ser utilizados para la modificación de las propiedades mecánicas y de la resistencia de adherencia.

Ejemplo 1

25 Preparación de 2-alilamino-4,6-dicloro-s-triazina.

18,5 partes en peso de cloruro de cianurilo se disuelven en 100 partes de acetona y se añaden, con agitación, a una mezcla de 300 partes de agua y 400 partes de hielo machacado. La suspensión así obtenida se mezcla en un intervalo de 30 minutos con 5,7 partes en peso de alilamina y a continuación con una solución acuosa de 5,3 partes en peso de carbonato de sodio. El producto de reacción cristalino, blanco se filtra con succión, se lava varias veces con hielo/agua y se seca sobre pentóxido de fósforo.

10 Copolimerización.

En un matraz de fondo redondo de 2 litros, con refrigerante de reflujo, agitador, posibilidad de adición dosificada, y conducción de entrada para nitrógeno, así como con una envoltura calentable y refrigerable, se disponen previamente 400 ml de agua, 31 g de nonilfenol, que está eterificado con 20 moles de óxido de etileno, 1 g de un alcoholarilsulfonato de sodio, 3 g de vinilsulfonato de sodio y 0,4 g de peroxidisulfato de potasio. Después de un barrido con nitrógeno, se añaden a la carga previa 107 g de la solución de monómeros, que consta de 530 g de acetato de vinilo y 6 g de alilaminodiclorotriazina, y el medio de reacción se calienta a 65°C. La polimerización se inicia por adición de 10 ml de una solución de 1 g de formaldehidosulfoxilato de sodio en 40 ml de agua y el resto de la solución se añade dosificadamente en un intervalo de

3 horas. Después de la iniciación de la polimerización, se añaden a la mezcla de reacción la solución restante de acetato de vinilo, una solución de 5 g de ácido acrílico, 5 g de acrilamida y 30 g de N-metilolacrilamida, así como una solución de 2,0g de peroxidisulfato de potasio y 1 ml de amoníaco concentrado en 60 ml de agua, en un intervalo de 2 horas. Al término de todas las adiciones dosificadas se continúa la polimerización durante 30 minutos más a 65°C y después se enfría. Se obtiene una dispersión estable y exenta de coágulos (con tamaño medio de partículas), que se ajustó con agua a un contenido de sustancias sólidas de 50 %, y que tenía luego una viscosidad de 600 cps (medida con el reómetro de Epprecht, grado III). El valor del pH de la dispersión era de 4,5. La dispersión se ajustó, por una parte, a pH 2 con HCl 5N, y por otra a pH 10 con NaOH 5N. Tanto de la dispersión original como también de las muestras ajustadas a reacción ácida o alcalina se colaron películas de 0,2 mm de espesor, y se determinaron el grado de reticulación y el índice de hinchamiento de las películas no atemperadas, así como de las atemperadas durante 2 minutos a 150°C, del modo descrito a continuación.

a) Grado de reticulación

Aproximadamente 500 mg (G_1) de la película de la dispersión

5 secada al aire se hierven a reflujo durante 6 horas en un
matraz Erlenmeyer de boca esmerilada de 300 ml, con refri-
gerante de reflujo, en 50 ml de acetato de etilo. Después
de evaporación del disolvente y de secado a 110°C hasta la
constancia de peso se calcula el residuo contenido en 20
ml de la solución transparente (G_2). El grado de reticula-
ción GR se calcula del modo siguiente:

$$10 \quad GR = 100 - \frac{250 \cdot G_2}{G_1} \%$$

b) Indice de hinchamiento

15 En un matraz Erlenmeyer de 300 ml, con tapón esmerilado,
se pipetea 50 ml de acetato de etilo. Una tira de 15 mm
de anchura y 30 mm de longitud de la película de la dis-
persión secada al aire, con un peso de aproximadamente
100 - 200 mg (G), se almacena en el disolvente durante 24
horas, con agitación ocasional. Después de este almacena-
20 miento, la película hinchada se seca superficialmente con
papel pergamino y enseguida se lleva a un pesasustancias
de vidrio tarado (W_1) con tapadera esmerilada, que es pesa-
do de nuevo (W_2).

