

20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pro-
puesta de descripción y según el con-
tenido de la Memoria a junta.

(10) ES	(11) NUMERO	(12) AT
(21)	7462831	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	30-9-1.977	



PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
118355/76	1-10-1.976	JAPON
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K; C08F	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE TENSOACTIVO NO IONICO.		
(71) SOLICITANTE (S1)		
KAO SOAP CO., LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1, 1-chome, Nihonbashi-Kayabacho- Chuo-Ku, Tokyo , Japon		
(72) INVENTOR (ES)		
Yuzuru Ogata; Takeshi Kawaguchi; Ikuya Kinoshita; Hirokazu Nakaya ma y Toshinao Ukena todos de nacionalidad japonesa.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 o cauchos moldeables o pueden ser utilizados en estado emul-
sionado para adhesivos, procesado del papel, procesado de
fibras u otras aplicaciones industriales generales.

5 Para la polimerización en emulsión se han utilizado
como emulgentes agentes tensoactivos aniónicos, como sulfa-
tos de alcoholes de cadena larga, alquilbencenosulfonatos
y jabones y agentes tensoactivos no iónicos como éteres po-
10 lioxietilentalquílicos, éteres polioxietilentalquilfenílicos,
ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitano o ésteres
de ácidos grasos de polioxietileno, solos o en mezclas de
agentes tensoactivos aniónicos y no iónicos.

15 El emulgente particular utilizado en el proceso de
polimerización en emulsión ejerce una influencia importante
no solamente sobre las reacciones de iniciación y propaga-
ción en la polimerización sino también sobre la estabilidad
de la emulsión de resina polimerizante y además sobre las
estabilidades mecánica y química de la emulsión de resina
resultante y sobre la estabilidad de la emulsión cuando se
solidifica o almacena.

20 En general, los agentes tensoactivos aniónicos pre-
sentan gran actividad emulsionante y las emulsiones de resina
formadas mediante el uso de estos agentes aniónicos presen-
tan estabilidad mecánica superior. Sin embargo, los agentes
25 tensoactivos aniónicos tienen el inconveniente de que si se
mezclan con la emulsión cationes polivalentes, como iones
calcio, iones aluminio, iones magnesio o iones bario, se for-
man sales insolubles que desemulsionan al sistema. Por con-
siguiente, es difícil utilizar un agente tensoactivo anió-
nico como emulgente cuando la resina emulsionada se pone en
30 uso mediante la adición de un material de carga tal como un

1 pigmento inorgánico o sales u óxidos de diversos metales.
Es preferible emplear un agente tensoactivo no iónico en este último caso.

5 Teniendo en cuenta sus estructuras moleculares, se deduce que los agentes tensoactivos no iónicos no son tan sensibles a ciertos iones como los agentes tensoactivos iónicos y presentan una estabilidad química mayor que los agentes tensoactivos iónicos. Sin embargo, durante la reacción de polimerización se forma una gran cantidad de productos aglomerados y la estabilidad mecánica de la emulsión de resina resultante no es satisfactoria cuando se emplean como emulgentes para la polimerización en emulsión los éteres polioxietilentalquílicos, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno o ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitano.
10 Por otra parte, la cantidad de productos aglomerados formada es pequeña y la emulsión de resina resultante es superior en estabilidad mecánica y química cuando se emplea como emulgente para la polimerización en emulsión un éter polioxietilentalquilfenílico. Por esta razón, los éteres polioxietilentalquilfenílicos han sido los preferidos para uso como emulgentes en la polimerización en emulsión de los monómeros vinílicos.

15 Sin embargo, en los últimos años la transformación de las aguas residuales se ha convertido en un grave problema y el contenido en aceite y el valor COD del agua residual están estrictamente regulados. Los éteres polioxietilentalquilfenílicos, que han sido empleados convencionalmente como emulgentes para la polimerización en emulsión, contienen núcleos bencénicos en sus segmentos líofilos y son extraordinariamente difíciles de descomponer por ataque microbiológico.
20 Para separar o recuperar los mismos del agua residual, se re-

25
30

1 quiere un equipo de gran tamaño y grandes gastos. Además,
es indeseable introducir alquilfenol sin descomponer en las
masas de agua como lagos, ríos y mares, debido a su carácter
venenoso. Por esta razón, ha desaparecido el uso de nonilfe-
5 nol en los países europeos. Se requiere un nuevo agente ten-
soactivo no iónico que pueda ser utilizado en lugar de los
éteres polioxietilenalquulfenólicos.

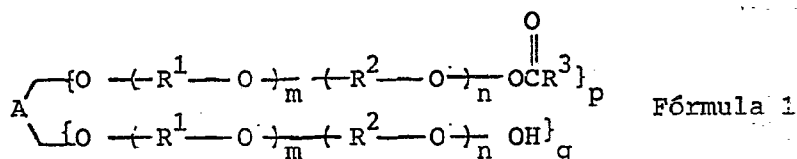
COMPENDIO DE LA INVENCION

10 Hemos descubierto un agente tensoactivo no iónico
que puede ser descompuesto fácilmente por los microorganis-
mos y que puede ser utilizado eficazmente como emulgente pa-
ra la polimerización en emulsión para preparar una emulsión
de resina con estabilidad mecánica y química superiores. He-
mos encontrado que durante la reacción de polimerización so-
15 lo se forma una pequeña cantidad de productos aglomerados y
puede obtenerse una emulsión de resina de baja viscosidad y
con buena estabilidad mecánica y química mediante el uso de
un agente tensoactivo no iónico con una estructura molecular
particular como emulgente en la polimerización en emulsión.

