

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo
Industrial de los que figuran en el pro-
cedimiento de concesion y según se con-
tenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

473593

FECHA DE PRESENTACION

22 Septiembre 1978

AI



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 43 764.5	29 Septiembre 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 F y C 08 K	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN DISPERSION ACUOSA DE MATERIAL SINTETICO A BASE DE POLIMEROS VINILICOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Ernst Nölkon, de nacionalidad alemana, ha cedido sus derechos a la solici- tante (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-1957)		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. PABLO AGUDO OBRIGON		

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE MATERIAL SINTETICO A BASE DE POLIMEROS VINILICOS".

Resumen descriptivo

5 Es sabido que polimeros vinilicos pueden prepararse mediante polimerización por emulsión en presencia de compuestos tensioactivos; las látices obtenidas son sin embargo, por regla general inestables, si no contienen ningún otro estabilizador. Empleando grandes cantidades de emulgentes, especialmente eficaces, puede aumentarse ciertamente la estabilidad del látex contra la sollicitación mecánica, tal como bombas y agitación, pero al mismo tiempo se empeora debido a esto la termoestabilidad de los polimeros o la resistencia al agua de la película obtenida a base del látex. Algo similar vale para el empleo adicional de coloides protectores o de copolimeros de ácidos insaturados.

10 Misión de la invención es la creación de una dispersión acuosa de material sintético con elevada estabilidad frente al cizallamiento y buena termoestabilidad, que puede utilizarse sobre todo como vehículo para pinturas de dispersión y películas con buena adherencia en húmedo.

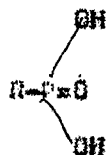
15 La invención se refiere al procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de material sintético, que contiene un polímero vinílico y un emulgente y que se caracteriza por el hecho de que el emulgente es una sal, soluble en agua, de un

ácido alcanfosfónico o de un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico o una mezcla de una sal tal con un ácido alcanfosfónico o con un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico, teniendo el radical alcohilo fijado al átomo de fósforo en cada caso 6 hasta 24 átomos de carbono y el radical alcohilo del grupo éster 1 hasta 8 átomos de carbono. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de la dispersión de material sintético mencionada anteriormente empleando una de las sales mencionadas anteriormente o la mezcla de sal y de ácido como emulgente.

Como emulgente para la dispersión acuosa de material sintético según la invención sirve una sal soluble en agua de un ácido alcanfosfónico o de un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico o una mezcla de una sal tal con un ácido alcanfosfónico o con un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico, teniendo el radical alcohilo fijado al átomo de fósforo en cada caso 6 hasta 24 átomos de carbono y el radical alcohilo del grupo éster 1 hasta 8 átomos de carbono.

Son preferidas sales de ácidos alcanfosfónicos de la fórmula (I)

40



I

así como sales de ésteres monoalcohílicos de ácido alcanfosfónico de la fórmula (II)

45



II

significando R en cada caso un radical alcohilo -preferentemente
lineal con 6 hasta 24, preferentemente 8 hasta 10 átomos de car-
bono, que puede estar sustituido con un radical fenilo, hidroxilo
50 lo o carboxilo, y R¹ significa un radical alcohilo - preferent-
mente lineal - con 1 hasta 8, preferentemente 1 hasta 4 átomos de
carbono. Son adecuadas por ejemplo sales de ácido n-hexanfosfóni-
co, de ácido n-octanfosfónico, de ácido n-nonanfosfónico, de
55 ácido n-decanfosfónico, de ácido n-dodecanfosfónico, de ácido
n-tetradecanfosfónico y de ácido n-hexadecanfosfónico, así como
sales del correspondiente éter monometílico, del éter monocti-
lico, del éter monopropílico y del éter mono-n-butílico.

