

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑫ AI
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	

457.405

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO		
P 25 40 468.6	11 de Septiembre de 1.975	Alemania

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F; CO9D	

㉒ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLI-MERIZADO.

㉓ SOLICITANTE (ES)
BASF, AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

㉔ INVENTOR (ES)

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

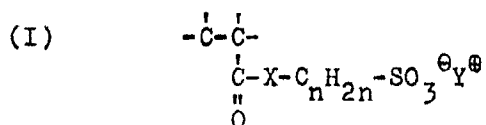
La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones de polimerizado, empleando polimerizados especiales como dispersantes, en la polimerización de monómeros olefinicamente insaturados en emulsión acuosa.

En la obtención a escala industrial de dispersiones de polimerizados, por ejemplo del butadieno con estireno y/o acrilonitrilo, de ésteres acrílicos y/o ésteres vinílicos, así como haluros vinílicos y vinilidénicos se emulsionan los monómeros mediante unos así llamados emulsificantes, también denominados jabones, en agua y se polimerizan en estado de emulsión y bajo la acción de catalizadores formadores de radicales; especialmente peróxidos hidrosolubles, tales como peróxido de hidrógeno y persulfatos alcalinos. Se obtienen dispersiones de polimerizado que en la mayoría de los casos presentan una buena estabilidad al cizallamiento y a la congelación. Su compatibilidad con pigmentos deja en algunos casos algo que desear y su fuerte espumado molesta mucho en numerosos campos de aplicación por ejemplo en la elaboración en máquinas de extensión de marcha rápida. No cambia nada el adicionar en la polimerización en emulsión de los monómeros olefinicamente insaturados, los coloides protectores, tales como alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa o copolimerizados de vinilpirrolidona.

Por lo tanto se agregan a las dispersiones de polimerizado conteniendo emulsificante que se obtienen en forma usual en muchos casos agentes antiespumantes durante la elaboración, p.ej. productos de oxalquilación especiales y/o aceites de silicona. De esta forma se aumenta la tensión superficial de las dispersiones obtenidas en forma usual que normalmente está comprendida entre 30 y 40 dyn/cm a 40 a 50 dyn/cm, pero no se logra evitar un espumado prácticamente por completo. Además, cuando se adicionan cantidades elevadas de agentes antiespumantes en el recubrimiento de papel se presentan unos así llamados ojos de pescado, una adherencia reducida de la película de polimerizado sobre sustratos o una separación del agente anti-espumante, formándose 2 capas.

Para evitar la tendencia al espumado ya se prepararon dispersiones acuosas de polimerizado, polimerizando los monómeros olefinicamente insaturados en una emulsión acuosa que contenía a) sales alcalinas o amónicas de monoalquilsulfatos y/o monoalquenilsulfatos y b) ésteres conteniendo por lo menos un grupo hidroxilo de alcoholes polivalentes con ácidos grasos. También en este caso se alcanzó reducir el espumado considerablemente, pero la formación de espuma de las dispersiones deja aún algo que desear y las dispersiones obtenidas según este procedimiento tienen una tensión superficial de menos de 45 dyn/cm.

Se ha encontrado ahora que se pueden obtener dispersiones acuosas de polimerizado especialmente pobres en espuma por polimerización de monómeros olefinicamente insaturados en un medio acuoso conteniendo dispersante, y empleando los catalizadores de polimerización usuales, cuando el medio acuoso contiene como dispersante unos polimerizados hidrosolubles que presentan repetidas unidades de la fórmula



en la que X representa -O- y -NH-, Y^{\oplus} es H^{\oplus} , NH_4^{\oplus} o un ión de metal y n significa un número entero entre 1 y 8. El dispersante se puede utilizar también junto con emulsificantes tradicionales. Se puede agregar el dispersante al comienzo y/o durante la polimerización o al final de la misma.

Las dispersiones acuosas que se preparan según el nuevo procedimiento de polimerización presentan por lo general una tensión superficial encima de 55 dyn/cm y prácticamente no espuman. Además son extraordinariamente estables al cizallamiento, a la congelación y a los electrolitos, excelentemente compatibles con pigmentos y humedecen algunos sustratos muy poco, de manera que en algunos casos puede ser ventajoso adicionar sustancias tensio-

activas (p.ej. agentes mojantes) en la aplicación.