20 Específicamente, esta invención proporciona un emulgen-
te para la polimerización en emulsión que forma una emulsión
de resina de baja viscosidad con buena estabilidad mecánica
y química, estando constituido esencialmente el emulgente por
un agente tensoactivo no iónico que se prepara por adición
25 de 30 a 100 moles de un óxido de alquileo a 1 mol de un
alcohol polihídrico que contiene de 3 a 10 grupos hidroxilo
funcionales y después esterificación del compuesto resul-
tante para introducir con ello uno a dos moles de un grupo
acilo de 6 a 22 átomos de carbono.

30 El grupo preferido de emulgentes de acuerdo con esta

1 invención incluye los ésteres de ácidos grasos de cadena
larga de los productos de adición de alcoholes polihídricos
a óxidos de polialquileno, como se describe en la siguiente
Fórmula 1, como principal componente:



10 En la Fórmula 1 anterior, A es un resto de un alcohol
polihídrico alifático o alicíclico que contiene (p + q) grupos
hidroxilo, donde p y q son números definidos por las siguientes
relaciones: $3 \leq p + q \leq 10$ y $1 \leq p \leq 2$; R^1 y R^2 son grupos
alquileo de 2 a 4 átomos de carbono, respectivamente y R^1 y
 R^2 pueden ser iguales o diferentes; R^3 es alquilo o alqueni-
15 lo de 5 a 21 átomos de carbono y m y n son números definidos por
la relación $30 \leq (m+n) \times (p+q) \leq 100$.

20 Los alcoholes polihídricos empleados en esta invención
incluyen los alcoholes polihídricos C_3 - C_{10} que derivan de sa-
cáridos naturales como glicerina, adonita, eritrita, ramnosa
manitol, sorbitol, dulcitol o inositol, polialcoholes sinté-
ticos y disacáridos como la sacarosa. El óxido de etileno,
el óxido de propileno o el óxido de butileno, solos o en com-
binación, se adicionan a cada uno de los grupos hidroxilo de
los alcoholes en una relación molar de 30 a 100 moles, pre-
feriblemente de 30 a 80 moles, del óxido de alquileno por
25 cada mol del alcohol polihídrico de partida, por el método
convencional. Uno o los dos grupos hidroxilo terminales del
aducto de óxido de polialquileno resultante son esterifica-
dos con un ácido graso de cadena larga de 6 a 22 y preferible-
mente de 14 a 18 átomos de carbono, con lo que se forman los
30 compuestos de Fórmula 1. Alternativamente, pueden obtenerse

1 los mismos compuestos esterificando primero los alcoholes polihídricos y después adicionando los óxidos de alquileno deseados a los alcoholes polihídricos esterificados.

5 Aunque los ésteres de ácidos grasos de cadena larga y los aductos de óxido de polialquileno de los alcoholes polihídricos de acuerdo con esta invención pueden ser sintetizados por el método generalmente conocido antes mencionado, a continuación daremos una descripción detallada del método de síntesis.

10 En general, puede emplearse el método convencional para sintetizar los aductos de óxido de polialquileno de los alcoholes polihídricos, cuyos aductos pueden utilizarse como intermediarios para la preparación de los emulgentes antes mencionados. Sin embargo, se recomienda el siguiente procedimiento cuando los polialcoholes de partida no están fundidos
15 o tienden a cambiar de estructura química por reacciones complejas, tales como deshidratación o descomposición intramolecular o intermolecular, bajo las condiciones normales de la reacción de adición de los óxidos de alquileno, como ocurriría en el caso de la sacarosa. El procedimiento recomendado
20 comprende las operaciones de dispersar el alcohol polihídrico de partida en un disolvente como tolueno o xileno, agregar un catalizador básico comúnmente utilizado como hidróxido sódico y después añadir la cantidad deseada de un óxido
25 de alquileno a la temperatura ambiente y bajo presión, para obtener así un aducto. En el procedimiento alternativo, puede agregarse un óxido de alquileno a un alcohol polihídrico utilizando un catalizador básico y un medio de reacción como agua, etilenglicol o glicerina. La cantidad de medio de reacción
30 empleada es lo más pequeña posible, siempre que la mez-

1 cla de reacción se encuentre en forma líquida a la tempera-
tura de reacción de manera que pueda adicionarse el óxido
de alquileno al alcohol. En este último procedimiento, es
5 necesario agregar un exceso del óxido de alquileno, cuyo
exceso es equivalente a la cantidad de óxido de alquileno
que se combina con el medio de reacción con objeto de adi-
cionar al alcohol polihídrico la cantidad deseada del óxido
de alquileno.