Las sales de ácidos alcanfosfónicos o de éteres monocul-
cublicos de ácido alcanfosfónico, empleadas como emulgentes,
60 deben ser solubles en agua. Son especialmente adecuadas sales de
metales alcalinos, por ejemplo sales sodicas y sales potásicas y
sales amónicas, es decir sales de amonio y sales de aminas pri-
marias, secundarias o terciarias alifáticas. Como aminas alifáti-
cas son adecuadas preferentemente monoalcoholesaminas, dialcoholes-
65 aminas y trialcoholesaminas, cuyos radicales alcohilo son iguales o
diferentes y tienen en cada caso 1 hasta 4 átomos de carbono y
pueden estar sustituidos con un radical hidroxilo. Por ejemplo
se mencionarán metilamina, etilamina, propilamina, dietilamina,
70 dietilamina, dipropilamina, trimetilamina, trietilamina, triprop-
ilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dietil-
tilamina-etanol y 2-amino-3-etil-propanal-(1). Son igualmente

utilizables aminas cíclicas, por ejemplo piperidina, morfina y piperazina, así como poliaminas lineales, por ejemplo etilendiami
100 na, dietilentriamina y triilentetramina.

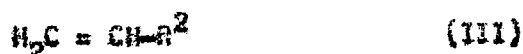
Los ácidos alcanfosfónicos se preparan mediante trans-
posición de fosfitos de trialcoholo o mediante reacción de fosfi-
tos de dialcoholo con olefinas en presencia de peróxidos y subse-
guiente hidrólisis completa de los diésteres del ácido alcanfosfó-
105 nico obtenidos. Los ésteres monoalcohólicos de ácido alcanfosfó-
nico se preparan mediante hidrólisis parcial de los diésteres de
ácido alcanfosfónico mencionados anteriormente (véase por ejemplo
memoria de patente alemana 24 41 783). Las sales utilizadas según
la invención se obtienen finalmente mediante neutralización de
110 los ácidos alcanfosfónicos o de los monoésteres de ácido alcanfo-
fónico con bases. Como bases se emplean hidróxidos, carbonatos
de metales alcalinos, amoniaco y carbonato de amonio así como las
aminas mencionadas anteriormente. Si se utilizan los ácidos alcan-
fosfónicos la neutralización puede efectuarse parcial o comple-
115 tamente, de tal manera que se forman sales primarias o secunda-
rias.

La polimerización de los monómeros vinílicos se efectúa
en presencia de por lo menos una sal que actúa como emulgente de
un ácido alcanfosfónico o de un éster monoalcohólico de ácido
120 alcanfosfónico. En este caso la sal puede añadirse a la mezcla
de polimerización como tal o puede formarse "in situ" mediante neu-
tralización de un ácido alcansulfónico o de un éster monoalcoholi-

ca de ácido alcanfosfónico. El emulgente puede disponerse previamente antes de iniciarse la polimerización o disponerse previamente de forma parcial y añadirse dosificadamente durante la polimerización.

La cantidad de sal de ácido alcanfosfónico o de sal de éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico, empleada en el procedimiento según la invención, asciende a 0,1 hasta 5, preferentemente a 0,3 hasta 3 por ciento en peso, referido a la cantidad total de los monómeros vinílicos. Las sales pueden utilizarse individualmente o en combinación entre sí, empleándose preferentemente mezclas de sales de tales ácidos alcanfosfónicos, cuyos radicales alcohilo, fijados al átomo de fósforo, son diferentes. Las sales pueden utilizarse también en mezcla con ácido alcanfosfónico libre o con éster monoalcohílico libre de ácido alcanfosfónico; la proporción de sal en tales mezclas asciende a 10 hasta 90, preferentemente a 40 hasta 80 por ciento en peso. Además es posible emplear las sales en combinación con conocidos compuestos tensioactivos, por ejemplo sulfatos de alcohilo, sulfonatos de alcano, ésteres de ácido sulfosuccínico y ésteres de ácido fosfórico con alcoholes, alcoholes oxetilados y alchilfenoles.

En el marco de la invención todos los monómeros vinílicos aptos para la polimerización en dispersión acuosa, es decir compuestos olefinicamente insaturados, son adecuados, sobre todo compuestos de la fórmula (III)



en la que R^2 significa un átomo de hidrógeno, un radical alcoholo con 1 hasta 4 átomos de carbono, un radical alcoxi con 1 hasta
150 4 átomos de carbono, un radical alcoholcarboxi con 2 hasta 12, preferentemente 2 hasta 10 átomos de carbono, un grupo nitrilo, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, un radical fenilo o un radical alcóxicarbonilo con 2 hasta 12, preferentemente con 2 hasta 9 átomos de carbono. En lugar de un monómero
155 vinílico individual puede emplearse también una mezcla de varios monómeros vinílicos.