Los polimerizados hidrosolubles que contienen repetidas unidades de la fórmula (I) son conocidos. Como ejemplos sean mencionados los homopolimerizados del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, del ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, del 2-sulfoetilacrilato y del 2-sulfoetilmetacrilato, del 3-sulfopropil-acrilato y de 3-sulfopropil-metacrilato, así como sus sales, especialmente la sal sódica, potásica y amónica. También se conocen los copolimerizados hidrosolubles de los compuestos de acrílo presentando grupos sulfo de la clase mencionada y se pueden preparar según los procedimientos usuales de la polimerización en solución empleando catalizadores solubles en agua y formadores de radicales, tales como peróxido de hidrógeno, persulfatos alcalinos o amónicos, así como catalizadores redox, en un medio acuoso. Como comonómeros que están contenidos en los copolimerizados hidrosolubles por lo general en cantidades de hasta un 50 % en peso, referido al polimerizado soluble en agua, entran en consideración especialmente los ácidos mono y dicarboxílicos α, β monocolefinicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, tales como preferentemente el ácido acrílico y metacrílico así como sus amidas, además el vinilacetato, el metilacrilato, el vinilsulfonato y el acrilonitrilo. Los valores K de los homo y copolimerizados apropiados para el presente procedimiento de polime-

rización que presentan repetidas unidades de la fórmula general (I), ascienden, medidos en solución acuosa al 1%, a 20°C por lo general a 20 hasta 120, especialmente 40 a 70, y estos homopolimerizados de la clase mencionada se prefieren; son de especial interés los homopolimerizados del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico y sus sales solubles en agua, especialmente su sal sódica con valores K de 20 a 120.

Como sulfoésteres apropiados para la obtención de los homo y copolimerizados que se utilizan como dispersantes en el presente procedimiento sean mencionados el 1-sulfo-2-propilacrilato, el 2-sulfo-1-propilacrilato, el 2-sulfo-1-propilmetacrilato, el 2-sulfo-1-butilacrilato y metacrilato, el 1-sulfo-2-butilacrilato y metacrilato, el 3-sulfo-2-butilacrilato y metacrilato, el 2-metil-2-sulfo-1-propilacrilato, el 2-metil-1-sulfo-2-propilacrilato, el 3-sulfo-1-propil-acrilato, el 3-sulfo-1-butilacrilato, el 4-sulfo-1-butilacrilato y metacrilato. Como ejemplos para sulfoalquil-amidas del ácido acrílico o metacrílico que también son apropiados pueden mencionarse el ácido 2-acrilamido-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, el ácido 2-metacrilamidoetano-sulfónico, el ácido 4-acrilamidobutanosulfónico, el ácido 3-acrilamidopropanosulfónico, el ácido 3-metacrilamidopropanosulfónico y el ácido acrilamideopentil-sulfónico.

En el nuevo procedimiento de polimerización en emulsión se pueden utilizar los monómeros etilénicamente insaturados usualmente empleados en la obtención de dispersiones de polimerizado acuosas. Por ejemplo se pueden preparar dispersiones de copolimerizado de butadieno que contienen, referido al butadieno incorporado por polimerización, en la mayoría de los casos un 30 a 70, especialmente 40 a 60 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo, así como en caso dado adicionalmente un 1 a 5 % en peso, referido a todos los monómeros, de ácidos mono y/o dicarboxílicos α, β monoolefinicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, tales como especialmente ácido acrílico, metacrílico y fumárico. También se pueden preparar p.ej. las dispersiones de copolimerizado y homopolimerizado de ácidos carboxílicos monoolefinicamente insaturados con en la mayoría de los casos 3 a 20 átomos de carbono, tales como los ésteres acrílicos o metacrílicos del metanol, etanol, propanol, n-butanol, iso-butanol y 2-etilhexanol y los ésteres vinílicos del ácido acético, propiónico, butírico, láurico, así como de copolimerizados de los ésteres acrílicos y metacrílicos de la categoría mencionada con estireno y/o acrilonitrilo y/o cantidades inferiores comprendidas en su mayoría entre 0,5 y 5 % en peso, referido a todos los monómeros, de ácidos mono y/o dicarboxílicos α, β olefinicamente insaturados conteniendo 3 a 5 átomos de carbono y sus sales, amidas, N-alquil-

amidas, y N-metilolamidas, tales como especialmente el ácido acrílico, metacrílico, crotonico, fumárico, la acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-n-butoximetilacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida y la N-n-butoximetilmetacrilamida y además las dispersiones acuosas de poliestireno, así como de polimerizados de haluros vinílicos, tales como especialmente el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, así como de etileno, por ejemplo las dispersiones acuosas de copolimerizados a partir de un 70 a 90 % en peso de cloruro de vinilideno y un 10 a 30 % en peso de acrilonitrilo y/o ésteres acrílicos de alquenoles conteniendo preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, o de copolimerizados a partir de etileno con un 10 a 40, especialmente 15 a 35 % en peso de vinilacetato y/o cloruro vinílico.