10 Después el aducto de óxido de polialquileno del alco-
hol polihídrico se esterifica con un ácido graso de cadena
larga mediante un método de esterificación convencional,
empleando un catalizador básico.

15 Como se ha indicado anteriormente, el emulgente de
esta invención también puede ser sintetizado por el procedi-
miento que consiste en sintetizar preliminarmente un éster
de ácido graso de cadena larga de un alcohol polihídrico y
después adicionar un óxido de alquileno al producto resul-
tante.

20 Los agentes tensoactivos no iónicos así obtenidos
presentan propiedades extraordinariamente mejoradas en com-
paración con los emulgentes convencionales constituidos por
cualquiera de los agentes tensoactivos no iónicos conocidos.
El emulgente de esta invención ejerce una intensa actividad
emulsionante cuando se utiliza en la polimerización en emul-
25 sión de monómeros con enlaces vinílicos y presenta las venta-
jas de que la cantidad de aglomerados o terrones formada du-
rante la reacción de polimerización es extraordinariamente
pequeña, la emulsión de resina formada es suficientemente
estable para almacenarla durante un largo tiempo y dicha emu-
30 sión de resina presenta una estabilidad química y mecánica

1 superior y baja viscosidad. Se considera que las ventajosas
características mencionadas del emulgente de Fórmula 1 están
estrechamente relacionadas con su estructura molecular, que
es diferente de la de los emulgentes no iónicos convencional
5 mente conocidos. En términos estructurales, el emulgente de
esta invención tiene una estructura molecular donde un grupo
alquilo de cadena larga forma un tronco sobre el que están
insertados los restos de alcohol polihídrico de los cuales
10 salen los grupos poli(oxialquileno) en forma de abanico, es-
tando interpuestos los restos de alcohol polihídrico entre
el tronco formado por la cadena alquílica y los inserciones
formadas por restos de alcohol polihídrico para formar por-
ciones intermedias que combinan la porción del tronco con la
15 porción de las inserciones. Debido a esta estructura molecu-
lar particular, el emulgente de la invención ejerce una inten-
sa actividad dispersante que no podría esperarse de los agen-
tes tensoactivos no iónicos conocidos. En contraposición con
el emulgente de esta invención, el éster de ácido graso de
20 polioxietilensorbitano no puede adsorber suficientemente la
fase dispersa debido a impedimento estérico y por lo tanto
no ejerce una actividad dispersante suficientemente intensa,
porque se prepara primero esterificando el sorbitol y des-
pués adicionando el óxido de etileno de manera que su grupo
25 alquilo está directamente combinado con los restos de alcohol
polihídrico produciendo impedimento estérico, incluso aunque
el tronco esté formado por una cadena alquílica, las inser-
ciones formadas por restos de alcohol polihídrico y las pro-
longaciones en forma de abanico formadas por grupos poli(oxi-
30 alquileno). De hecho, como se ilustrará en los siguientes
Ejemplos de Referencia, si se utiliza el éster de polioxieti-

1 lensorbitano convencional en la polimerización en emulsión, los polímeros formados se aglomeran durante la reacción de polimerización de manera que no puede formarse una emulsión polimérica estable.

5 En la polimerización en emulsión comúnmente se utilizan como emulgentes agentes tensoactivos no iónicos con un valor del BHL de 13 a 17. De acuerdo con esta invención, pueden emplearse naturalmente en la polimerización en emulsión emulgentes con un valor BHL superior a 13 y se emplean pre-
10 feriblemente los que presentan un valor BHL de 17 a 19, porque tienen las estructuras características antes mencionadas.

Ha sido imposible formar una emulsión estable utilizando cualquier agente tensoactivo convencional con un valor BHL muy alto, por ejemplo superior a 17. En este aspecto, esta invención hace posible formar una emulsión que posee propiedades ventajosas incluso si se utiliza un emulgente con un valor tan alto del BHL.
15

Los emulgentes de acuerdo con esta invención pueden ser utilizados individualmente o en combinación y también pueden ser utilizados en combinación con cualquiera de los emulgentes tensoactivos convencionalmente conocidos.
20

Los óxidos de alquileo preferiblemente utilizados en esta invención son el óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, siendo los más preferidos el óxido de etileno y el óxido de propileno.
25

Puede conseguirse una velocidad de reacción apropiada cuando se utiliza el agente tensoactivo no iónico de esta invención para la polimerización en emulsión de la misma forma que en el caso de utilizar un agente tensoactivo no iónico convencional. Por consiguiente, pueden emplearse sin nin-
30

1 guna alteración el sistema y la técnica de polimerización
existentes.

5 De forma similar a los agentes tensoactivos no iónicos
convencionales, el agente tensoactivo no iónico de esta in-
vención puede utilizarse junto con cualquier agente tenso-
activo iónico eficaz.

Esta invención será descrita ahora haciendo referencia
a las Preparaciones (Ejemplos de Síntesis) y a los ejemplos
que constituyen realizaciones de esta invención.