Monómeros vinílicos adecuados son especialmente alifáticos, por ejemplo etileno e isobutileno, viniléteres, por ejemplo vinilmetiléter, viniletiléter y vinil-n-butiléter, ésteres vinílicos
160 de ácidos monocarboxílicos alifáticos, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y decanatos de vinilo, cloruro de vinilideno, nitrilo acrílico, cloruro de vinilo, estireno, éster de ácido acrílico de alcoholes monovalentes, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo,
165 acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como éster de ácido metacrílico de alcoholes monovalentes, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Se emplea preferentemente un éster vinílico, eventualmente junto con uno o dos monómeros vinílicos adicionales.
170

Si se emplean monómeros vinílicos fácilmente saponificables, por ejemplo ésteres vinílicos, se recomienda utilizar

una sal primaria de un ácido alcanforónico y mantener el medio
de polimerización en un valor de pH de 3 hasta 7, preferentemente
175 de 4,5 hasta 5.

La polimerización de los correspondientes monómeros
vinílicos se efectúa en condiciones conocidas en sí en presencia
de un iniciador formador de radical, preferentemente de un compues-
to peroxidico o de un compuesto azoico alifático; iniciadores
180 adecuados son por ejemplo las sales de metales alcalinos o amóni-
cos del ácido peroxidisulfúrico o del ácido peroxidifosfórico así
como ácido α - γ -bis (4-cianvalérico). El iniciador se utiliza
en una cantidad de 0,05 hasta 1, preferentemente de 0,1 hasta 0,4
por ciento en peso, referido a la cantidad total de los monómeros
185 vinílicos. Eventualmente se emplea el iniciador juntamente con un
agente reductor, por ejemplo con un sulfito, tiosulfato, ditioni-
ta de metales alcalinos, sulfoxilato sódico de formaldehído o una
sal metálica pesada. El iniciador puede disponerse previamente
antes de iniciarse la polimerización o añadirse dosificadamente a
190 la mezcla de polimerización; lo mismo vale para el agente reductor.
La polimerización se realiza a una temperatura de 25 hasta 90°C,
preferentemente de 40 hasta 75°C.

La dispersión de material sintético según la invención
puede contener también agentes editivos, que influyen favorablemen-
195 te sobre la viscosidad, la capacidad de humectación y dispersión,
sobre la estabilidad frente a la congelación y frente a electrólí-
tos y sobre el comportamiento de espumación. La cantidad de agentes

aditivos asciende generalmente en total a lo sumo al 10 por ciento en peso, preferentemente a 1 hasta 5 por ciento en peso, referido a la dispersión de material sintético.

200 Como agente espesante sirven derivados celulósicos, por ejemplo metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa, polialcohol vinílico, poli(vinilpirrolidona), poli(etilenglicol), sales de ácido poli(acrílico) y sales de copolímeros de ácido acrílico/acrilamida.

205 Como agentes humectantes y dispersantes son adecuados polifosfato de sodio, sales de ácido poliacrílico de bajo peso molecular, sales de ácido polietensulfónico, sales de ácido polivinilfosfónico, sales de ácido polimaléico y sales de copolímeros de ácido maleico con etileno, 1-olefinas con 3 hasta 18 átomos de carbono, vinilalcoholéteres con 3 hasta 14 átomos de carbono y/o estireno.

215 Para aumentar la estabilidad frente a la congelación y electrolitos pueden añadirse a la dispersión 1,2-dioles monómeros y polímeros, por ejemplo glicol, propilenglicol-(1,2) y butilenglicol-(1,2) o compuestos oxetilados, por ejemplo productos de reacción de óxido de etileno con alcanoles de cadena larga, aminas, ácidos carboxílicos, amidas de ácido carboxílico, alcoholfenoles, poli(propilenglicol) o poli(butilenglicol).