La cantidad en monómeros de la categoría mencionada que se polimerizan según el procedimiento de la invención en emulsión acuosa puede estar comprendida en el margen usual, a saber generalmente entre 20 y 70, especialmente 40 y 60 % en peso, referido a la preparación total de monómeros y la fase acuosa conteniendo dispersante. También la temperatura de polimerización puede hallarse en el margen usual, es decir por lo general entre 0 y 150, especialmente 20 y 90, en la mayoría de los casos

entre 60 y 130°C; y se polimeriza en la mayoría de los casos bajo presión normal a no ser que se trate de monómeros gaseosos (bajo condiciones normales) o que se trabaje a temperaturas superiores a 100°C.

5 Como catalizadores de polimerización se pueden emplear los catalizadores de peróxido hidrosolubles usuales para la polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados, tales como especialmente peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, potasio y aluminio, perboratos
10 y catalizadores redox, tales como mezclas de peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico, en caso dado bajo adición de sales de hierro. La cantidad en polimerizados solubles en agua que presentan repetidas unidades de la fórmula general (I) puede variar en un amplio margen, pero por lo
15 general se trabaja con cantidades de 0,05 a 5, en la mayoría de los casos 0,1 a 3, preferentemente 0,5 a 1,5 % en peso, referido a los monómeros olefinicamente insaturados a polimerizar. No obstante que generalmente no es necesario en el nuevo procedimiento adicionar los emulsi-
20 ficantes usuales, tal adición no estorba el transcurso de la polimerización y en algunos casos puede ser conveniente emplear una pequeña cantidad de los emulsificantes usuales para emulsionar una parte de los monómeros en la fase acuosa, realizando el así llamado procedimiento de
25 alimentación de emulsión. De este modo se obtienen dispersiones cuya tendencia a espumar es todavía conside-

rablemente menor a la de dispersiones conteniendo emulsificante que se preparan en forma usual. Además se puede regular el tamaño de partícula de las dispersiones de polimerizado cuando se emplean adicionalmente pequeñas cantidades de emulsificante. Sin embargo, en la realización del procedimiento a escala industrial se puede prescindir de adicionar los emulsificantes, por ejemplo cuando se trabaja según el así llamado procedimiento de alimentación de monómeros.

10 Las dispersiones de polimerizado obtenidas según el nuevo procedimiento son superiores a las dispersiones obtenidas en forma usual en cuanto a su estabilidad y porque tienen una tensión superficial especialmente elevada y porque son prácticamente exentos de espuma; cuando se trata de aglutinantes para vellones fibrosos se puede preparar con 15 las dispersiones unos recubrimientos para suelos de vellón agujereado que no forman rayados por presión, pudiéndose reducir en la obtención de tales vellones asimismo la así llamada pérdida por absorción durante el secado de 20 los vellones impregnados con la dispersión.

No obstante que se conocen los copolimerizados hidrosolubles con repetidas unidades de la fórmula general (I), pero no se conoce su empleo como coloide protector o bien agente auxiliar de dispersión, ya por esta razón resulta sorprendente que en el nuevo procedimiento se obtienen 25 dispersiones de polimerizado estables que además no

tienden a espumar. Además hasta la fecha solamente fue posible obtener las dispersiones de copolimerizados de 1,3-dieno destinados a ser empleados como dispersantes, por ejemplo los copolimerizados de butadieno-estireno y/o
5 acrilonitrilo a escala industrial exclusivamente con la ayuda de emulsificantes, pero no empleando coloides protectores. Puesta que la tensión superficial de las dispersiones de polimerizado acuosas obtenidas según el procedimiento de la invención es sumamente elevada, en
10 la mayoría de los casos es posible cuando se emplean estas nuevas dispersiones ajustar la tensión superficial óptima de la dispersión para cada campo de aplicación especial y con ello la humectación deseada en cada caso del sustrato tratado con la dispersión, - siendo la dis-
15 persión especialmente estable aún en el margen de tensión superficial de entre 40 y 68 dyn/cm -, adicionando los agentes tensioactivos usuales (jabones), p.ej. de laurilsulfato o alquilsulfonatos grasos.