10 Se observará que el procedimiento de preparación del
emulgente de esta invención no se limita a los procesos de
síntesis descritos en las siguientes Preparaciones ilustra-
tivas. Aunque en los ejemplos que siguen se describe prin-
cipalmente la polimerización en emulsión de monómeros acrí-
licos con fines ilustrativos, esta invención no se limita a
15 la polimerización en emulsión de dichos monómeros.

PREPARACION 1 (Control)

20 En una vasija de reacción a presión, de 5 litros de
capacidad y provista de agitador, se introducen 191,6 g de
una solución acuosa al 95 % de sorbitol (conteniendo 1 mol
de sorbitol) y se añaden a la mezcla 2 g de NaOH que actúa
como catalizador. A continuación se introduce óxido de eti-
leno en la vasija a 130-140°C, bajo una presión de 3 a 5 kg/
cm² manométricos, hasta que han reaccionado 1036 g de óxido
25 de etileno con el sorbitol para formar 1225 g del producto
de reacción que contiene POE (20)-sorbitol como principal
componente. El producto de reacción es un líquido viscoso de
color amarillo pálido que tiene un índice de OH de 323 (va-
lor calculado: 317).

30 En un matraz de reacción de 4 bocas y 2 litros de ca-

1 pacidad se introducen 1000 g del POE (20)-sorbitol así obte-
nido (conteniendo 0,816 moles de sorbitol) y 269 g (0,959 mo-
les) de ácido oleico y se lleva a cabo la reacción de deshi-
dratación y esterificación a 200-230°C hasta que se alcanza
5 un índice de acidez inferior a 1 mientras se hace borbotear
continuamente una pequeña cantidad de nitrógeno gaseoso a
través del matraz. Después se añaden a la mezcla 2,7 g de
ácido fosfórico, se agita la mezcla durante una hora más y
después se neutraliza y filtra para obtener 1245 g del éster
10 de ácido monooleico de POE (20)-sorbitol que es un líquido
transparente pardo claro. El éster resultante tiene un índi-
ce de acidez de 2,2, un índice de saponificación de 42,9 y
un índice de OH de 215,0.

PREPARACION 2 (Invención)

15 Se preparan 1743 g de POE (30)-sorbitol de forma si-
milar a la descrita en la Preparación 1, a excepción de que
la cantidad agregada de óxido de etileno es de 1554 g. El POE
(30)-sorbitol resultante es un líquido viscoso amarillo pá-
lido y presenta un índice de OH de 230 (valor calculado: 224).

20 Se obtienen 1268 g de éster de ácido sesquioleico de
POE (30)-sorbitol mediante un proceso de esterificación si-
milar al descrito en la Preparación 1, con la excepción de
que se hacen reaccionar 1000 g del POE (30)-sorbitol (con-
teniendo 0,574 moles de sorbitol) con 284 g (1,013 moles) de
25 ácido oleico y que la mezcla de reacción se neutraliza con
1,9 g de ácido fosfórico. El éster resultante es un líquido
transparente pardo claro con un índice de acidez de 2,0, un
índice de saponificación de 44,9 y un índice de OH de 135,8.

PREPARACIONES 3 a 5 (Invención) y 6 (Control)

30 Siguiendo el procedimiento descrito en la Preparación 1,

1 con la excepción de que se modifican las cantidades agregadas de óxido de etileno, respectivamente, se forma POE (60)-sorbitol con un índice de OH de 122,2 y POE (100)-sorbitol con un índice de OH de 75,2.

5 Después, siguiendo el procedimiento de esterificación descrito en la Preparación 1 a excepción de que se altera la relación ponderal de alimentación de cada uno de los POE (n)-sorbitol y la cantidad de ácido fosfórico neutralizante agregada, se forman las siguientes ésteres:

10 Preparación 3: Ester de ácido sesquioleico de POE (60)-sorbitol (Invención)
tol. Índice de acidez: 1,8,
Índice de saponificación: 25,7,
Índice de OH: 79,8

15 Preparación 4: Ester de ácido sesquioleico de POE (100)-sorbitol (Invención)
tol. Índice de acidez: 1,0,
Índice de saponificación: 17,0,
Índice de OH: 51,3

20 Preparación 5: Ester de ácido dioleico de POE (60)-sorbitol (Invención)
Índice de acidez: 1,6,
Índice de saponificación: 33,5,
Índice de OH: 68,9

25 Preparación 6: Ester de ácido trioleico de POE (60)-sorbitol (Control)
Índice de acidez: 1,8,
Índice de saponificación: 46,3
Índice de OH: 47,8.

PREPARACIONES 7 y 8 (Invención)

30 Siguiendo el procedimiento descrito en la Preparación 1, a excepción de que se modifica la cantidad agregada en peso del óxido de etileno, se forma POE (40)-sorbitol con un índice de OH de 178,2.

1 La reacción de esterificación es la misma que en la
Preparación 1 a excepción de que se emplea ácido láurico en
lugar de ácido oleico y se alteran las cantidades agregadas
5 del POE (n)-sorbitol y del ácido fosfórico neutralizante,
con lo que se forman los siguientes ésteres.

