



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	463.818	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		3 Noviembre 1.977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 51 048.5	9 Noviembre 1.976	República Federal Alemana

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

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION DE MATERIAL SINTETICO CON ELEVADA ADHERENCIA EN HUMEDO"

71 SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -

72 INVENTOR (ES)	
1) Dr. Ernst Nölken.	De nacionalidad alemana ha cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57).

73 TITULAR (ES)
La misma solicitante.

74 REPRESENTANTE
D. Pablo Agudo Obregón

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION DE MATERIAL SINTETICO CON ELEVADA ADHERENCIA EN HUMEDO".

Memoria descriptiva

5 Es sabido que para la preparaci3n de dispersiones de material sint3tico por medio de polimerizaci3n por emulsionamiento de compuestos vinilicos se necesitan sustancias tensioactivas. Los emulgentes utilizados habitualmente en
10 ello tienen predominantemente estructuras hidr3fugas de hidrocarburo, por ejemplo cadenas de parafina con 12 a 18 3tomos de carbono, que esten enlazadas a uno o a varios grupos hidr3filos tales como acetilato, carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato.

 Se sabe adem3s que emulgentes, que permanecen en el material sint3tico despu3s de la precipitaci3n del l3tex, pueden ejercer una influencia reductora de calidad sobre aquel. Sin embargo, en algunos casos, emulgentes que permanezcan en el l3tex pueden mejorar tambi3n sus propiedades, por
15 ejemplo 3cidos grasos o res3nicos en cop3meros de estireno y butadieno.

 En la polimerizaci3n de 3steres vinilicos que, debido a la f3cil saponificabilidad de los mon3meros, se efectua por medio de 3lcalis en la zona d3bilmente 3cida, los
20

sales de ácidos grasos son emulgentes menos adecuados, mientras que con compuestos tensioactivos que contienen grupos acetilato, sulfato, sulfonato, fosfato y fosfonato pueden prepararse los deseados látices altamente concentrados.

25 Dispersiones de material sintético, que contienen polímeros filmógenos a temperatura ambiente y que encuentran utilización como látices en el sector de la pintura, del papel, de materiales textiles y de adhesivos, contienen por 30 ello la mayor parte de las veces todavía el emulgente utilizado en la preparación del látex. Su eliminación, por ejemplo por medio de diálisis, requeriría otra etapa de procedimiento y no es tampoco necesaria de ninguna manera para numerosos campos de aplicación.

 En caso de utilizarse dispersiones de material sintético que contienen emulgentes en pinturas, que se aplican 35 a una base no absorbente tales como capas de barniz, no se obtiene sin embargo una adherencia suficiente en húmedo, de tal manera que la pintura se desprende nuevamente de la base. Para solucionar este problema se han hecho ya numerosas propuestas: 40

1. Preparación del látex sin adición de emulgentes mediante utilización de una concentración superior de peroxisulfato. Tales látices tienen el inconveniente de que solo 45 contienen polímeros de peso molecular relativamente bajo. Debido al elevado contenido de grupos sulfato, que proce

den del iniciador descompuesto, el polímero posee propiedades hidrófilas.

50 2. Polimerización por emulsiónamiento sin adición de emulgentes y copolimerización con semiésteres de ácido maleico. Pero de esta manera solo se pueden preparar látices con contenidos de sustancia sólida de 20 a 30% en peso. Para la concentración del látex es necesaria otra etapa de procedimiento.

55 3. Tratamiento de dispersiones de material sintético con etilenimina. En el caso de la etilenimina se trata sin embargo de un compuesto carcinógeno.

60 4. Copolimerización con monómeros que contienen grupos epoxídicos. Pero los compuestos epoxídicos pueden provocar no obstante alergias en los seres humanos. El contacto directo de por ejemplo acrilato de glicidilo con la piel puede producir daños muy graves.

65 5. Copolimerización con silenos insaturados. También aquí, para la obtención de la adherencia en húmedo, se requiere además del emulgente, del iniciador, de tampones y de los monómeros la adición de otro compuesto.

