

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



19 ES	21	22	10 A1
NUMERO			402411
FECHA DE PRESENTACION			20.3.76

PATENTE DE INVENCION

P.- 61.960
FE-PAT/Dr.St
Ste.-4717
Wa 7504
Wa 7533

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 12 589.7	21.3.75	Rep.Fed.Al.
P 25 51 556.4	17.11.75	Rep.Fed.Al.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e08 F	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS AUTORRETICULABLES POR MEDIOS TERMICOS"

71 SOLICITANTE (S)

WACKER-CHEMIE GMBH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Prinzregentenstr. 22, 8 Munich 22, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Dr. Hubert Wiest, Erwin Lieb y Heinz Schäfer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ



Dispersiones acuosas de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, a causa de sus monómeros fácilmente asequibles y de sus buenas propiedades técnicas, encuentran un empleo múltiple como aglutinantes. La copolimerización adicional de N-metilolacrilamida proporciona polímeros que se reticulan espontáneamente a temperatura elevada. En la patente de los Estados Unidos 3.345.318 y en la patente británica 1.317.672 se describen dichas dispersiones acuosas de copolímeros en calidad de pegamentos para géneros textiles y en calidad de aglutinantes para velos. La reticulación que puede lograrse es relativamente floja e incompleta. Ciertamente, películas a base de dichas dispersiones alcanzan una buena resistencia en húmedo, pero la resistencia a los disolventes deja bastante que desear. Ciertamente, con ellas se pueden preparar por ejemplo velos aglutinados resistentes al lavado, pero que no tienen una suficiente resistencia frente a las sollicitaciones de varias operaciones de limpieza química. Tampoco mediante la utilización de contenidos elevados de agentes reticuladores de N-metilol se produce una mejor estabilidad frente al agua y a los disolventes.



Es misión del invento encontrar copolímeros autorreticulables al calentar, que sean apropiados para la producción de películas o recubrimientos estables frente al lavado y a los disolventes, para resistir por ejemplo las sollicitaciones de varias operaciones de limpieza química. Los copolímeros deben poseer una temperatura vítrea que proporcione grados de blandura deseados para el revestimiento de tejidos y velos así como de aprestos.

Son objeto del invento copolímeros autorreticulables por medios térmicos, los cuales están caracterizados porque el copolímero consiste en

- a) 5 a 50% en peso de etileno;
- b) 30 a 87% en peso de acetato de vinilo;
- c) 2 a 10% en peso de un compuesto de N-metilol copolimerizable;
- d) 5 a 20% en peso de ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono;
- e) 0,5 a 3% en peso de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado;
- f) hasta 1% en peso de monómeros copolimerizables varias veces insaturados; y tiene una temperatura vítrea entre -40 y $+10^{\circ}\text{C}$.

Otro objeto del invento es la preparación



de copolímeros autorreticulables por medios térmicos, mediante polimerización en emulsión de

- a) 5 a 50% en peso de etileno;
- b) 30 a 87% en peso de acetato de vinilo;
- c) 2 a 10% en peso de un compuesto de N-

5 -metilol copolimerizable

en un sistema acuoso en presencia de emulgentes y agentes formadores de radicales, y eventualmente otras sustancias auxiliares de polimerización, que está caracterizada porque se copolimerizan

10 5 a 20% en peso de ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes de 1 a 10 átomos de carbono;

15 0,5 a 3% en peso de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado; y hasta 1% en peso de monómeros copolimerizables varias veces insaturados,

20 a una presión de etileno entre 10 y 100 atmósferas manométricas, preferiblemente de 20 a 80 atmósferas manométricas. La mayor parte de las veces, la polimerización se lleva a cabo hasta llegar a un contenido de sustancia sólida de 40 a 60% en peso.

25 Los copolímeros de acuerdo con el invento son apropiados para la producción de películas, recubrimientos o aglutinantes estables frente a agen-



tes de lavado y a disolventes, cuando son reticulados térmicamente a 110 hasta 170°C, preferiblemente a 120 hasta 160°C, en el espacio de 0,1 a 5 minutos, preferiblemente 2 a 4 minutos.