220 La temperatura mínima filmógena (punto blanco) de la dispersión de material sintético puede reducirse mediante adición de disolventes, por ejemplo etilenglicol, butilglicol, acetato de

etilglicol, acetato de etildiglicol, acetato de butilglicol, acetato de butildiglicol, bencina o compuestos aromáticos alcoholados.

225

Como agentes desespumantes son adecuados por ejemplo poli(propilglicol) y polialiloxenos.

La dispersión de material sintético según la invención se utilizó como agente de recubrimiento así como agente para impregnar, recubrir y pegar materiales naturales o sintéticos, por ejemplo madera, papel, metales, textiles y plásticos. Es especialmente adecuada como dispersión de vehículo para pigmentos y materiales de carga en pinturas de dispersión.

230

La invención se explica más detalladamente por medio de los ejemplos siguientes. Las indicaciones "partes" y "%" significan en este caso cada vez "partes en peso" y "por ciento en peso", si no se indica lo contrario.

235

Ejemplo 1.

En un recipiente de agitación provisto con termómetro interior, refrigerador de reflujo, entrada de gas, 3 embudos de decantación y un electrodo de vidrio para la medición del valor pH se disponen previamente 500 partes de agua exenta de electrolito y se lava con nitrógeno. Se dosifica 11% de una solución de 27 partes de ácido n-octanfósónico en 100 partes de agua, que está ajustada con lejía de sosa al 20 % a un valor de pH de 6, así como una solución de 0,9 partes de persulfato de amonio en 20 partes de agua. La temperatura interior se eleva a 60°C y se añade dosificadamente en el curso de 3 horas una mezcla de 592

240

245

partes de acetato de vinilo y 148 partes de éster vinílico de una
mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos, terciarios con 18 átomos
250 de carbono. Durante la adición dosificada de los monómeros se añe
de dosificadamente el restante 89 % de la solución de ácido octap
fosfónico así como para el mantenimiento de un valor de pH de 5
durante la polimerización 50 partes de solución de carbonato de
sodio al 1,25 %. Después de esto se añade una solución de 0,45
255 partes de persulfato de amonio en 30 partes de agua, se eleva la
temperatura interior a 75°C, se agita posteriormente durante 1 hora
a esta temperatura y a continuación se enfría a temperatura ambiq
ta.

Se obtiene una dispersión de copolímero de acetato de
260 vinilo de partículas finas con un contenido de sustancia sólida
de 51,5 %. El diámetro medio de las partículas de polímero oscila
de a 0,32 μ m. El valor η_{red} del copolímero (medido en dimetil-
formamida a 20°C) asciende a 9,76 dl/g. Para la comprobación de
la estabilidad al cizallamiento del látex, éste se agita durante
265 2 minutos a una velocidad de agitación de 5000 Rpm.

Con esta sollicitación de cizallamiento no se forma nin
gún producto coagulado, y el diámetro medio de las partículas de
polímeros no experimenta ninguna modificación.

Ejemplo 2.

270 A) En el sistema de aparatos de polimerización del ejemplo 1
se disponen previamente 500 partes de agua exenta de alog
trófito y se lava con nitrógeno. Se añade dosificadamente

11 % de una solución de 9 partes de ácido n-decanofosfónico en
100 partes de agua, que está ajustada con lejía de sosa al 20 %
275 a un valor de pH de 6, así como una solución de 1,35 partes de
persulfato de amonio en 20 partes de agua. La temperatura inte-
rior se eleva a 65°C y se añade sucesivamente una mezcla a base
de 552 partes de acetato de vinilo y 148 partes de éster vinílico
de una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos, terciarios
280 con 10 átomos de carbono en el curso de 3 horas. Durante la adi-
ción sucesiva de los monómeros se añade sucesivamente el
resistente 89 % de la solución de ácido decanofosfónico así como
para el mantenimiento de un valor de pH de 5 durante la polimeri-
zación 10 partes de solución de carbonato de sodio al 1,25 % . A
285 continuación se eleva la temperatura interior a 75°C y se agita
posteriormente durante 1 hora a esta temperatura. Durante el
tiempo de calentamiento posterior, el valor de pH del medio de
polimerización se mantiene en 5 mediante adición sucesiva de
42 partes de solución de carbonato de sodio al 1,25 %. Después
290 de enfriar a temperatura ambiente se añaden todavía 50 partes de
la misma solución de carbonato de sodio para el ajuste del valor
de pH de la dispersión a 6. Se obtiene una dispersión de copolí-
mero de acetato de vinilo de partículas finas con un contenido
de sustancia activa de 30,8 %. El diámetro medio de partículas
295 de polímeros asciende a 0,20 μ m. El valor η_{red} del copolímero
(medido tal como en el ejemplo 1) asciende a 10,2 dl/g.