70 Se ha hallado ahora que estos inconvenientes no aparecen, si la dispersión de material sintético, que contiene polímeros filmógenos a temperatura ambiente con elevada adherencia en húmedo, consta de

a) polímeros o copolímeros de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, estireno, halogenuros de vinilo,

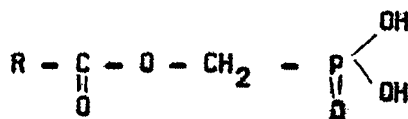
viniléteres, diolefinas, -olefinas o monómeros que contienen grupos nitrílicos, que se utilizan o bien solos o en mezcla,

b) eventualmente tampones, álcalis y polímeros solubles en agua

75

y como emulgente contiene sales de ésteres acílicos de ácido hidroximetanfosfónico de la fórmula

80



representando R un radical hidrocarburo con 5 a 23 átomos de carbono, en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros utilizados.

85

La preparación de ésteres de ácido hidroximetanfosfónico de ácido laurínico y su empleo como emulgente son conocidos en sí (memoria de la patente francesa 767 793). Este emulgente se utilizó ya antes en la preparación de dispersiones de material sintético (Angew. Chemie 71, (1959), 604). En esta publicación se describe junto a otros como emulgente hidrolíticamente desdoblable y se utiliza para la preparación de materias primas de barnices sin emulgente a base de copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo. La preparación de materia prima para barnices pulverulento, sin emulgente se efectúa allí precipitándose la emulsión de copolímero mediante modificación del valor de pH con

90

95

desdoblamiento del emulgente y se lava el polímero. En la publicación mencionada se describen también otros emulgentes desdoblables, adecuados para la preparación de materias primas para barnices sin emulgente.

100

Sorprendentemente se ha hallado ahora que de los emulgentes desdoblables citados el éster de ácido hidroximetanfosfónico de ácido láurico es el único que, sin ser el agente de la dispersión de material sintético, posee la propiedad de proporcionar emulsiones de polímeros que curan sin adherencia en húmedo en pinturas.

105

Para la preparación de la dispersión de material sintético según la invención se utilizan ahora sales de ésteres acilicos con 6 a 24, preferentemente con 8 a 16 átomos de carbono en el radical acilo del ácido hidroximetanfosfónico. El radical acilo puede ser en este caso lineal o ramificado. La preparación de estos emulgentes puede efectuarse mediante reacción de los correspondientes halogenuros de ácido con el ácido hidroximetanfosfónico a temperatura elevada, por ejemplo a 120°C. Como sales pueden emplearse la sal amónica, lítica, sódica, potásica y tetrametilamónica. Asimismo el ácido fosfónico puede ser neutralizado también con trietilamina, etenolamina, dimetileaminoetanol, propilamina o 2-amino-3-metil-propanol-(1). Son especialmente preferidas las sales primarias del ácido hidroxioctanfosfónico acilado, que se preparan mediante neutralización del

110

115

120

ácido hasta formar un valor de pH de la solución acuosa de 7, preferentemente de 5 a 6,8.

Las sales de los ácidos acilhidroximetanfosfónicos se utilizan en cantidades de 0,1 a 5, preferentemente en cantidades de 0,3 a 3% en peso, referido a la cantidad total de monómeros. Estas pueden disponerse previamente, añadirse dosificadamente después de iniciada la polimerización o disponerse previamente en parte y añadirse dosificadamente en parte. Preferentemente se dispone previamente 0,1 a 0,3 % en peso del emulgente en el baño, y el resto se añade dosificadamente durante la polimerización y en la fase de calentamiento posterior.

Según el procedimiento conforme a la invención pueden prepararse látices a partir de polímeros del tipo más diverso, que, después de la pigmentación, aplicación sobre un sustrato y secado, poseen la propiedad de proporcionar pinturas con adherencia en húmedo. Así el polímero puede estar preparado a partir de ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, i-butilato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena larga, lineales o ramificados con 5 a 18 átomos de carbono tales como éster vinílico de ácido 2-etilhexánico, éster vinílico de ácido láurico o ésteres vinílicos de una mezcla de ácidos carboxílicos isómeros, ramificados, con 10 átomos de C, a partir de ésteres de ácidos

acrilicos y metacrilicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo o metacrilato de butilo, a partir de estireno, de halogenuros de vinilo tales como fluoruro de vinilo, 150 cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, a partir de diolefinas tales como butadieno, cloropreno o isopreno, a partir de monómeros que contienen grupos nitrilos tales como acrilnitrilo, ésteres de ácido -cianacrilico o ésteres de ácido -cianetilacrilico, a partir de viniléteres tales como vinilmetiléter o 155 vinil-*i*-butiléter o a partir de -olefinas tales como etileno o isobutileno. Estos monómeros pueden ser utilizados o bien solos o en mezcla.