25 20 ml de la solución se llevan a un vaso de pre-
cipitados exactamente pesado con piedrecillas de ebullición

(B₁), el cual es pesado de nuevo después de evaporación del disolvente y de secado del residuo a 110°C hasta constancia de peso (B₂). El índice de hinchamiento se calcula por la fórmula siguiente:

5

$$H = \frac{W_2 - W_1}{G - (B_2 - B_1) \cdot 2,5}$$

película no atemperada

10

pH	2	4,5	10
GR (%)	77	0	75
H	2,9	-	3,5

15

película atemperada

20

pH	2	4,5	10
GR (%)	92	90	87
H	2,0	2,6	2,5

25

Ejemplo 2

En el sistema de aparatos descrito en el Ejemplo 1 se disponen previamente 345 ml de agua, 24 g de un poli(alcohol
5 vinílico) parcialmente saponificado, con un grado de hidrólisis de 90 %, y 2 g de un nonilfenol eterificado con 23 moles de óxido de etileno. Después de un barrido con nitrógeno, se añaden a la carga previa 115 g de la solución de monómero, que consta de 455 g de acetato de vinilo, 6 g de
10 2-aliloxi-4,6-dicloro-s-triazina, que había sido preparada de modo conocido según Makromolekuläre Chemie 81, (1965), pág. 129-136, y 2 g de hidroperóxido de butilo terciario, y la mezcla de reacción se calienta a 65°C. La polimerización se inicia por adición de 15 ml de una solución de 1
15 g de formaldehidosulfoxilato de sodio y 1 g de bicarbonato de sodio en 60 ml de agua, y el resto de la solución se añade dosificadamente en un intervalo de 3 horas. Después de iniciarse la polimerización, a la mezcla de reacción se le añaden en el curso de 2 horas el resto de la solución de
20 acetato de vinilo y una solución de 30 g de N-metilolacrilámina en 130 ml de agua. Al término de todas las adiciones dosificadas se continúa la polimerización durante 1 hora más a 70°C y después se enfría. Se obtiene una dispersión estable, de partículas gruesas y exenta de coágulos, que
25 con un contenido de sustancias sólidas de 50 %, tenía una

viscosidad de 5500 cps (reómetro de Epprecht, grado III).
 Las películas preparadas a partir de esta dispersión presentaron los siguientes valores de reticulación:

película no atemperada

5

pH	2	4,5	10
GR (%)	92	0	86
H	2,1	-	2,8

10

película atemperada

15

pH	2	4,5	10
GR (%)	95	36	85
H	1,9	3,8	2,8

20

Ejemplo 3

En el sistema de aparatos descrito en el Ejemplo 1 se disponen previamente 310 ml de agua, 23 g de un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado, con un grado de hidró

25

lisis de 87 %, 0,4 g de un alcoholarilsulfonato de sodio, 0,1 g de cloruro de calcio, 0,4 g de ácido tartárico y 0,7 g de aldehído propiónico. Después de un barrido con nitrógeno se añaden a la carga previa 65 g de la solución de monómeros, que consta de 400 g de acetato de vinilo, 122 g de laurato de vinilo, 2 g de un hidroperóxido orgánico y 5 g de la 2-alilamino-4,6-dicloro-s-triazina, y el medio de reacción se calienta a 65°C. La polimerización se inicia por adición de 15 ml de una solución de 1 g de formaldehído sulfóxilato de sodio y 1 g de bicarbonato de sodio en 60 ml de agua, y el resto de la solución se añade dosificadamente en un intervalo de 3 horas. Después de la iniciación de la polimerización, se añaden a la mezcla de reacción, en el curso de 2 horas, el resto de la solución de acetato de vinilo y una solución de 30 g de la base de Mannich de la acrilamida con dimetilamina ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) en 130 ml de agua. Al término de todas las adiciones dosificadas se continúa la polimerización durante 30 minutos más a 65°C y después se enfría. Se obtiene una dispersión de polímero de partículas gruesas, estable y exenta de coágulos, que con un contenido de 50 % de sustancias sólidas tenía una viscosidad de 4200 cps (reómetro de Epprecht grado III).