D) Se prepara primeramente una pasta de pigmento de la siguiente

- te composición y para la dispersión de pigmento se agita durante 10 minutos con una velocidad de agitación de 3000 rpm
- 300
- | | |
|--|-------------|
| Agua | 41 partes |
| Solución de hidroxietilcelulosa al 3 % | 15,6 partes |
| Tripolifosfato de sodio | 0,4 partes |
| Solución de amoniaco al 25 % | 1,0 partes |
- 305
- | | |
|-------------------------------------|------------|
| Poliacrilato de amonio al 30 % | 3,0 partes |
| Agente desespumante de polisiloxano | 3,0 partes |
| Dióxido de titanio (rutilo) | 175 partes |
| Propilenglicol-(1,2) | 10 partes |
- 900 partes de la dispersión de material sintético obtenida según 2 A) se ajustan con solución concentrada de amoniaco a un valor de pH de 9,5, se mezclan agitando con 22,5 partes de solución de laurato de amonio al 20 % y 135 partes de solución de hidroxietilcelulosa al 10 % y se mezclan agitando con la pasta de pigmento anterior. A continuación la mezcla se mezcla todavía agitando con una mezcla a base de 10 partes de acetato de butildiglicol y 27 partes de propilenglicol-(1,2).
- 310
- 315
- 320
- Con el colorante obtenido se preparan pinturas sobre una pintura a base de resina alquídica y después de una desecación de 24 horas de duración a 23°C se comprueba su adherencia con un cepillo húmedo de cerdas. Las pinturas están todavía intactas después de 3000 pasadas de cepillo

doblo.

- 325 c) Si se prepara convenientemente un látex con sulfato de sodio
de laurilo como emulgente conocido y el colorante obtenido a partir de él se somete a una prueba de adherencia en húmedo, tal como se ha descrito anteriormente, las pinturas se destruyen después de 200 a 300 pasadas del cepillo
doblo.

330 Ejemplo 3

Se procede tal como en el ejemplo 2, sin embargo en lugar de 9 partes de ácido decanfósforo se utiliza la misma cantidad de ácido n-dodecanfosfónico. En comparación con el ejemplo 2 se consumen sin embargo para el mantenimiento del valor de pH de 5 durante el tiempo de polimerización y de calentamiento posterior 140 partes de solución de carbonato de sodio al 1,25 %. El contenido de sustancia activa de la dispersión asciende a 49,8 %, el diámetro medio de las partículas de polímeros a 0,216 μ m.

Ejemplo 4

- 340 a) Se procede tal como en el ejemplo 2, sin embargo en lugar del ácido decanfósforo se utiliza ácido n-tetradecanfósforo. La solución se calienta durante la adición dosificada. Se obtiene una dispersión de capolímero poco viscosa, con un contenido de sustancia sólida de 52 %.
- 345 b) Tal como está descrito en el ejemplo 2, a partir de la dispersión se preparan colorantes y pinturas, y se comprueba

la adherencia en húmedo de las pinturas. Las pinturas
están todavía incólumas después de 3.000 pasadas de cepi
350 llo doble.

Ejemplo 5

A) Se procede tal como en el ejemplo 1, sin embargo en lugar
de 27 partes de ácido n-octanfosfónico se utiliza una mez
cla a base de 7,2 partes de ácido n-octanfosfónico y 1,8
355 partes de sulfato de sodio laurilo. El diámetro medio de
las partículas de polímeros asciende a 0,524 μ m.

B) Tal como se ha descrito en el ejemplo 2, a partir de la
dispersión se preparan colorantes y pinturas y se comprueba
la adherencia en húmedo de las pinturas. Las pinturas
360 están todavía incólumas después de 3.000 pasadas de cepillo
doble.