5 Sorprendentemente, con los copolímeros de acuerdo con el invento se ha hecho posible preparar copolímeros que poseen los grados de blandura deseados para revestimientos de tejidos y velos así como de aprestos y que en estado reticulado tienen excelente estabilidad no sólo en disolventes acuosos sino también en disolventes orgánicos, tal como se pretende por ejemplo en el caso de la sollicitación de varias operaciones de limpieza química, y se pueden preparar en una sola etapa de modo comparativamente sencillo y sin problemas.

10

15

Además de los componentes a) y b), entran en consideración como compuestos de N-metilol copolimerizables, por ejemplo, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida o también N-metiloléter o sus mezclas en cantidades de 2 a 10% en peso.

20

Como ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos se utilizan, por ejemplo, los de alcoholes de 1 a 10 átomos de carbono de cadena recta o ramificada. Especialmente éstos son los acrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, ter.-butilo,

25



2-etilhexilo o bien los correspondientes ésteres metacrílicos. Son empleados en cantidades entre 5 y 20% en peso, preferiblemente de 8 a 15% en peso.

5 Especialmente, la utilización de ácidos carboxílicos insaturados copolimerizables, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido fumárico o sus mezclas en cantidades de 0,5 a 3% en peso, así como eventualmente de otros monómeros tales como
10 acrilamida y ácido vinilsulfónico es útil en el caso del procedimiento de polimerización para la producción de emulsiones estables.

Además, puede ser especialmente ventajoso utilizar 0,001 hasta 1% en peso de monómeros copolimerizables olefínicamente insaturados varias
15 veces, tales como por ejemplo cianurato de trialilo, crotonato de vinilo, adipato de divinilo, ftalato de dialilo, adipato de dialilo, diésteres (met)acrílicos de etilenglicol, diésteres (met)acrílicos de
20 butanodiol, preferiblemente acrilato de alilo y/o 0,01 a 1% en peso de metacrilato de alilo.

La utilización de monómeros de acrilato en las cantidades de acuerdo con el invento proporciona una mejora inesperada de la estabilidad frente
25 al agua y a los disolventes de los productos reti-



culados, que no puede lograrse por elevación de la proporción de N-metilol.

5 Mediante la variación del contenido de etileno pueden ajustarse los grados de blandura escalonados, deseados para velos, tejidos, revestimientos y aprestos. El contenido de etileno en el producto final es ajustado mediante la presión de etileno durante la polimerización. Con el fin de obtener contenidos de etileno entre 5 y 50% en peso se escogen presiones de etileno entre 10 y 100 atmósferas manométricas, preferiblemente de 20 a 80 atmósferas manométricas, a temperaturas de polimerización entre 0 y 70°C, preferiblemente de 30 a 60°C.

15 La polimerización en emulsión se efectúa disponiendo previamente agua y agentes dispersantes y añadiendo de modo repartido a lo largo de la polimerización los monómeros a) hasta f). También es posible disponer previamente una parte de los componentes monómeros a), b) y d), y añadir dosificadamente el resto de modo correspondiente al progreso de la polimerización. Otra forma de realización es la técnica de emulsión previa. Para ello se dispone previamente sólo una parte del medio dispersante, que consta de agua y agente emul-

20

25



gente y eventualmente un coloide protector, y se calienta a la temperatura de polimerización. Los monómeros son dispersados en el medio dispersante restante y en agua, y son añadidos dosificadamente de modo correspondiente al progreso de la polimerización de manera tal que los componentes b) y d) sean mantenidos entre 4 y 10% en peso durante la polimerización. Los procedimientos de polimerización pueden efectuarse tanto de modo continuo como también de modo discontinuo. En el caso del modo de procedimiento de acuerdo con el invento se obtienen dispersiones estables exentas de porciones coaguladas con un contenido de sustancia sólida entre 40 y 60% en peso, que tienen una viscosidad suficientemente baja, para garantizar en un autoclave normal con sistema de agitación, por ejemplo, una transferencia de calor satisfactoria.