Preparación 7: Ester de ácido sesquiláurico de POE (40)-sor-
bitol

Indice de acidez: 2,0,

Indice de saponificación: 32,9,

Indice de OH: 124,3

10 Preparación 8: Ester de ácido sesquiláurico de POE (60)-sor-
bitol

Indice de acidez: 1,5,

Indice de saponificación: 23,2,

Indice de OH: 88,4.

15 PREPARACION 9 (Invención)

Síntesis del éster de ácido monoláurico de POE (50)-glicerina

20 Se agrega 1 g de sosa cáustica, que actúa como catali-
zador, a 92 g de glicerina y después se hacen reaccionar
2200 g del óxido de etileno con la glicerina en las mismas
condiciones de reacción que en la Preparación 1 para obtener
2286 g de POE (50)-glicerina que es un líquido transparente
e incoloro con un índice de OH de 74,8.

25 Después se hacen reaccionar 1000 g de la POE (50)-gli-
cerina resultante con 87,7 g de ácido láurico de la misma
forma que en el proceso de esterificación descrito en la
Preparación 1, a excepción de que se utilizan 15 g de arcilla
activada en lugar de ácido fosfórico, con lo que se
obtienen 1060 g del éster de ácido monoláurico de POE (50)-
30 glicerina. El éster resultante tiene un índice de acidez de

1 0,7, un índice de saponificación de 22,4 y un índice de-OH de 46,3.

PREPARACION 10 (Invención)

Síntesis del éster de ácido sesquiláurico de POE (60)-sacarosa

5 En una vasija de reacción a presión, de 5 litros, se introducen sucesivamente 2640 g de óxido de etileno y se hacen reaccionar con 342 g (1 mol) de sacarosa dispersos en 350 ml de xileno, en presencia de 1 g de catalizador de sodio metálico a 130-140°C, bajo una presión de 3 a 5 kg/cm²
10 manométricos. El xileno se separa por destilación a 100-120°C bajo una presión reducida inferior a 5 mm Hg para obtener 2980 g de POE (60)-sacarosa que es un líquido viscoso amarillo con un índice de OH de 152,5.

15 Después se hacen reaccionar 1000 g del POE (60)-sacarosa resultante con 101 g de ácido láurico en la forma descrita en el proceso de esterificación de la Preparación 1, a excepción de que se utilizan 1,0 g de ácido fosfórico para la neutralización, con lo que se obtienen 1088 g de éster de ácido sesquiláurico de POE (60)-sacarosa. El éster resultante tiene un índice de acidez de 1,4, un índice de saponificación de 25,3 y un índice de OH de 114,0.
20

PREPARACION 11 (Invención)

Síntesis del éster de ácido sesquioleico de POP (10)-POE (50)-

sorbitol

25 En una vasija de reacción a presión, de 5 litros de capacidad, se hacen reaccionar 683 g de óxido de propileno con una mezcla constituida por 191,6 g de una solución acuosa al 95 % de sorbitol y 2 g de sosa cáustica, que actúa como catalizador, a 110-120°C, bajo una presión de 2 a 4 kg/cm²
30 manométricos y después se hacen reaccionar con esta mez-

1 cla 2590 g de óxido de etileno, a 130-140°C y bajo una presión de 3 a 5 kg/cm² manométricos, para obtener 3460 g de POP (10)-POE (50)-sorbitol que tiene un índice de OH de 116,2.

5 Siguiendo el mismo procedimiento de esterificación descrito en la Preparación 1, a excepción de que se modifica la relación ponderal de POP (10)-POE (50)-sorbitol y ácido oleico y la cantidad de ácido fosfórico neutralizante, se forma el éster de ácido sesquioleico de POP (10)-POE (50)-sorbitol que tiene un índice de acidez de 1,3, un índice de saponificación de 25,0 y un índice de OH de 77,0.

EJEMPLOS

Formulación de polimerización (partes en peso)

15	Monómero	100
	Emulgente	5
	(Agente tensoactivo aniónico en el Ejemplo 10 y en el Ejemplo de Control 4)	0,1
	Persulfato potásico	0,1
20	NaHSO ₃	0,05
	Agua desionizada	150

Operación de polimerización

25 El emulgente se introduce en un matraz de 4 bocas y se agrega agua desionizada para disolverlo. Después de sustituir totalmente el aire del sistema por nitrógeno, se agrega KPS a la mezcla de reacción, se agita durante 30 minutos bajo una corriente de nitrógeno gaseoso y después se agregan 10 partes en peso del monómero. Cuando la temperatura del sistema de reacción llega a 50°C, se añaden 10 g de una solución acuosa al 0,5 % de NaHSO₃ y después se ajusta la temperatura del sistema a 60°C. Se agregan gota a gota a la mez

30

1 cla de reacción, a lo largo de 1 hora, las 90 partes restantes
del monómero. Una vez completada la adición gota a gota
del monómero, la mezcla se madura a 60°C durante una hora
más. La velocidad de agitación es de 400 rpm durante todas
5 estas operaciones.