En la copolimerización o terpolimerización de los mencionados monómeros se eligen sus proporciones de cantidades 160 habitualmente, de tal manera que se forman polímeros cuya temperatura filmógena mínima se encuentra en el margen de 0 a 30°C. No obstante se pueden ajustar también temperaturas filmógenas superiores, y producirse la formación de película a temperaturas ambiente mediante adición de disolventes a la pintura.

165 Como iniciadores radicales se utilizan compuestos peroxi hidrosolubles, preferentemente las sales amónicas o de metales alcalinos de ácido peroxidisulfúrico. Estas pueden utilizarse también en combinación con peroxidifosfatos. Para aumentar la velocidad de polimerización o para activar la polimeriza- 170 ción incluso a temperaturas bajas pueden añadirse agentes

de reducción tales como sulfitos, ditionitas, o sulfoxilato de sodio-formaldehído y pequeñas cantidades de sales de metales pesados tales como las de hierro o de cobre. Como iniciadores pueden utilizarse también compuestos azoicos solubles en agua tales como las sales de metales alcalinos de ácido 2,2'-azo-bis-(2-cianovaleriánico). Los iniciadores se utilizan en cantidades habituales de 0,05 a 1, preferentemente de 0,1 a 0,4% en peso, referido a la cantidad total de monómeros. El iniciador puede disponerse previamente o añadirse dosificadamente. Si se utiliza un sistema Redox puede disponerse previamente el iniciador y el componente de reducción puede añadirse dosificadamente o viceversa.

La polimerización se efectúa a una temperatura de 25 a 90, preferentemente de 40 a 75°C.

Como tampón pueden utilizarse sales de ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos, tales como acetato de sodio, citrato de sodio, poliacrilato de sodio, las sales de monofosfatos y polifosfatos y de monofosfonatos y polifosfonatos, tales como hidrogenfosfatos disódico, pirofosfato tetrasódico, hexametáfosfato sódico, ácido sodio-1-hidroxietan-1,1-difosfónico o la sal sódica del ácido nitrilo-tris-(metileno-fosfónico).

Para el mantenimiento del valor de pH durante la polimerización pueden añadirse dosificadamente álcalis tales como sosa, potasa, lejía de sosa o lejía de potasa durante la polimerización.

Para aumentar la estabilidad del látex frente al almacenamiento, esfuerzo de cizalladura y congelación así como para aumentar su compatibilidad con pigmentos puede añadirse al látex compuestos de bajo o elevado peso molecular, solubles en agua, que no perjudiquen las propiedades de adherencia en húmedo. Como tales pueden mencionarse aquí laurato de amonio, hidroxietil-celulosa, polialcohol vinílico, ácido poli- α -oxiacrílico, las sales emónicas de copolímeros del estireno, etileno o vinilacetato con anhídrido maleico. Estos compuestos pueden incorporarse en el látex, disponiéndose en el baño antes de iniciarse la polimerización, añadiéndose desigualmente durante la polimerización o añadiéndose al látex después de la polimerización.

Las dispersiones de material sintético preparadas de esta manera se utilizan con ventaja en forma de aglutinantes en pinturas de dispersión de adherencia en húmedo. Frecuentemente se utilizan en este caso los pigmentos en forma de pastas, por ejemplo el dióxido de titanio dispersado en agua. Las pastas de pigmentos pueden contener agentes espesantes tales como derivados de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa o carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, polialcohol vinílico o ácido poli (met)-acrílico.

Para la mejor distribución de pigmento en agua se utilizan con frecuencia agentes dispersantes tales como

ácido poli-(met)-acrílico de bajo peso molecular o polifosfato de sodio. Componentes habituales de pastas de pigmentos son además cargas, agentes conservantes, agentes antiespumantes, amoníaco, álcalis tales como hidróxido de sodio o carbonato de potasio y disolventes tales como glicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, hexilenglicol o también glicoléteres tales como metilmonoglicoléter, metildiglicoléter o metiltriglicoléter, etilmonoglicoléter, etildiglicoléter o etiltriglicoléter, propilmonoglicoléter, propildiglicoléter o propiltriglicoléter, butilmonoglicoléter, butildiglicoléter o butiltriglicoléter. Otros disolventes habituales en pastas de pigmentos son ésteres glicólicos tales como acetato, propionato o butirato de monoglicol, diglicol o triglicol o ésteres de glicoléter tales como acetato, propionato o butirato de monoglicol, diglicol o triglicol metílico, etílico, propílico o butílico.