Como catalizadores de polimerización son apropiados los agentes formadores de radicales, solubles en agua, usuales en el caso de la polimerización en emulsión, tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, persulfatos de sodio, potasio y amonio, así como hidróperóxido de ter.-butilo en cantidades entre 0,01 y 3% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 1% en peso. Estos pueden ser utilizados



sólos o junto con agentes reductores tales como, por ejemplo, formaldehidossulfóxilato sódico, sales de hierro divalente, ditionito de sodio, hidrógenosulfito sódico, sulfito sódico o tiosulfato sódico, en calidad de catalizadores redox en cantidades de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,01 a 1% en peso, referido a la cantidad de emulsión total.

Los agentes formadores de radicales, y eventualmente los agentes reductores, pueden tanto ser dispuestos previamente en la solución acuosa de emulgente como también ser añadidos dosificadamente durante la polimerización. Además, es apropiado el sistema de catalizador redox descrito en la patente alemana 1.133.130 y en la patente alemana 1.745.567, que consta de metales nobles del grupo VIII del Sistema periódico de los elementos, de peróxidos orgánicos o inorgánicos, de hidrógeno como agente reductor, y eventualmente de iones de metales pesados.

La polimerización se realiza con valores de pH entre 2 y 7, preferiblemente entre 3 y 5. Para mantener el margen de pH puede ser útil trabajar en presencia de sistemas tampón usuales, tales como por ejemplo acetatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fosfatos de meta-

les alcalinos, etc. También se pueden añadir, según cada caso, reguladores de la polimerización tales como por ejemplo mercaptanos, aldehidos, cloroformo, cloruro de metileno y tricloroetileno.

5 Los agentes dispersantes empleados pueden ser todos los emulgentes usuales habitualmente en la polimerización en emulsión, y eventualmente coloides protectores. En tal caso es posible también utilizar emulgentes sólo o mezclas de ellos con
10 coloides protectores.

Como emulgentes pueden añadirse los de tipo aniónico, catiónico y no ionógeno. Emulgentes aniónicos apropiados son, por ejemplo, alcohilsulfonatos, alcohilarilsulfonatos, alcohilsulfatos, sulfatos de hidroxialcanoles, alcohol-disulfonatos
15 y alcohilarildisulfonatos, ácidos grasos sulfonados, sulfatos y fosfatos de alcohol- y alcohilaril-poli-
etoxialcanoles así como ésteres de ácido sulfosuccínico. Como emulgentes catiónicos se pueden utilizar,
20 por ejemplo, sales de alcoholamonio, alcoholfosfonio y alcohilsulfonio. Ejemplos de emulgentes no iónicos apropiados son productos de reacción por
adición de 5 a 50 moles de óxido de etileno con alcoholes alcohólicos de cadena recta y ramificada de
25 6 a 22 átomos de carbono, con alcoholfenoles, con



ácidos carboxílicos, con amidas de ácidos carboxí-
licos, con aminas primarias y secundarias, así co-
mo copolímeros por bloques de óxido de propileno
con óxido de etileno y mezclas de éstos. Preferible-
5 mente se emplean como agentes emulgentes los emul-
gentes no ionógenos y/o aniónicos en cantidades
de 1 a 6% en peso del polímero.

Como ejemplos de coloides protectores
se mencionarán poli(alcohol vinílico) parcial o
10 totalmente saponificado con grados de hidrólisis
entre 79 hasta 92% y 89 hasta 100% así como visco-
sidades entre 3 y 48 cP de una solución acuosa al
4% a 20°C, derivados de celulosa solubles en agua
tales como hidroxietil-, hidroxipropil-, metil- o
15 carboximetil-celulosas, éteres de almidón solubles
en agua, poli(ácido acrílico) o copolímeros solu-
bles en agua de poli(ácido acrílico) con acrilami-
da y/o ésteres alcohólicos, compuestos poli(N-vi-
nólicos) de amidas de ácidos carboxílicos de cade-
20 na abierta o cíclicas, así como sus mezclas.