Ejemplo 6

A) En un sistema de aparatos de agitación, provisto con termó
metro interior, refrigerador de reflujo y 2 embudos de dg
365 cantación se disponen previamente 460 partes de agua exen
ta de electrólito y se lava con nitrógeno. Después de ajug
tar la temperatura interior a 45°C se añade una solución
de 0,9 partes de persulfato de amonio en 20 partes de agua
así como 50 % de una solución de 15 partes de ácido n-dg
370 canfosfónico en 200 partes de agua, que con 20 partes en
volumen de lejía de potasa al 20 % se ajusta a un valor de
pH de 6,8. La temperatura interior se eleva a 60°C, y en

375 el curso de 3 horas se añaden sucesivamente 750 partes de acetato de vinilo así como el restante 50 % de la solución de ácido decafluoréptico. Después de esto se añade una solución de 0,45 partes de persulfato de amonio en 30 partes de agua, se agita posteriormente durante 1 hora a 75°C y se enfría a temperatura ambiente.

380 Se obtiene una dispersión de poli(acetato de vinilo) poco viscosa, de partículas muy finas y exenta de producto coagulado. Su valor de pH asciende a 5,7, el contenido de Sustancia activa a 50,25 %, el valor η_{red}^a 5,6 dl/g (determinada tal como en el ejemplo 1).

385 B) Una película preparada a partir de la dispersión es incolora después de calentar durante 16 horas a 110°C. El mismo resultado se obtiene con películas que se prepararon análogamente a partir de dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo con acrilato de 2-etilhexilo (proporción de monómeros 90 : 10, 80 : 20 o 70 : 30) o de acetato de vinilo con ésteres vinílicos de una mezcla de ácidos orgánicos alifáticos, terciarios con 10 átomos de carbono (proporción de monómeros 90 : 10, 80 : 20 o 70 : 30).

390 C) Si se trata convenientemente una película de poliacetato de vinilo, que de la preparación de la dispersión sólo contiene sulfato de sodio como emulgente, el poliacetato de vinilo está coloreado de pardo claro; si el poliacetato de vinilo sólo contiene sulfato de sodio lauri

395

lo como catalizante, la película, después de 16 horas de almacenamiento a 110°C está coloreada de pardo oscuro.

400 Ejemplo 7

En un autoclave de agitación se introducen con vacío 10.000 partes de agua oxigena de electrolisis, y el agua se lava con nitrógeno con agitación. Etileno de 20 bar se introduce a presión en el autoclave, y la temperatura interior se ajusta a 45°C. Se añaden desigualmente 25 % de una solución (I) de 175 partes de ácido *n*-decanoico en 2.000 partes de agua, que está ajustada a un valor de pH de 8,8 con lejía de sosa al 50 % y contiene 19 partes de sulfato de sodio, y 1270 partes de acetato de vinilo. A continuación se añade desigualmente una solución de 45 partes de per sulfato de amonio en 400 partes de agua y la temperatura interior se eleva a 60°C. En el curso de 6 horas se añade desigualmente el restante 75 % de la solución (I) así como otras 11430 partes de acetato de vinilo. La presión de etileno se mantiene en este caso a 20 bar introduciendo posteriormente a presión etileno y la temperatura interior se mantiene a 60°C mediante refrigeración exterior del autoclave. A continuación se termina la introducción de etileno, se añaden desigualmente 15 partes de persulfato de amonio en 500 partes de agua y el contenido del autoclave se calienta a 85°C. Durante el calentamiento a temperatura elevada y durante los primeros 30 minutos a 85°C se añade desigualmente una solución de 130 partes de ácido *n*-decanoico en 1170 partes de agua, que está ajustada con lejía de sosa al 50 % a un

400
405
410
415
420

valor de pH de 6,8, a continuación se agita adicionalmente durante 30 minutos a 85°C y el contenido del autoclave se enfría a temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión de acetato de vinilo/copolímero de estileno poco viscosa, de partículas finas y estable al cizallamiento, con un contenido de sustancia sólida de 51,5 %. El valor η_{red} del copolímero asciende a 2,98 dl/g (medido de manera análoga al ejemplo 1).