Los disolventes orgánicos se añaden a la pintura en 1 a 20% en peso, preferentemente 3 a 15% en peso, referido al peso total de la pintura.

Para la mejor dispersión del pigmento la pasta se elabora la mayor parte de las veces en disolventes, molinos de bolas o en mezcladoras de rodillos.

Las dispersiones de materiales sintéticos según la invención se distinguen además por el hecho de que en pinturas de dispersión poseen una elevada capacidad de fijación de pigmento y en masas de recubrimiento de papel sobre todo

a base de caolín/almidón/dispersión de material sintético proporcionan viscosidades menores que dispersiones de materiales sintéticos, habituales en el comercio, a base de estireno/butadieno.

250 La invención se explica por medio de los siguientes ejemplos. En este caso "partes" significan en cada caso "partes en peso", y "%" debe entenderse en cada caso "tanto por ciento en peso", si no se indica otra cosa.

Ejemplo 1

255 a) Preparación de dispersiones de material sintético

En un sistema de agitadores provisto de termómetro interno, refrigerador a reflujo y dos vasijas de dosificación se disponen previamente 600 partes de agua carente de electrolito y se lava durante 15 minutos con nitrógeno con agitación. Después de calentar a 75°C se añade 90 %
260 de una solución de iniciador a base de 2,54 partes de persulfato de amonio en 40 partes de agua, y se empieza con la adición dosificada de una solución de 8,9 partes de éster de ácido hidroximetansulfónico de ácido láurico
265 (con lejía de sosa parcialmente neutralizada, valor de pH=6) en 70 partes de agua así como una mezcla de 592 partes de acetato de vinilo y 148 partes de una mezcla de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos isómeros ramificados con 10 átomos de carbono.

270 La solución de emulgente se añade dosificada-

275 mente en 10 minutos, la mezcla de monómeros se añade do-
sificadamente en 3 horas. Después de concluirse la dosi-
ficación de emulgente se mantiene el valor de pH del me-
dio de reacción mediante adición dosificada de una solu-
ción al 1,25% de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y NaOH a 5. La preparación en
280 peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ con NaOH es de 53,37. Después de añadir
dosificadamente los monómeros se añade el restante 10%
de la solución de iniciador, y se agita ulteriormente
otra hora a 75°C, manteniéndose a 5 ulteriormente el va-
lor de pH mediante adición de la solución alcalina de pi-
rofosfato. El consumo asciende a 48 partes de la solu-
ción. Después de enfriar la dispersión a temperatura
ambiente, el valor de pH de la dispersión se ajusta de
285 5 a 6,5 con 52 partes de la solución alcalina de pirofo-
fato. Se obtiene una dispersión de copolímero de partí-
culas finas con un contenido de sustancia sólida de 48,5%
en peso. El diámetro medio de las partículas de látex
asciende a 0,11 μ . Una película de 0,15 mm de espesor
secada a 23°C y 65% de humedad relativa de aire no mani-
fiesta al cabo de 10 minutos ningún empañamiento todavía.

b) Preparación de la pintura de dispersión

295	Agua	41 partes en peso
	Hidroxietilcelulosa, solución acuosa al 3%	15,6 partes en peso
	Tripolifosfato de sodio	0,4 partes en peso

	Solución acuosa de amoniaco al 25%	1,0	partes en peso
	Poliscrilato de amonio, solución acuosa al 30%	3,0	partes en peso
	Agente conservante	2,0	partes en peso
300	Agente anticarpumante	3,0	partes en peso
	Dióxido de titanio(rutilo)	175	partes en peso
	Propilenglicol-(1,2)	10	partes en peso

Los componentes indicados anteriormente se homogenizan durante 10 minutos en un aparato dispersador, a continuación se mezclan agitando 710 partes de la dispersión de material sintético del ejemplo 1, que está ajustada a un valor de pH de 9,5 con una solución concentrada de amoniaco. Ato seguido se mezcla agitando la pintura con 10 partes de acetato de butildiglicol y 27 partes de propilenglicol.