Las dispersiones de acuerdo con el in-
vento se secan para formar películas flexibles y
son reticuladas mediante cambio brusco de la tempe-
ratura en el margen de pH débilmente ácido. Las tem-
25 peraturas de reticulación más favorables se encuen-



tran entre 100 y 170°C, preferiblemente entre 130 y 160°C. A 150°C la duración de reticulación, dependiendo del espesor de película, es de 0,1 a 5 minutos. Las películas reticuladas poseen mayor resistencia y mejor estabilidad frente a medios acuosos y orgánicos, y además de ello se reticulan con mayor rapidez que los copolímeros hasta ahora conocidos. Catalizadores ácidos aceleran la reticulación. Como catalizadores ácidos entran en consideración ácidos minerales u orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido tartárico, ácido cítrico o sales ácidas tales como sales de cromo trivalente, cloruro de aluminio, cloruro de amonio, nitrato de zinc o cloruro de magnesio. Una ventaja especial consiste en que las películas, al reticular, no se colorean o sólo lo hacen limitadamente.

Las dispersiones de acuerdo con el invento, a pesar de su reticulabilidad, se distinguen por buena estabilidad mecánica y en almacenamiento. Con aditivos usuales, tales como agentes desespumantes, agentes reticuladores, materiales de carga, resinas de urea, melamina y fenol solubles en agua, plastificantes y disolventes, son compatibles en la mezcla.

Las dispersiones de acuerdo con el invento



se adhieren muy bien a fibras naturales y sintéticas, y son apropiadas especialmente como aglutinantes resistentes al lavado y a la limpieza química para uniones por encolado de géneros textiles, revestimientos de géneros textiles, como aglutinantes para velos y como aprestos. En tales casos pueden ser aplicadas de modo usual mediante aplicación con rodillos, inmersión, rociado, etc. Además de ello, son utilizados como aglutinantes para uniones por encolado y pinturas resistentes en húmedo y resistentes a los disolventes.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un autoclave con sistema de agitación de 20 litros, con enfriamiento y calentamiento regulables así como con varias posibilidades de adición dosificada, se disponen previamente 250 g de tridecilpoli(óxido de etileno)-éteres con 15 moles de óxido de etileno, 5 g de alcohilsulfonato ($C_{12}-C_{14}$) sódico, 20 g de vinilsulfonato sódico y 200 mg de sulfonato de hierro y amonio, disueltos en 7500 g de agua. Después de haber eliminado oxígeno del aire por puesta en vacío y barrido con nitrógeno, se añaden 30 cm^3 de un sol de paladio al 0,1% y 500 g de una mezcla de monómeros, que consta de 4.500 g de ace-

tato de vinilo, 500 g de éster butílico de ácido
acrílico, 5 g de crotonato de vinilo y 50 g de áci-
do acrílico, se calienta a 40°C con agitación y
se incorpora etileno con agitación hasta llegar a
5 una presión de 55 atmósferas manométricas. Luego se
añaden a presión dos atmósferas manométricas de hi-
drógeno y se inicia la polimerización por adición
dosificada de una solución al 3,5% de persulfato de
potasio. 10 minutos después de haberse iniciado la
10 polimerización se añade dosificadamente el resto de
la cantidad de monómero en un caudal constante de
700 g/hora. Simultáneamente se añade una mezcla que
consta de 240 g de N-metilolacrilamida y 600 g de
agua, repartida de modo continuo a lo largo de 6
15 horas. La adición dosificada de la solución de ca-
talizador se efectúa de manera tal que el contenido
de acetato de vinilo y acrilato de butilo monóme-
ros sea durante la polimerización de 4 a 10% en la
mezcla de reacción. La presión de etileno es mante-
nida uniformemente en 55 atmósferas manométricas
20 hasta el final de la adición dosificada de monóme-
ros. Después de ello se polimeriza todavía durante
2 horas con adición de más catalizador, de manera
que en total se consumen aproximadamente 600 ml de
25 solución de catalizador. Luego se enfría y la dis-



persión se libera de espuma y de monómeros residuales mediante ligera puesta en vacío.

5 Se obtiene una emulsión estable, finamente dividida y exenta de porciones coaguladas con un contenido de sustancia sólida de 46%. El contenido de etileno de la película de dispersión, blanda y ligeramente pegajosa, es de 25% en peso. La resistencia a la rotura es de $0,5 \text{ N/mm}^2$. Por atemperamiento a 150°C durante 5 minutos, ésta sube a $3,7 \text{ N/mm}^2$.

10 En tal caso la película se vuelve prácticamente exenta de pegajosidad (véase también Tabla 1).

Ejemplo comparativo 2

15 Se procede como en el Ejemplo 1, pero no se utiliza nada de éster butílico de ácido acrílico en una mezcla de monómeros, sino 5.000 g de acetato de vinilo en lugar de 4.500 g.