Evaluación de la polimerización

1) Estabilidad de polimerización

10 Una vez completada la polimerización, el látex re-
sultante se filtra por un tamiz metálico de 10 mallas (JIS)
y el producto aglomerado se retira, se lava con agua, se
seca y se pesa. El peso del producto aglomerado se convier-
te en porcentaje, basándose en el peso del monómero y ese
porcentaje está registrado en la tabla bajo el título "Es-
15 tabilidad de polimerización". Cuanto menor es el valor que
se encuentra bajo este título, más estable es la polimeri-
zación, es decir, se forman menos aglomerados de gran ta-
maño.

2) Viscosidad

20 El látex utilizado en el epígrafe 1) se somete a una
medida de viscosidad a 25°C con un viscosímetro Brookfield.

3) Tamaño de partícula

25 Se mide el tamaño de las gotitas mediante una medida
de turbidez simplificada. La emulsión polimérica se diluye
hasta un contenido en polímero del 0,1 % en peso y se mide
la turbidez de la emulsión diluida utilizando el turbidíme-
tro modelo UV-200 construido por Shimazu Seisakusho Ltd. Se
mide la turbidez de las emulsiones que contienen gotitas de
tamaños conocidos para obtener una curva de calibrado que da
30 el tamaño de la gotita en función de la turbidez. Mediante
esta curva de calibrado, se determina el tamaño de las go-

1 titas.

4) Valor del pH

Se mide el pH de una solución acuosa al 5 % del látex.

5) Estabilidad mecánica

Se introducen 40 g de látex en un vaso de precipitados alto de 200 ml y se agita a una velocidad de 4000 rpm durante 5 minutos utilizando una mezcladora de laboratorio. El producto aglomerado se filtra por un tamiz metálico de 100 mallas (JIS), se lava con agua, se seca y se pesa. Se registra el porcentaje de producto aglomerado con respecto al sólido total. Cuanto menor es el valor de este porcentaje, mayor es la estabilidad mecánica de la emulsión.

6) Relación de conversión

Una vez completada la polimerización, se toma una cantidad predeterminada de cada látex, se seca a 80°C durante la noche a presión reducida y después se pesa. Se determina la relación de conversión comparando el peso realmente medido con el valor teórico.

7) Estabilidad en almacenamiento

En un frasco de polietileno de 1 litro se introduce 1 kg de la emulsión de polímero y se deja en reposo a la temperatura ambiente. Se evalúa la estabilidad de la emulsión basándose en el periodo de tiempo durante el cual la emulsión es estable sin formar un polímero precipitado que no pueda ser dispersado de nuevo o sin perder su fluidez debido a la solidificación de la emulsión de polímero para formar una pasta.

Las clasificaciones contenidas en la tabla tienen los siguientes significados:

- 1 1 - Estable durante más de 3 meses
- 2 - Estable durante 1 a 3 meses
- 3 - Estable durante 1 semana a 1 mes
- 4 - Estable durante 1 día a 1 semana.