310

a) Comprobación de la adherencia en húmedo

315

La pintura se extiende por medio de una cuchilla dosificadora de 200 μ sobre una placa de vidrio que está recubierta con una pintura de resina alquídica. La pintura se seca durante 24 horas a 23°C y 65% de humedad relativa del aire y a continuación se cepilla sobre un dispositivo de abrasión por medio de un cepillo de cerdas húmedo que se mueve en vaivén. Mediante una adición periódica de agua se mantiene húmeda la pintura. Después de 3.000 pasadas de un cepillo doble la pintura está

320

todavía inclúme.

Ejemplo 2.

325 Se procede como en el ejemplo 1, sin embargo a la dispersión de material sintético se añaden 140 partes de una hidroxigilcolulosa al 5 % tras la adición de la solución concentrada de amoníaco. Después del secado de la pintura se obtiene una pintura mate tal como en el ejemplo 1. Al comprobarse la adherencia en húmedo la pintura está todavía inclúme después de 3.000 pasadas de un cepillo doble.

330 Ejemplo 3.

335 Se procede tal como en el ejemplo 1, sin embargo a la dispersión de material plástico, tras la adición de la solución concentrada de amoníaco, se añaden 81 partes de una solución de sal amónica al 17,5% de un copolímero a base de estireno y anhídrido maleico en la proporción de 3 a 1 con un peso molecular medio de 2.200. Después del secado de la pintura se obtiene una pintura brillante, que al comprobarse la adherencia en húmedo, está todavía inclúme después de 3.000 pasadas de cepillo doble.

340 Ejemplos comparativos 1 a 7.

345 Se procede tal como en el ejemplo 1, sin embargo en lugar de ester de ácido hidroximetansulfónico de ácido láurico se utilizan 8,9 partes de los emulgentes expuestos en la tabla I, se preparan pinturas y se comprueban éstas tal como en el ejemplo 1 c.

Tabla I

Ejemplo Comparativo	Emulgente	Pesados de cepillo doble
1	Sulfato de sodio laurilo	795
350 2	Ester bis-(2-etilhexílico) de ácido sulfosuccínico	220
3	Sulfonato de dodecílbenzeno	230
4	Ter-butilfenol oxetilizado, sulfatado	554
5	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}$	210
6	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	650
355 7	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	148

Tal como muestran los resultados de la tabla I, con los emulgentes no se consigue ninguna adherencia en húmedo. Asimismo los emulgentes desdoblables de los ejemplos comparativos 5 a 7 son negativos. Con el emulgente desdoblable $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}$ no se pudo obtener ningún látex, ya que se inhibió la polimerización.

Ejemplo 4.

a) Preparación de las dispersiones de material sintético

En el sistema de agitadores descrito en el ejemplo 1 se disuelven en 600 partes de agua carente de electrolito, 0,9 partes de éster de ácido hidroxiastenfosfónico de ácido láurico y el ácido fosfónico se neutraliza en parte con lejía de sosa al 50% valor de pH = 5). Tras la adición de

370 2,54 partes de persulfato de amonio se lava durante 15 minutos con agitación con nitrógeno y a continuación se calienta a 65°C. Se añaden dosificadamente 740 partes de acetato de vinilo durante 3 horas. El valor de pH del medio de reacción se mantiene en este caso a 5 mediante adición de lejía de sosa al 1%. Después de terminar la adición de acetato de vi-
375 nilo se agita posteriormente durante 1/2 hora a 75°C, manteniéndose adicionalmente en 5 el vapor de pH. El consumo asciende a 33 partes de lejía de sosa al 1%. Después del enfriamiento de la dispersión a temperatura ambiente el valor de pH de la dispersión se ajusta de 5 a 6,5 con 47 partes de lejía de sosa al 1%, y se añaden otras 30 partes de
380 agua. Se obtiene una dispersión de poliacetato de vinilo de partículas finas con un contenido sólido de 47,6%. El contenido de monómeros restantes asciende a 0,18 %.

b) Preparación de la pintura de dispersión

385 La pasta de pigmento se prepara tal como en el ejemplo 1 b. A la pasta se mezclan agitando 710 partes de la dispersión de material sintético señalada anteriormente, la cual después de ajustar su valor de pH a 9,5 con solución concentrada de amoníaco se mezcló con 81 partes de la solución de sal
390 amónica del copolímero de estireno/anhidrido maleico del ejemplo 3.

c) La pintura se comprobó tal como en 1c y después de 3.000 pasadas de cepillo doble estaba todavía incólume.