430 Ejemplo 8.

En un autoclave de agitación se introduce con vacío una solución de 150 partes de ácido n-decanfosfónico en 11170 partes de agua exenta de electrolito, que está ajustada con 190 partes en volumen de lejía de potasa al 20 % a un valor de pH de 6,8, y se lava con nitrógeno con agitación. A continuación se introduce etileno a 20 bar, la temperatura interior se eleva a 45°C, y se introduce mediante bombas 10 % de una mezcla de 8890 partes de acetato de vinilo y 3010 partes de cloruro de vinilo. Se añaden dosificadamente una solución de 45 partes de persulfato de amonio en 400 partes de agua y la temperatura interior se eleva a 60°C así como la presión de etileno a 45 bar. El restante 90% de la mezcla de acetato de vinilo/cloruro de vinilo así como una solución de 150 partes de ácido decanfosfónico en 2000 partes de agua, que está ajustada a un valor de pH de 6,8 con 190 partes en volumen de lejía de potasa al 20 %, y contiene 19 partes de sulfato de sodio, se añaden dosificadamente, en el curso de 6 horas, la temperatura interior se mantiene en este caso mediante enfriamiento exterior

a 60°C y la presión de etileno a 45 bar. Después de 6 horas se termina la introducción de etileno y se añade cuidadosamente
450 una solución de 15 partes de persulfato de amonio en 500 partes de agua. La temperatura interior se eleva a 63°C, y la mezcla se agita adicionalmente durante 1 hora a esta temperatura. Después de enfriar a temperatura ambiente se reduce la presión del autoclave.

455 Se obtiene una dispersión de acetato de vinilo/cloruro de vinilo/terpolimero de etileno de partículas finas y estable al centrifugamiento con un contenido de sustancia activa de 49 %. El diámetro medio de las partículas de polímero asciende a 0,100 μ m y el contenido de etileno del terpolimero a 15 %. Una
460 película preparada a base de la dispersión es incolora después de 16 horas de almacenamiento a 110°C.

Ejemplo 9.

En un matraz de agitación con termómetro interior, refrigerador de reflujo, entrada de gas y 3 embudos de decantación se disponen
465 previamente 550 partes de agua exenta de electrolito así como 0,9 partes de persulfato de amonio. El material dispuesto previamente se lava durante 15 minutos con nitrógeno y se calienta a 60°C. Una mezcla de monómeros a base de 592 partes de acetato de vinilo y 148 partes de éster vinílico de una mezcla de ácidos
470 carboxílicos alifáticos terciarios saturados, con 10 átomos de carbono así como una solución de 9 partes de sal sódica del éster monometílico de ácido n-hexadecanofosfónico (preparado mediante

475 saponificación de éster dimetílico de ácido n-hexadecanoico con lajía de sosa) en 100 partes de agua (valor de pH 10,1) se
efectúan dosificaciones en el curso de 3 horas. La temperatura
interior se mantiene a 60°C mediante enfriamiento, el valor de pH
durante la polimerización se mantiene en 5 mediante adición de-
480 sificadas de 14 ml de solución de carbonato de sodio al 1,25 %.
Después de la adición dosificada de los monómeros se vierte pos-
teriormente una solución de 0,45 partes de persulfato de amonio
en 10 partes de agua, y la mezcla se agita posteriormente durante
30 minutos a 75°C. Después de enfriar la dispersión a temperatura
ambiente el valor de pH se ajusta a 6 con 36 partes de solución
de carbonato de sodio al 1,25 %.

485 Se obtiene una dispersión poco viscosa, exenta de pro-
ducto coagulado, con un contenido de sustancia activa de 50,0 %.
El diámetro medio de las partículas de polímeros asciende a
0,260 μ m. La película preparada a temperatura ambiente no mani-
fiesta después de 20 minutos ninguna decoloración blanca. La dis-
490 perción se manifiesta en la prueba de cirrellamiento como estable
de manera análoga al ejemplo 1. La película después de 16 horas a
110°C es incolora hasta muy ligeramente amarillenta. Con la dis-
persión se prepara, tal como en el ejemplo 2, un colorante brí-
llante y la película preparada a base de él se somete a la prueba
495 de adherencia en húmedo. Las pinturas están intactas todavía des-
pués de 3.000 pasadas de cepillo de brisa.