5 Los resultados de las evaluaciones antes mencionadas se encuentran en la Tabla I.

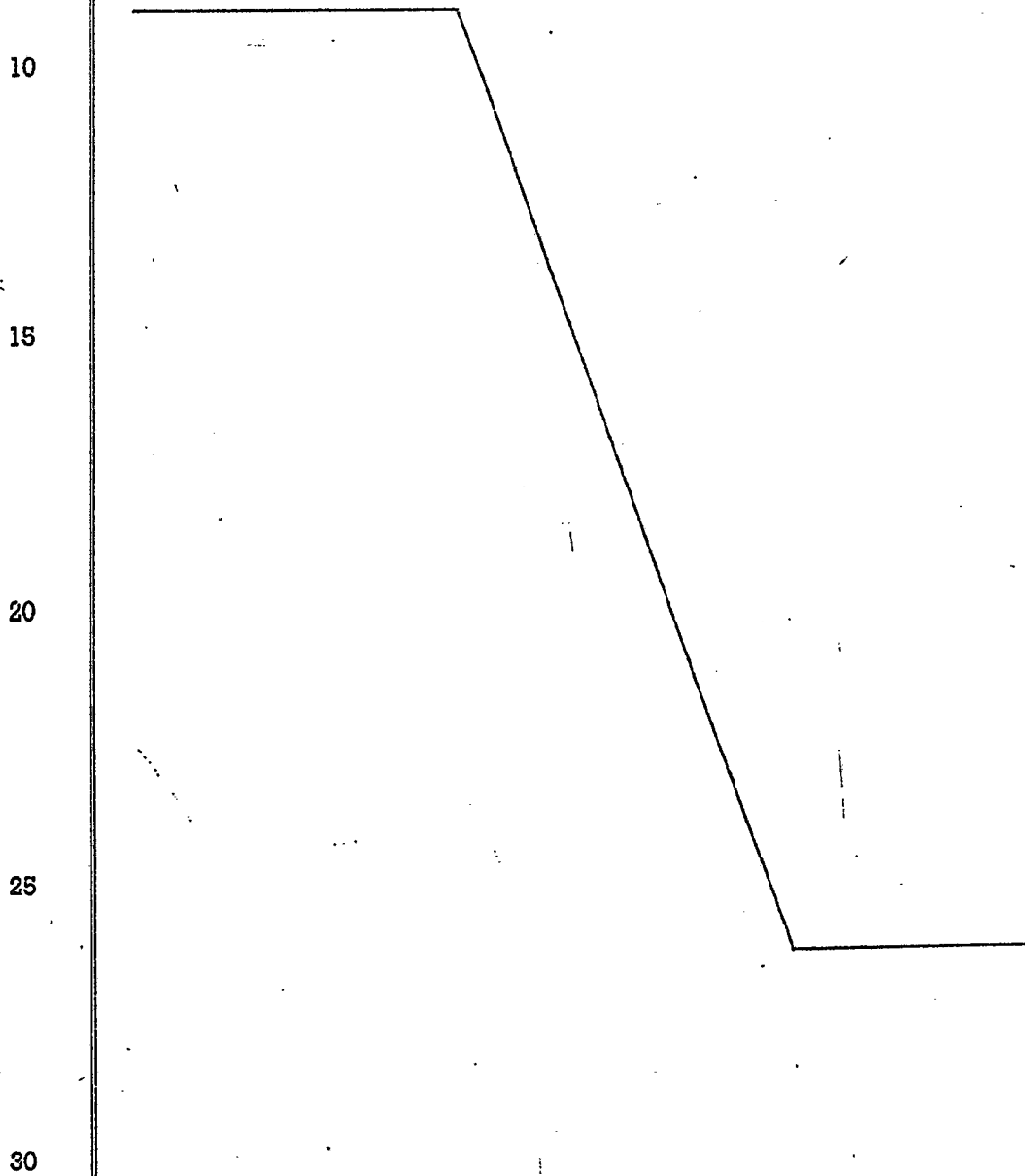


TABLA I

Ej.	Emulgente (Preparación n°)	Monómero	Relación de conversión (%)	Viscosidad (cps)	pH	Tamaño de partícula (micras)	Estabilidad de polimerización (%)	Estabilidad en almacenamiento	Estabilidad mecánica (%)	Observaciones
1	2	acrilato de etilo	100,0	30,0	3,9	0,3	1,2	1	2,0	
2	3	"	100,0	27,1	3,3	0,2-0,3	1,0	1	1,5	
3	4	"	100,0	35,0	3,6	0,2	1,5	1	1,3	
4	5	"	99,3	32,0	3,8	0,2-0,3	1,5	1	2,0	
5	7	acrilato de butilo	100,0	17,8	3,9	0,2-0,3	2,1	1	3,3	
6	8	"	100,0	16,8	3,8	0,3	3,0	1	3,5	
7	9	"	99,2	32,0	4,0	0,3-0,4	3,5	1	3,9	
8	10	"	100,0	20,0	4,0	0,3	3,2	1	3,3	
9	11	acrilato de etilo	100,0	20,0	4,0	0,2	1,0	1	1,2	
10	3 + Emal*2 2F	"	99,0	72,0	4,2	0,14	0,3	1	2,6	Agente tenso-activo mixto
Control 1	1	acrilato de etilo	La estabilidad de polimerización era extraordinariamente mala y casi toda la composición se coaguló durante la polimerización							
Control 2	6	"	Igual que en el caso anterior							
Control 3	Emulgen*1 950	Acrilato de butilo	95,5	51,0	4,0	0,3-0,4	5,4	1	5,2	
Control 4	Emulgen 950 + Emal 2F	Acrilato de etilo	99,0	123	4,0	0,14	1,3	2	6,9	Agente tenso-activo mixto
Control 5	Emulgen 950	"	99,3	46,7	4,2	0,2-0,3	2,5	1	5,8	
Control 6	Tween 20*3	"	98,9	36,1	7	0,3	13,7	3	11,3	pH ajustado con NaOH
Control 7	Tween 20	"	La estabilidad de polimerización fué extraordinariamente mala y casi toda la composición se coaguló durante la polimerización							
Control 8	Tween 80*4	"	Igual que en el caso anterior							

*1: El Emulgen 950 es éster nonil-fenilico de polioxietileno (P = 50)

*2: Alcohol del aceite de coco-sulfato sódico

*3: Aducto comercial de óxido de etileno y un éster de ácido graso de sorbitol (BHL = 16,7)

*4: Aducto comercial de óxido de etileno y un éster de ácido graso de sorbitol (BHL = 15,0).