Ejemplo comparativo 4

398 Se procede tal como en el ejemplo 4, sin embargo se utiliza
como emulgente éster bis-(2-etilhexílico) de ácido sulfocog
cínico (sal sódica). Cuando se ajusta la dispersión con so-
lución concentrada de amoniaco a un valor de pH de 7,5 se
inició la coagulación.

400 Ejemplo 5

En el sistema de agitadores descrito en el ejemplo 1, 8,9
partes de éster de ácido hidroxidistatfosfónico de ácido 161
rico se disuelven en 300 partes de agua corriente de electri-
lito y el ácido fosfónico se neutraliza parcialmente con
405 lejía de sosa al 50% (valor de pH =6). Tras la adición de
2,54 partes de persulfato de amonio se lava durante 15 minu-
tas con agitación con nitrógeno y se calienta a 75°C. Una
mezcla de 592 partes de acetato de vinilo y 148 partes de
una mezcla de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos 161
meros, ramificados con 10 átomos de carbono así como una
410 solución de 7 partes de ácido poli- α -oxiacrílico en 100
partes de agua, que está ajustada a un valor de pH de 7 con
lejía de sosa, se añaden dosificadamente en 3 horas. El
valor de pH del medio de reacción se mantiene en este caso
a 5 mediante adición de una solución de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaOH}$ al
415 1,25 %. Una vez finalizada la dosificación de monómeros se
agita posteriormente durante 1/2 hora a 75°C, manteniéndose
adicionalmente el valor de pH a 5. El consumo asciende a

21 partes de solución alcalina de pirofosfato. Después de
420 enfriar la dispersión a temperatura ambiente el valor de
pH de la dispersión se ajusta a 6,5 con 93 partes de la so-
lución alcalina de pirofosfato. Se obtiene una dispersión
de copolímero de partículas finas (diámetro medio de las
partículas de látex 0,147 μ) con un contenido sólido de
425 50,8%. Se prepara una pintura de dispersión tal como en
el ejemplo 1 b y se comprueba tal como en 1 c, la adhe-
sion en húmedo. La pintura está inclumada después de 3.000
pasadas de un cepillo doble.

Ejemplo comparativo 9

430 Si se procede tal como en el ejemplo 5, sin embargo en lu-
gar del emulgente de ácido fosfónico se utiliza sulfato de
sodio laurilo, se obtiene una dispersión de copolímero de
partículas finas al 51%. La pintura preparada tal como en
el ejemplo 5 está destruida después de 503 pasadas de un
435 cepillo doble.

Ejemplo comparativo 10

Se procede tal como en el ejemplo 5, sin embargo se utiliza
como emulgente éster bis-(2-etilhexílico) de ácido sulfó-
succínico. La pintura de dispersión preparada no pudo expg
440 rimentarse en cuanto a la adherencia en húmedo, ya que se
coaguló previamente.

Ejemplo 6

En un autoclave de agitación se introducen 10.000 partes de

agua con vacío. El agua se lava con nitrógeno con agitación
445 y a continuación se aplican a presión 20 atmósferas manométricas de etileno al autoclave. Después del calentamiento a 45°C se añaden dosificadamente 25 % de una solución de 173 partes de éster de ácido hidroximetanfosfónico de ácido láurico y 19 partes de disulfito de sodio en 2.000
450 partes de agua, que está ajustada a un valor de pH de 6,6 con lejía de sosa al 50%. Tras la adición dosificada de 1.270 partes de acetato de vinilo se añade dosificadamente una solución de 45 partes de persulfato de amonio en 400 partes de agua. La temperatura interior se ajusta a 60°C,
455 y en el transcurso de 5 horas se añaden dosificadamente la restante solución de emulgente así como otras 11.430 partes de acetato de vinilo. La presión de etileno se mantiene constante a 20 atmósferas manométricas. Tras la adición dosificada del acetato de vinilo se concluye la introducción de etileno, se añade dosificadamente una solución
460 de 15 partes de persulfato de amonio en 600 partes de agua y el contenido del autoclave se calienta a 85°C. Durante el aumento de temperatura y durante los primeros 30 minutos a 85°C se añaden dosificadamente una solución de 130 partes de éster de ácido hidroximetanfosfónico de ácido láurico en
465 1.170 partes de agua, que está ajustada a un valor de pH de 6,6 con lejía de sosa. Se sigue agitando durante una 1/2 hora a 85°C, a continuación se enfría a 30°C y se deja