película no atemperada

5

pH	2	4	10
GR (%)	83	0	75
H	2,8	-	3,4

10

película atemperada

15

pH	2	4	10
GR (%)	91	54	95
H	2,2	3,7	3,1

20

Ejemplo 4

25

En el sistema de aparatos descrito en el Ejemplo 1 se disponen previamente 420 ml de agua, 24 g de un nonilfenol esterificado con 23 moles de óxido de etileno, 3 g de un alcohilarilsulfonato de sodio, 3 g de vinilsulfonato de sodio, 16 g de acrilamida, 2 g de peroxidisulfato de potasio,

435 g de maleato de dietilhexilo, 165 g de acetato de vi-
nilo y 6 g de 2-alilamino-4,6-dicloro-s-triazina, y la mez
cla se emulsiona durante 5 minutos con un agitador de alta
velocidad. Después, el medio de reacción se calienta a 65°C
5 y se inicia la polimerización por adición de 20 ml de una
solución de 1,2 g de bisulfito de sodio y 2,3 g de amoníaco
concentrado en 125 ml de agua. El resto de la solución
se añade dosificadamente en el curso de 2 horas. Después de
la iniciación de la polimerización se añaden dosificadamen-
10 te, en el curso de 2,5 horas, una solución de 30 g de N-me-
tilolacrilamida en 130 ml de agua. Al término de ambas adi-
ciones se continúa la polimerización durante 1 hora más a
70°C y después se enfría. Se obtiene una dispersión de po-
límero, de partículas con tamaño medio, estable y exenta
15 de coágulos, que se ajustó con agua a un contenido de sus-
tancias sólidas de 50 %, y que tenía entonces una viscosi-
dad de 1800 cps (reómetro de Epprecht, grado III).

película no atemperada

20

pH	2	4	10
GR (%)	57	0	93

25

película atemperada

pH	2	4	10
GR (%)	76	65	94

5

Ejemplo 5

10

En el sistema de aparatos descrito en el Ejemplo 1 se disponen previamente 350 ml de agua, 25 g de alcohol isotri-decílico, que está eterificado con 20 moles de óxido de etileno, 1 g de un alcoholarilsulfonato de sodio, 2 g de vinil sulfonato de sodio y 0,5 g de peroxidisulfato de amonio.

15

Después de un barrido con nitrógeno, se añaden a la carga previa 50 g de la mezcla de monómeros, que consta de 450 g de acetato de vinilo, 50 g de acrilato de butilo y 10 g de 2-alilamino-4,6-dicloro-s-triazina, y el medio de reacción se calienta a 65°C. La polimerización se inicia por adición

20

de 1 g de 10 ml de una solución de metabisulfito de sodio y 2 g de bicarbonato de sodio en 35 ml de agua, y esta solución se continúa añadiendo dosificadamente de modo progresivo a razón de 10 ml/h. Después de la iniciación de la polimerización, en el curso de 2 horas se añaden dosificadamen-

25

te el resto de la mezcla de monómeros así como una solución

de 20 g de N-metilolacrilamida y 5 g de ácido acrílico en 115 ml de agua. Al término de todas las adiciones dosificadas se continúa la polimerización durante 30 minutos más a 65°C y después se enfría. Se obtiene una dispersión estable, de partículas finas y exenta de coágulos. El contenido de sustancias sólidas es de 50 %, la viscosidad de 200 cps (reómetro de Epprecht, grado III). Se investigan las propiedades de reticulación de las películas atemperadas, que eran transparentes y muy brillantes, a 4 valores diferentes de pH.