TABLA I

Ej.	Emulgente (Preparación n°)	Monómero	Relación de conversión (%)	Viscosidad (cps)	pH	Tamaño de partícula (micras)
1	2	acrilato de etilo	100,0	30,0	3,9	0,3
5	3	"	100,0	27,1	3,8	0,2-0,3
	4	"	100,0	35,0	3,6	0,2
	5	"	99,3	32,0	3,8	0,2-0,3
	7	acrilato de butilo	100,0	17,8	3,9	0,2-0,3
10	8	"	100,0	16,8	3,8	0,3
	9	"	99,2	32,0	4,0	0,3-0,4
	10	"	100,0	20,0	4,0	0,3
	11	acrilato de etilo	100,0	20,0	4,0	0,2
15	3 + Emal*2 2F	"	99,0	72,0	4,2	0,14
	Control 1	1 acrilato de etilo	La estabilidad de polimerización era extraordinaria se coaguló durante la polimerización			
	Control 2	6 "	Igual que en el caso anterior			
	Control 3	Emulgen*1 950 Acrilato de butilo	95,5	51,0	4,0	0,3-0,4
20	Control 4	Emulgen 950 + Emal 2F Acrilato de etilo	99,0	123	4,0	0,14
	Control 5	Emulgen 950 "	99,3	46,7	4,2	0,2-0,3
	Control 6	Tween 20*3 "	98,9	36,1	7	0,3
25	Control 7	Tween 20 "	La estabilidad de polimerización fué extraordinaria se coaguló durante la polimerización			
	Control 8	Tween 80*4 "	Igual que en el caso anterior			
	*1: El Emulgen 950 es éster nonilfenílico de polioxietileno ($\bar{P} = 50$)					
	*2: Alcohol del aceite de coco-sulfato sódico					
30	*3: Aducto comercial de óxido de etileno y un éster de ácido graso de sorbitol (BHL :					
	*4: Aducto comercial de óxido de etileno y un éster de ácido graso de sorbitol (BHL :					

TABLA I

Concentración de solución (%)	Viscosidad (cps)	pH	Tamaño de partícula (micras)	Estabilidad de polimerización (%)	Estabilidad en almacenamiento	Estabilidad mecánica (%)	Observaciones
100,0	30,0	3,9	0,3	1,2	1	2,0	
100,0	27,1	3,8	0,2-0,3	1,0	1	1,5	
100,0	35,0	3,6	0,2	1,5	1	1,3	
99,3	32,0	3,8	0,2-0,3	1,5	1	2,0	
100,0	17,8	3,9	0,2-0,3	2,1	1	3,3	
100,0	16,8	3,8	0,3	3,0	1	3,5	
99,2	32,0	4,0	0,3-0,4	3,5	1	3,9	
100,0	20,0	4,0	0,3	3,2	1	3,3	
100,0	20,0	4,0	0,2	1,0	1	1,2	
99,0	72,0	4,2	0,14	0,3	1	2,6	Agente tenso-activo mixto

a estabilidad de polimerización era extraordinariamente mala y casi toda la composición se coaguló durante la polimerización

Igual que en el caso anterior

95,5	51,0	4,0	0,3-0,4	5,4	1	5,2	
99,0	123	4,0	0,14	1,3	2	6,9	Agente tenso-activo mixto
99,3	46,7	4,2	0,2-0,3	2,5	1	5,8	
98,9	36,1	7	0,3	13,7	3	11,3	pH ajustado con NaOH

a estabilidad de polimerización fué extraordinariamente mala y casi toda la composición se coaguló durante la polimerización

Igual que en el caso anterior

de polioxietileno ($\bar{P} = 50$)

lico

y un éster de ácido graso de sorbitol (BHL = 16,7)

y un éster de ácido graso de sorbitol (BHL = 15,0).

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de un agente tensoactivo no iónico útil en la preparación de polímeros vinílicos que consiste en agregar de 30 a 100 moles de óxido de alquileo a 1 mol de un alcohol polihídrico que contiene de 3 a 10 grupos hidroxilo funcionales y esterificar dicho alcohol para introducir 1 a 2 moles de un grupo acilo de 6 a 22 átomos de carbono.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el valor BHL del agente tensoactivo no iónico está comprendido entre 17 y 19.

15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el grupo acilo es un grupo acilo alifático de cadena lineal.

20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el número de átomos de carbono en el grupo acilo es de 14 a 18.

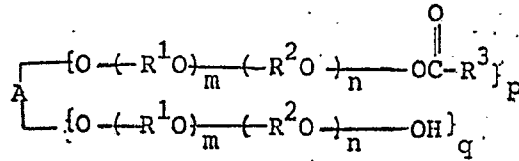
25 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el óxido de alquileo contiene de 2 a 4 átomos de carbono.

30 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, donde el óxido de alquileo es óxido de etileno.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente tensoactivo no iónico es el sesquioleato de un compuesto preparado por adición de 100 moles de óxido de etileno a sorbitol.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente tensoactivo no iónico responde a la fórmula

empírica:



donde A es el resto hidrocarbonado de un alcohol polihídrico alifático o alicíclico que contiene (p + q) grupos hidroxilo, donde p y q son números definidos por las siguientes relaciones: $3 \leq (p+q) \leq 10$ y $1 \leq p \leq 2$; R¹ y R² son grupos alquileo de 2 a 4 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes; R³ es alquilo o alqueno de 5 a 21 átomos de carbono y m y n son números definidos por la relación $30 \leq (m+n) (p+q) \leq 100$.

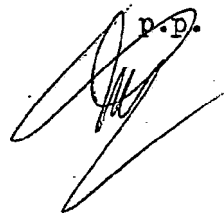
9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE TENSOACTIVO NO IONICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintidos páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 septiembre 1.977

BERNARDO UNGRIA

 p.p.