Las nuevas dispersiones se pueden utilizar por lo general como agentes de recubrimiento, de impregnación y
20 como aglomerante para sustratos planos, en caso dado en forma pigmentada. Por su excelente estabilidad y compatibilidad con pigmento, las nuevas dispersiones polí-
25 meras acuosas obtenidas según el nuevo procedimiento son especialmente apropiadas como aglomerantes para pasta de papel, y por su elevada tensión superficial

y no-formación de rayados mencionada como aglomerante para vellones fibrosos. Además, pueden emplearse como materias primas para adhesivos, como aditivos a aglomerantes hidráulicos, como aglomerante para pastas pigmentarias de estampación, agentes de recubrimiento para materiales textiles y no textiles de estructura plana, tales como láminas, papel y cartón, y como materias primas para la obtención de masillas y mástic para juntas.

10 Las partes y los por cientos indicados en los siguientes ejemplos se refieren al peso. Los valores K del dispersante indicados se determinaron en cada caso en solución acuosa al 1 % a 20°C según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 (1932).

15 Ejemplo 1

En una caldera de agitación se introducen 117 partes de agua, 0,27 partes de persulfato sódico y 2,5 partes de una sal sódica del ácido poli-2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (valor K: 60) y se calientan a 80°C. A 20 continuación se agregan las entradas I y II simultáneamente en el curso de 3 horas bajo agitación al recipiente mantenido a 80°C.

entrada I: 241 partes de agua

0,5 partes de pirofosfato sódico

25 0,5 partes de laurilsulfato sódico

- 0,2 partes de t-dodecilmercaptano
100 partes de n-butilacrilato
330 partes de 2-etilhexilacrilato
60 partes de acetato de vinilo
5 25 partes de metiléster de ácido met-
acrilato
15 partes de acrilonitrilo
4 partes de ácido acrílico
10 partes de 1,4-butanodiolmonoacrilato
10 entrada II: 50 partes de una solución de persulfato
sódico al 7 por ciento.

Terminada la alimentación se sigue polimerizando todavía
por 1 hora a 80°C. Se obtiene una dispersión al 55 % que
es apropiada a ser utilizada como materia prima para ad-
15 hesivos. La tensión superficial de la dispersión asciende
a 60 dyn/cm.

Ejemplo 2

En un reactor de polimerización resistente a la presión
se introducen 1350 partes de agua, 40 partes de persul-
20 fato de potasio y 82 partes de la sal sódica del ácido
poli-2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (valor K: 80).
El reactor se enjuaga, a continuación, dos veces con
nitrógeno y finalmente se somete a una presión de nitró-
geno de 1 atmósfera de sobrepresión (recipiente).

En un recipiente de mezclado (entrada I) se mezclan íntimamente 3460 partes de agua, 1350 partes de una solución acuosa al 3 % de pirofosfato sódico, 20 partes de laurilsulfato sódico, 135 partes de amida de ácido metacrílico, 278 partes de ácido acrílico, 7830 partes de estireno en el cual se hallan disueltos 40 partes de disulfuro de diisopropilxantógeno. El recipiente de mezclado se enjuaga con nitrógeno y a continuación se agregan 5265 partes de butadieno. De esta emulsión monómera (entrada I) se introducen 3375 partes en el reactor. Se calienta a 130°C y alcanzados los 75°C se comienza introduciendo el resto de la emulsión monómera (entrada I). El tiempo de adición asciende a 2 a 3 horas, manteniéndose la temperatura de polimerización de 130°C. Simultáneamente con la entrada I se introducen 5400 partes de una solución de persulfato potásico acuosa al 2 % en la caldera de polimerización (entrada II). Terminada la adición de las entradas I y II se agregan 1350 partes de una solución de persulfato potásico acuosa al 2 % en el curso de 30 minutos al reactor (entrada III). Se obtiene una dispersión al 50 %, poco viscosa y exenta de coágulo que constituye una película clara, de buena adherencia sobre vidrio y que tiene una tensión superficial de 62 dyn/cm.