20 Se obtiene una dispersión al 45% estable con pequeña proporción de aglomerado, cuyo contenido de etileno es de 25%. La resistencia a la rotura de la película no atemperada es de $0,5 \text{ N/mm}^2$. Por atemperamiento a 150°C durante 5 minutos ésta es aumentada a $2,5 \text{ N/mm}^2$ (véase Tabla 1).

25 Ejemplo 3

25 MAR 1976

5 Se procede como en el Ejemplo 1, pero en
lugar de 7.500 g de agua sólo se disponen previa-
mente 5.000 g, y se utiliza una presión de etileno
de 28 atmósferas manométricas. Se obtiene una dis-
persión estable, finamente dividida y exenta de
porciones coaguladas con un contenido de sustancia
sólida de 50% y un contenido de etileno de 12% en
peso en el polímero. La resistencia a la rotura de
la película no atemperada es de 2,5 N/mm², y la de
10 la atemperada es de 6,5 N/mm² (véase Tabla 1).

Ejemplo 4

15 En el reactor que se describe en el Ejem-
plo 1 se disponen previamente 100 g de tridecil-
poli(óxido de etileno)-éter con 8 moles de óxido
de etileno, 200 g de nonilfenolpoli(óxido de eti-
leno)-éter con 30 moles de óxido de etileno, 10 g
de alcohol sulfonato (C₁₂-C₁₄) sódico, 30 g de vi-
nil sulfonato sódico y 200 mg de sulfato de hierro
20 y amonio, disueltos en 7.500 g de agua. Después de
haber eliminado oxígeno del aire por puesta en va-
cío y barrido con nitrógeno, se añaden 50 cm³ de
un sol de paladio al 0,1%, 250 g de una mezcla de
monómeros, que consta de 3.100 g de acetato de vi-
nilo, 800 g de éster butílico de ácido acrílico,
25



70 g de ácido acrílico y 50 g de metilénbisacril-
amida, y se calienta a 40°C con agitación y se in-
corpora etileno con agitación hasta una presión de
75 atmósferas manométricas. Luego se añaden a pre-
5 sión 2 atmósferas manométricas de hidrógeno y se
inicia la polimerización mediante adición dosifica-
da de una solución al 3,5% de persulfato potásico.

Después de haberse iniciado la polimeri-
zación, se añade dosificadamente de modo continuo,
10 en el espacio de tiempo de 6 horas, el resto de la
mezcla de monómeros en un caudal de 700 g/hora, así
como una mezcla que consta de 300 g de N-metilola-
crilamida, 400 g de agua y 200 g de metanol. La
adición dosificada de la solución de persulfato de
15 potasio durante la polimerización se realiza de
manera tal que se haga uso plenamente del enfria-
miento del reactor hasta el final de la reacción
dosificada de monómeros. Una presión de etileno de
82 atmósferas manométricas durante la polimeriza-
20 ción es mantenida hasta que esté terminada la adi-
ción dosificada de los monómeros. La solución de
persulfato de potasio es dosificada posteriormente
durante 3 horas más, disminuyendo la presión de
etileno a 35 atmósferas manométricas. La dispersión
25 es enfriada luego se disminuye cuidadosamente su



20

presión, y es liberada de espuma y monómeros res-
 tantes mediante ligera puesta en vacío. Se obtiene
 una emulsión estable, finamente dividida y exenta
 de porciones coaguladas, con un contenido de sus-
 5 tancia sólida de 45% y una proporción de etileno
 en el polímero de 41% en peso. La resistencia a la
 rotura de la película pegajosa es de 0,8 N/mm². Des-
 pués de atemperamiento durante 5 minutos a 150°C
 la película se vuelve casi exenta de pegajosidad,
 10 y la resistencia a la rotura de la película, dila-
 table y muy blanda, sube a 3,0 N/mm² (véase Tabla
 1).

Ejemplo comparativo 5

15 Se procede como en el Ejemplo 1, pero en
 lugar de éster butílico de ácido acrílico se uti-
 liza la misma cantidad de acetato de vinilo y nada
 de ácido acrílico en la mezcla de monómeros.