Ejemplo 10

Tal como en el ejemplo 6, se prepara una dispersión de poliace-
tato de vinilo, la solución del emulgente empleada consta sin
500 embargo de 15 partes de éster monometílico de ácido n-decanofoe-
fónico en 200 partes de agua, que está ajustada a un valor de pH
de 6 con 14 partes de lejía de potasa al 20 %. El éster monome-
tílico se preparó mediante saponificación parcial ácida del
éster dietílico de ácido decanofofónico. Se obtiene una disper-
505 sión de poliacetato de vinilo poco viscosa con un contenido de
sustancia sólida de 51,3 %. Su valor de pH se ajusta de 4,5 a 6
con solución de amoníaco. El diámetro medio de las partículas
de polímeros asciende a 0,21 μ m, el contenido de monómeros res-
duales asciende a 0,24 %, el índice K del polímero a 104,4 (de-
510 terminado en dimetilformamida a 20°C).

Ejemplo 11

27,3 partes de éster monometílico de ácido n-decanofofónico,
disuelto en 575 partes de agua, se neutralizan con lejía de sosa
al 50% (valor de pH = 9) y se calienta a 80°C en el sistema de
515 aparatos descrito en el ejemplo 6. Se añade 50 % de una solución
de 3,4 partes de $K_2S_2O_8$ en 65 partes de agua, y se añade dosifi-
cadamente una mezcla de 375 partes de metacrilato de metilo y
375 partes de acrilato de butilo en el curso de 3,5 horas. Después
de que se ha añadido la mitad de los monómeros, 35 % de la so-
520 lución de $K_2S_2O_8$ se añade dosificadamente, el restante 15 % des-
pués de la adición dosificada de los monómeros. A continuación
se agita la mezcla posteriormente durante 45 minutos a 90°C y

acto seguido se enfría a temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión viscosa y exenta de producto coagulado con un contenido de sustancia sólida de 55,4 %. El diámetro medio de las partículas de polímero asciende a 0,1 μ m. La dispersión se manifiesta en la prueba de cizallamiento con 500 Rpm como estable.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de material sintético a base de polímeros vinílicos, mediante polimerización realizada en un recipiente agitador, de por lo menos un monómero vinílico en dispersión acuosa, en presencia de un emulgente, por adición dosificada del mismo y a temperaturas de reacción que oscilan entre 25 y 90° C, caracterizado por el hecho de que como emulgente se incorpora 0,1 hasta 5, preferentemente 0,3 hasta 3 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros vinílicos, de una sal soluble en agua de un ácido alcanfosfónico o de un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico o una mezcla de una sal tal con un ácido alcanfosfónico o con un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico, en una proporción de sal de 10 hasta 90, preferentemente 40 hasta 80% en relación con la mezcla total, teniendo el radical alcohol fijado al átomo de fósforo en cada caso 6 hasta 24 átomos de carbono y el radical alcohol del grupo éster 1 hasta 8 átomos de carbono.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la sal empleada es una sal amónica, sódica o potásica o una sal de metal alcalino de un ácido

alcanfosfónico o de un éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico, siendo lineal el radical alcoholo fijado al átomo de
850 fósforo.

3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido alcanfosfónico empleado es un compuesto de la fórmula (I)



en la que R significa un radical alcoholo lineal e ramificado con 6 hasta 24 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un radical fenilo, hidroxilo o carboxilo.

860 4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el éster monoalcohílico de ácido alcanfosfónico es un compuesto de la fórmula (II)



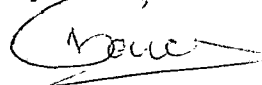
en la que R significa un radical alcoholo lineal e ramificado con 6 hasta 24 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un radical fenilo, hidroxilo o carboxilo, y R¹ constituye un radical alcoholo con 1 hasta 8 átomos de carbono.

870 5). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE MATERIAL SINTETICO A BASE DE POLIMEROS VINILICOS".

Esta memoria

consta de 24 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de Septiembre de 1.978

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Dauca', written over a horizontal line.