película atemperada

pH	2	4	7	10
GR (%)	93	93	92,5	93
H	3,3	3,5	3,8	3,0

20 Ejemplo 6

En un autoclave de 16 l, con mecanismo agitador, con posibilidades de adición dosificada y envoltura calentable y refrigerable, se disponen previamente 6 kg de agua, 0,25 kg de nonilfenol eterificado con 20 moles de óxido de etileno,

y 20 g de un alcoholarilsulfonato de sodio, y se libera del oxígeno del aire por barrido con nitrógeno. Después se añaden 500 g de la mezcla de monómeros, consistente en 5 kg de acetato de vinilo y 100 g de 2-alilamino-4,6-dicloro-s-triazina, se calienta con agitación a 45°C y se introduce a presión etileno hasta una presión constante de 55 atmósferas manométricas. La polimerización se inicia por adición de 20 ml de un sol de paladio al 0,1 por ciento, de 2 atmósferas manométricas de hidrógeno y de 7 g de peroxidisulfato de amonio en 150 ml de agua. Con el comienzo de la polimerización, aproximadamente 5 minutos después de la adición del peroxidisulfato, se empieza con la adición del resto de la mezcla de monómeros y de una solución de 200 g de N-metilolacrilamida disueltos en 450 ml de agua, y estas dos adiciones se realizan dosificadamente en el curso de 6 horas, Además se añade dosificadamente, en el curso de 8 horas, una solución de 25 g de peroxidisulfato de amonio y 4 g de amoníaco concentrado en 500 ml de agua. Después del final de las adiciones se continúa la polimerización durante 1 hora más a 45°C, luego se enfría a temperatura ambiente y, después de reducir la presión hasta la presión normal, se establece brevemente un vacío. Se obtiene una dispersión estable, de partículas finas y exenta de coágulos. El contenido de etileno del polímero es de 22 % en peso. Se preparan películas de la dispersión a 5 valores

diferentes de pH, que después del atemperamiento eran transparentes, brillantes y exentas de pegajosidad, y que tenían una flexibilidad y una tenacidad elevadas.

5

película atemperada

10

pH	2	4	7	9	12
GR (%)	84	84	83	84	84
H	3,0	4,5	4,8	4,5	3,5

15

Ejemplo 7

20

En el sistema de aparatos descrito en el Ejemplo 1 se disponen previamente 300 g de agua, 60 g de alcohol isotridecílico, que está eterificado con 15 moles de óxido de etileno, 5 g de un alcohol sulfonato de sodio y 0,25 g de vinil sulfonato de sodio, y se calientan con agitación a 80°C. En un intervalo de 2 horas se hace afluir una emulsión consistente en 530 g de agua, 2 g de peroxidisulfato de potasio, 1,5 g de alcohol sulfonato de sodio, 8 g de ácido acrílico, 495 g de metacrilato de metilo, 405 g de acrilato de butilo, 15 g de N-metilolacrilamida y 18 g de 2-alilamino-4,6-

25

-dicloro-s-triazina, manteniéndose la temperatura de reacción a 80°C. Una hora después del final de la introducción de la emulsión de monómeros, se enfría. Se obtiene una dispersión estable, exenta de coágulos.

5

película atemperada

10

pH	3	7	10
GR (%)	93	95	96,5
H	4,5	4,6	3,7

15

Ejemplo 8

20

25

En un autoclave de 16 litros, con agitador, con posibilidades de adición dosificada y envoltura calentable y refrigerable, se disponen 4 kg de agua, 100 g de hidroxietilcelulosa, 110 g de nonilfenol eterificado con 20 moles de óxido de etileno, y 6 g de un alcoholarilsulfonato de sodio, y se libera del oxígeno del aire por barrido con nitrógeno. Después se añade, con agitación, una mezcla de monómeros consistente en 2,7 kg de acetato de vinilo, 1,3 kg de laurato de vinilo, 10 g de hidroperóxido de butilo terciario