20 Se obtiene una dispersión que contiene
 algo de porciones coaguladas con un contenido de
 sustancia sólida de 45% y un contenido de etileno
 de 40% en peso. La resistencia a la rotura de la
 película es de 0,6 N/mm² y después de atemperamien-
 to sube a 2,1 N/mm² (véase Tabla 1).

Ejemplo 6

25



20

Se procede como en el Ejemplo 1, pero no se añade nada de sol de paladio, hidrógeno y persulfato de potasio. En lugar de ello se disuelven, en calidad de catalizador, en dos corrientes continuas, por separado, 40 g de persulfato de amonio disueltos en 500 cm³ de agua y 20 g de formaldehidosulfoxilato sódico disueltos en 500 cm³ de agua, de modo tal que el contenido de acetato de vinilo y acrilato de butilo monómeros es de 4 a 10% durante la polimerización. El valor del pH es mantenido en pH 3 - 3,5 durante la polimerización. Se obtiene una dispersión estable exenta de porciones coaguladas, con un contenido de etileno de 23% en peso. La resistencia a la rotura de la película no atemperada es de 1,0 N/mm², y la de la película atemperada es de 3,5 N/mm² (véase Tabla 1).

Ejemplo comparativo 7

Se procede como en el Ejemplo 6, pero la porción de éster butílico de ácido acrílico es reemplazada por acetato de vinilo. Se obtiene una dispersión con gran contenido de porciones coaguladas, cuya proporción de etileno es de 24% en peso (véase Tabla 1).



Ejemplo 8

En el reactor descrito en el Ejemplo 1 se disponen previamente 3.000 g de agua, 150 g de metanol, 30 g de la sal sódica de un semiéster de triidecanol de ácido sulfosuccínico, que está ete-

5 rificado con 8 moles de óxido de etileno, 7 g de bicarbonato de sodio y 60 g de persulfato de amonio. La solución es liberada de oxígeno del aire se añaden a presión 55 atmósferas manométricas de etileno

10 y se calienta a 50°C con agitación. Luego, a partir de un segundo recipiente con sistema de agitación cerrado se añade dosificadamente, con una velocidad de adición dosificada constante de 2.000 g/hora, una emulsión previa, liberada de oxígeno del aire,

15 a base de 4.000 g de agua y 150 g de metanol así como 30 g del semiéster de ácido sulfosuccínico antes mencionado, 5400 g de acetato de vinilo, 600 g de éster 2-etilhexílico de ácido acrílico, 60 g de ácido acrílico, 100 g de acrilamida, 400 g de

20 solución acuosa al 60% de N-metilolacrilamida y 10 g de cianurato de trialilo. Como catalizador se añaden constantemente de modo dosificado 25 g de formaldehidosulfoxilato sódico, disueltos en 700 g de agua, de modo tal que se obtenga una velocidad

25 de reacción constante, y el contenido de monómeros



acetato de vinilo y éster acrílico sea de 4-10%.
La presión de etileno es mantenida en 55 atmósfe-
ras manométricas. Con el final de la dosificación
a la emulsión previa se añaden de nuevo 10 g de
5 persulfato de amonio en 200 g de agua y también se
añade el resto de solución de formaldehidosulfoxi-
lato sódico. Se obtiene una dispersión estable, fi-
namente dividida, con un contenido de sustancia
sólida de 50% y un contenido de etileno de 26% en
10 peso. La película blanda, después de atemperamien-
to, se vuelve elástica y tenaz, y tiene una resis-
tencia de $3,5 \text{ N/mm}^2$ (véase Tabla 1).

Ejemplo 9

15 En el caso del modo de procedimiento del
Ejemplo 6, pero utilizando conjuntamente 40 g más
de metacrilato de alilo en la mezcla de acetato
de vinilo y éster butílico de ácido acrílico, se
obtiene una dispersión exenta de porciones coagu-
20 ladas con un contenido de etileno de 23% en peso.
La resistencia a la rotura de la película no atem-
perada es de $1,8 \text{ N/mm}^2$ y la de la atemperada es
de $5,2 \text{ N/mm}^2$.