que la dispersión se ocurra del autoclave. Se obtiene
470 una dispersión de copolímero de acetato de vinilo de parti-
culas finas con 1% de estireno en el copolímero y un cont-
enido de sustancia sólida de 50,9%. El diámetro medio de la
partícula de látex asciende a $0,22\mu$. Tal como en el ejem-
plo 3 se prepara una pintura de dispersión y se comprueba
475 su adherencia en húmedo. La pintura altamente brillante
está todavía incolora al cabo de 3.000 pasadas de un copi-
llo doble.

Ejemplo 7

En el sistema de agitadores descrito en el ejemplo 1 se
480 disponen previamente 600 partes de agua, 0,9 partes de
persulfato de amonio y 10% de una solución de 9 partes de
éster de ácido hidroximetanfosfónico de ácido láurico en
100 partes de agua, que está ajustada con lejía de sosa
a un valor de pH de 6. El colector se lava durante 15 mi-
485 nutos con nitrógeno con agitación y a continuación se calien-
ta a 60°C. Una mezcla de 370 partes de estireno y 370 par-
tes de acrilato de butilo así como el restante 90% de la
solución de emulgente se añaden sucesivamente en 3 horas.
Después de esto se añaden 0,45 partes de persulfato de
490 amonio en 20 partes de agua y se agita otros 30 minutos a
75°C. El látex de partículas finas se enfría a temperatura
ambiente, se ajusta a un valor de pH de 6,5 con 20 partes
de una solución de sosa al 1,25% y se filtra, separándose

3 partes (pesadas en húmedo) de producto coagulado.

495

Para la preparación de una pintura de dispersión se ajustan 710 partes de látex con solución concentrada de amoníaco a un valor de pH de 9,5, se mezclan agitando 18,8 partes de laurato de amonio al 20% así como 106 partes de una hidroxietilcelulosa al 10%. Adicionalmente se procede tal como en el ejemplo 1. Se obtiene una pintura mate que está todavía incólume al cabo de 3.000 pasadas de un cepillo doble.

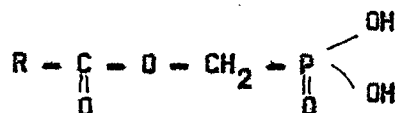
500

REIVINDICACIONES

505

1). Procedimiento para la preparación de una dispersión de material sintético con elevada adherencia en húmedo, que contiene polímeros filmógenos a temperatura ambiente, mediante polimerización o copolimerización de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, estireno, halogenuros de vinilo, viniléteres, diolefinas, α -olefinas o monómeros que contienen grupos nitrilo, que se utilizan o bien solos o en mezcla, en presencia de un iniciador que forma radicales y de un emulgente, caracterizado por el hecho de que como emulgente se utiliza una sal de un éster acílico del ácido hidroximetanfosfónico de fórmula:

515



significando R un radical hidrocarburo con 5 a 23 átomos de

carbano.

520 2). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que eventualmente se puede adicionar tampón, álcalis y polímeros solubles en agua.

525 3). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como emulgente se utiliza la sal amónica, litica, sódica, potásica o tetrametilamónica del ácido acilado hidroximetanfosfónico.

530 4). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como emulgente se utiliza una sal del ácido acilado hidroximetanfosfónico, obtenida mediante neutralización del ácido, hasta lograr un valor pH de la solución acuosa de 5 a 6,8.

535 5). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el emulgente se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros utilizados.

540 6). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el emulgente se dispone previamente en una cantidad de 0,1 a 0,3 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros utilizados, y el resto se añade dosificadamente después.

7). " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION DEL MATERIAL SINTETICO CON ELEVADA ADHERENCIA EN HUMEDO".

Esta memoria consta de 23 hojas foliadas y mecanogra-
fiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 3 de Noviembre de 1.977

A handwritten signature in black ink, appearing to be the letters 'ba' followed by a flourish.A small, stylized handwritten mark or signature at the bottom left of the page.