Ejemplo 3

En un reactor de polimerización resistente a la compresión se introducen 4810 partes de agua, 40 partes de per-

sulfato potásico, 100 partes de la sal sódica del ácido poli-2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (valor K: 40), 135 partes de amida de ácido metacrílico y 1350 partes de una solución acuosa al 3 % de pirofosfato sódico. Se enjuaga con nitrógeno y a continuación se somete a una presión de nitrógeno de 1 atmósfera de sobrepresión (recipiente).

En un recipiente de mezclado se mezclan bajo agitación 5265 partes de estireno en el cual se hallan disueltos 40 partes de disulfuro de diisopropilxantógeno, y 278 partes de ácido acrílico (entrada I). El recipiente se enjuaga con nitrógeno y a continuación se agregan 7830 partes de butadieno. De esta mezcla monómera se dan 700 partes en el reactor. Se calienta a 80°C y al alcanzarse 50°C se comienza agregando el resto de la mezcla monómera (entrada I). El tiempo de alimentación asciende a 7 a 8 horas, manteniéndose una temperatura de polimerización de 80°C. Simultáneamente con la entrada I se introducen 5400 partes de una solución de persulfato de potasio acuosa al 2 % en el reactor (entrada II). Terminadas las entradas I y II se agregan otras 1350 partes de una solución de persulfato de potasio acuosa al 2 % en el curso de 30 minutos (entrada III). Se obtiene una dispersión al 50 % exento de coágulo que da una película clara que posee una buena adherencia sobre vidrio y una tensión superficial

de 62 dyn/cm.

Ejemplo 4

En una caldera de agitación se introducen 1160 partes de
agua, 87 partes de una solución de sal sódica del poli-
5 γ -sulfopropilmetacrilato (valor K: 40), 0,5 partes de
laurilsulfato sódico, 32 partes de metacrilamida y 1,5
partes de persulfato de potasio, y se calientan a 90°C.
A continuación se agregan durante 3 horas las entradas I
y II abajo descritas bajo agitación al recipiente calen-
10 tado a 90°C.

entrada I: 773 partes de estireno
773 partes de iso-butilacrilato
23 partes de ácido acrílico

15 entrada II: solución de 8 partes de persulfato de po-
tasio en 392 partes de agua.

A continuación se sigue polimerizando por 1 hora. Se ob-
tiene una dispersión al 50 % estable que forma una pelí-
cula clara y que tiene una tensión superficial de 62 dyn/
cm.

20 Ejemplo 5

En una caldera de agitación resistente a la compresión se
introducen bajo agitación 650 partes de agua, 1 parte de
pirofosfato sódico, 0,5 partes de laurilsulfato sódico,

1 parte de persulfato sódico y 50 partes de una solución acuosa al 20% de una sal sódica del poli- -sulfopropilmetacrilato (valor K: 90) y se calientan a 60°C. Al recipiente se agregan agitando las entradas I y II abajo especificadas en el curso de 5 horas a 60°C.

entrada I: 850 partes de cloruro de vinilideno
 100 partes de n-butilacrilato
 45 partes de estilacrilato

entrada II: solución de 5 partes de persulfato sódico
 en 200 partes de agua.

A continuación se sigue polimerizando todavía por 1 hora. Se obtiene una dispersión al 50% exenta de coágulo de una tensión superficial de 58 dyn/cm que dá una película viscosa.

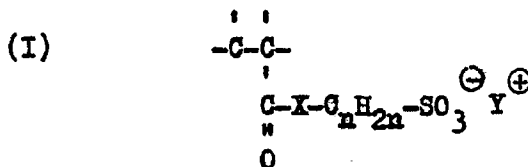
Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamenta.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polimerizado, caracterizado porque comprende polimerizar monómeros olefinicamente insaturados en un medio acuoso que contiene un dispersante, empleando los catalizadores de polimerización usuales, y porque el medio acuoso contiene como dispersante unos polimerizados hidrosolubles que presentan repetidas unidades de la fórmula general

5

10



en la que X representa -O- y -NH-, Y[⊕] significa H[⊕] ó NH[⊕] o un catión y n representa un número entero de entre 1 y 8.

15

2. Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polimerizado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25

8 FEB 1977

Madrid,

BASF, AKTIENGESELLSCHAFT,

DEUTSCHE BANK AG
AGENCIAS DE CREDITO