25 Experimentación en cuanto a resistencia a los di-



solventes. (Véase Tabla 1).

a) Densidad de reticulación (índice de hinchamiento) y grado de reticulación.

5 Las dispersiones fueron ajustadas a pH 4 con ácido fosfórico diluído o con amoníaco y se moldearon por colada películas con un espesor en seco de 0,2 mm. Estas fueron atemperadas a 150°C durante 5 minutos, y después trozos con un tamaño

10 de 15 x 30 mm fueron agitados durante 4 horas en 250 g de acetato de etilo. El índice de hinchamiento resulta del cociente del peso de la película húmeda con disolvente hinchada por el peso de la película nuevamente secada. A partir de este último se puede

15 calcular también el grado de reticulación.

c) Resistencia del velo en tricloroetileno

Un velo de poliamida, que contenía 30% en peso de dispersión en calidad de aglutinante,

20 fue atemperado a 150°C durante 3 minutos. Un trozo con el tamaño de 100 x 100 mm es agitado vigorosamente durante 30 minutos en tricloroetileno, y a continuación se evalúa su aspecto. Los resultados obtenidos en este ensayo corresponden aproximadamente

25 a los que se obtienen después de cinco ciclos de



limpieza química usuales.

c) La experimentación en cuanto a resistencia en húmedo

5 se efectuó calentando, con eventual movimiento del material lavado, un velo de poliamida que contenía 30% en peso de dispersión en calidad de aglutinante, durante 50 minutos a 90°C en un baño de tratamiento de lavado con 5 g de agente de lavado en cocción por litro de líquido de lavado.

10

Tabla 1

Experimentación de las películas de dispersión en cuanto a resistencia a los disolventes después de la reticulación por atemperamiento durante 5 minutos a 150°C.

15

20

25

Ejem- plo Nº	De acuerdo con el in- vento	% de eti- leno	Resistencia a la rotura/ N/mm ² No re- tícula- do	Reti- culo	Indice de hin- chamien- to	Grado de retícula ción %	Velo agi- tado en Tri*	Resistencia en humedo, experimen- tada en humedo
1	Si	25	0,5	3,7	4,8	93	Bueno	Muy buena
2	Ejemplo com- parativo	25	0,5	2,5	11,0	82	Disgregado	Buena
3	Si	12	2,5	6,5	3,5	95	Muy Bueno	Muy buena
4	Si	41	0,8	3,0	6,0	95	Bueno	Buena
5	Ejemplo com- parativo	40	0,6	2,1	9,0	80	Disgregado	Muy buena
6	Si	23	1,0	3,5	5,5	91	Bueno	Muy buena
7	Ejemplo com- parativo	24	-	-	8,0	86	Moderado	Muy buena
8	Si	26	0,8	3,5	4,3	97	Bueno	Muy buena
9	Si	23	1,8	5,2	2,9	97	Bueno	Muy buena

* Tri = tricloroetileno.



1
24
1

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en la República Federal Alemana, el 21 de Marzo de 1975, bajo el número P 25 12 589.7, y el 17 de Noviembre de 1975, número P 25 51 556.4, se acogen a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros autorreticulables por medios térmicos mediante polimerización en emulsión de a) 5 a 50% en peso de etileno; b) 30 a 87% en peso de acetato de vinilo; c) 2 a 10% en peso de un compuesto de N-metilol copolimerizable, en un sistema acuoso, en presencia de emulgentes y agentes formadores de radicales y eventualmente de coloides pro-

25

5 tectores y otras sustancias auxiliares de polimerización, caracterizado porque se copolimerizan d) 5 a 20% en peso de ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes de 1 a 10 átomos de carbono; e) 0,5 a 3% en peso de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado y f) hasta 1% en peso de monómeros copolimerizables varias veces insaturados, con una presión de etileno entre 10 y 100 atmósferas manométricas, preferiblemente entre 20 y 80 atmósferas manométricas.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de componente f) se polimeriza conjuntamente 0,01 - 1% en peso de metacrilato de alilo y/o acrilato de alilo, calculado con respecto a la mezcla de acetato de vinilo y éster acrílico.

15 3ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros autorreticulables por medios térmicos.

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

20 Esta Memoria consta de ventiseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 JUN 1976

P.A.

Alberto de
Por Poder.