5 rio, 100 g de N-metoxiacrilamida y 50 g de butenilamino-
 -dicloro-s-triazina. Después se calienta el contenido del
 autoclave a 65°C y se introduce a presión cloruro de vini
 lo hasta una presión de 3 atmósferas manométricas. Se ini
 10 cia la polimerización, comenzándose a una temperatura in-
 terna de 55°C con la introducción dosificada de una solu-
 ción de 6 g de formaldehidossulfoxilato de sodio y 5 g de
 bicarbonato de sodio en 1 litro de agua, con una veloci-
 dad de adición de aproximadamente 100 ml/h. Se polimeriza
 durante 7 horas a 65°C y durante otras 4 horas a 85°C, dis-
 minuyendo lentamente la presión de cloruro de vinilo. A
 continuación se enfría a temperatura ambiente y se estable
 ce brevemente un vacío. Se obtiene una dispersión estable,
 exenta de coágulos, que con un contenido de sustancias só
 15 lidas de 50 % tiene una viscosidad de aproximadamente 3000
 cps (medida con el reómetro de Epprecht, C/III).

película no atemperada

20

pH	2	4	10
GR (%)	60	0	85
H	4,5	-	4,0

25

película atemperada

pH	2	4	10
GR (%)	70	64	93
H	3,5	4,2	3,0

5

10

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 2 de Septiembre de 1974, bajo el número P 24 41 892.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

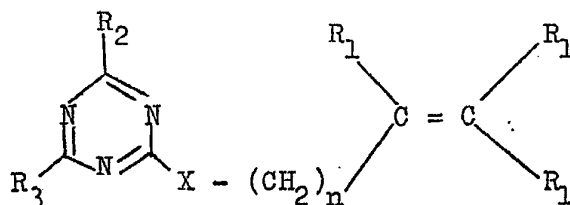
20

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten

te de Invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros reticulables en medio ácido y alcalino que constan de a) 75 - 99 % en peso, de preferencia 90 - 99 % en peso, de ésteres vinílicos, y/o de ésteres acrílicos y/o de ésteres metacrílicos, así como de otros monómeros, monoolefínicamente o diolefínicamente insaturados, que reemplazan hasta en 50 % en peso a los ésteres vinílicos y/o a los ésteres acrílicos y/o a los ésteres metacrílicos, con excepción de los monómeros citados bajo b) y c); b) 0,2 - 15 % en peso, de preferencia 0,5 - 5 % en peso, de derivados de halogenotriazina, olefínicamente insaturados, de la fórmula



en la que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, representando de preferencia sólo un R₁ un grupo metilo, R₂ es un átomo de cloro o de bromo, de prefe-

rencia un átomo de cloro, R_3 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoholilo o un átomo de cloro o de bromo, de preferencia un grupo hidroxilo o un átomo de cloro, X es un grupo NH, un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, de preferencia un grupo NH, y n es un número entero de 0 - 3, de preferencia 1 - 2; y c) 0,2 - 10 % en peso, de preferencia 0,5 - 8 % en peso, de un monómero, monoolefínicamente insaturado, copolimerizable, con grupos N-metilol libre o bloqueados, caracterizado porque los ésteres vinílicos y/o los ésteres acrílicos y/o los ésteres metacrílicos, así como los monómeros monoolefínicamente o diolefinicamente insaturados, son copolimerizados con los derivados de halogenotriazina, monoolefínicamente insaturados, y con los monómeros monoolefínicos con grupos N-metilol libres o bloqueados, en presencia de agentes formadores de radicales, a temperaturas de 0 - 100°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en emulsión acuosa, en presencia de emulsionantes y/o de coloides protectores, así como de agentes formadores de radicales y eventualmente de otras sustancias auxiliares de polimerización.

3ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros reticulables en medio ácido y alcalino.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

8 AGO. 1975

Fernando de Elizaburu
Por