

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 77135	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 25 ENE. 1970	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 28 03 258.8	26 de enero de 1.978	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L//C09D//C14C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DISPERSIONES ACUOSAS DE COPOLIMERIZADOS QUE PRESENTAN GRUPOS CARBONILO Y CONTIENEN DERIVADOS DE HIDRACINA.

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. GREGOR LEY., Dr. ERICH PENZEL., Dr. WALTER REBAFKA., Dr. KASPAR BOTT

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Las dispersiones acuosas de copolimerizados que contienen grupos carbonilo se conocen desde hace mucho tiempo. Pueden contener, por ejemplo, éster de ácido acrílico y/o metacrílico, vinilésteres, tales como vinilacetato y/o vinilpropionato, haluros de vinilo, 5 tales como cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, compuestos vinilaromáticos, particularmente estireno y/o en caso dado 1,3-dienos, particularmente butadieno como monómeros principales. Los grupos ceto de los copolimerizados conocidos que contienen grupos carbonilo se derivan p.ej. de alquil-vinilcetonas incorporadas por 10 polimerización, especialmente vinil-metilcetona, viniletilcetona y/o vinil-n-butilcetona, de ésteres vinílicos de ácidos ceto-carboxílicos de ácidos mono y/o dicarboxílicos alifáticos con, en su mayoría 4 a 8 átomos de carbono, tales como ácido levulínico, ácido η , η -dimetil- δ -cetocaproico y ácido acetoacético, n-vinil- 15 amidas de ácidos cetocarboxílicos alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono y/o de aldehidos α , β -monoolefinicamente insaturados con 3 a 4 átomos de carbono, tales como acroleina, metacroleina, aldehido crotónico o aldehido cinámico. Tales dispersiones de copolimerizado también pueden contener adiciones de derivados de 20 hidracina, especialmente hidracidas de ácido carboxílico poli-funcionales, p.ej. dihidracidas de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, tales como dihidracida de ácido ftálico, dihidracida de ácido isoftálico, dihidracida de ácido tereftálico, dihidracida de ácido oxálico, dihidracida de ácido sebácico o polihidracidas 25 que se derivan de ácidos policarboxílicos (véase la publicación de

solicitud de patente alemana DOS 14 95 706). Tales mezclas contienen, generalmente, un 30 a 65, especialmente 45 a 50% en peso de copolimerizados de la categoría mencionada y se pueden usar en la industria de pinturas y de adhesivos, así como para el tratamiento de cuero, materiales textiles y papel. El contenido en hidracidas actúa como reticulante y esta reticulación tiene lugar especialmente una vez que se haya formado una película de las dispersiones a temperatura ambiente. Sin embargo, una desventaja de estas mezclas conocidas reside sobre todo en que durante el almacenamiento se forma de los derivados de hidracina por hidrólisis hidracina libre que molesta por su toxicidad.

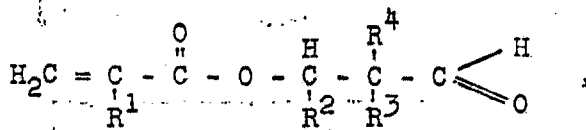
Se ha encontrado, ahora, que dispersiones acuosas de copolimerizados con grupos carbonilo que contienen por mol de grupo carbonilo 0,02 a 1 mol de derivados de hidracina orgánicos con al menos 2 radicales hidracina, tienen propiedades favorables cuando contienen 0,0002 hasta 0,2 mol en iones de metal pesado, referido a 1 mol de los derivados de hidracina. Mediante este contenido en sales de metal pesado se logra que en las dispersiones acuosas de los copolimerizados con grupos carbonilo que contienen los derivados de hidracina no se forme un contenido molesto en hidracina libre durante el almacenamiento. Además, este contenido no perjudica (acelera) la reacción de reticulación de las películas formadas a partir de las mezclas, de manera que los sustratos recubiertos o impregnados con las mezclas se pueden

templar, generalmente, a temperaturas bajas. Resulta sorprendente que los recubrimientos, capas e impregnaciones preparadas a partir de las mezclas no sean menos resistentes al envejecimiento ni menos resistentes a la luz.

5

Las dispersiones acuosas de los copolimerizados de monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos carbonilo y que se usan para la obtención de las nuevas mezclas se pueden preparar en forma acostumbrada copolimerizando monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos carbonilo en emulsión con otros monómeros olefinicamente insaturados. Se emplean en cantidades de, generalmente, 0,1 a 20, preferentemente 2 a 15% en peso, referido a todos los monómeros. Son particularmente interesantes la acroleína, diacetonaacrilamida, formil-estireno, vinilalquilcetonas con 4 a 7 átomos de carbono, particularmente vinilmetilcetonas y/o (met-)acriloxi-alquilpropanales de la fórmula general (I)

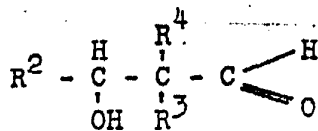
20



en la cual R¹ significa -H ó -CH₃, R² es -H o un radical alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, R³ significa un radical alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y R⁴ es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Tales (met-)acriloxi-alquilpropanales se pueden preparar según el procedimiento descrito en la solicitud de patente

25

P 27 22 097.9 (O.Z. 32 591) esterificando β-hidroxi alquilpropanales de la fórmula general (II)



5
10
15
20
25

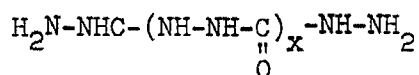
en la cual R², R³ y R⁴ tienen los significados indicados para la fórmula general (I), en presencia de diluyentes indiferentes, así como pequeñas cantidades de ácidos sulfónicos y ácidos minerales a temperaturas de 40 a 120, especialmente 60 a 90°C. Como monómeros que llevan grupos ceto también entran en consideración el aldehído acrilamidopiválico, aldehído metacrilamidopiválico, aldehído 3-acrilamido-metilanísico, diacetón-acrilato, acetónil-acrilato, diacetónmetacrilato, 2-hidroxi propilacrilatacetilacetato y butanodiolacrilatacetilacetato. Como comonómeros olefínicamente insaturados para la obtención de las dispersiones de copolimerizado con grupos carbonilo, y que generalmente se emplean en cantidades de 80 a 99,9, preferentemente 85 a 98% en peso, entran en consideración, preferiblemente los ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes con 1 a 8, especialmente 1 a 4 átomos de carbono, tales como alcohol metílico, etílico, isopropílico, isobutílico, n-butílico y 2-etilhexílico y/o monómeros vinilaromáticos, particularmente el estireno, y/o 1,3-dienos, especialmente 1,3-butadieno, y/o ésteres vinílicos de ácidos alcanomonocarboxílicos con en su mayoría 1 a 12 átomos de carbono, tales como en particular el vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butirato y vinillaurato; además

los haluros de vinilo, tales como especialmente el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, alquilésteres de ácidos decarboxílicos monoolefinicamente insaturados, tales como di-n-butyl-maleato y di-n-butylfumarato. Los copolimerizados con grupos carbonilo
5 pueden contener adicionalmente pequeñas cantidades de entre 0,5 y 10, particularmente entre 0,5 y 5% en peso, referido a todos los monómeros, de ácidos mono- y/o dicarboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados que generalmente contienen 3 a 5 átomos de carbono, y/o amidas de los mismos que pueden estar sustituidas en los
10 átomos de nitrógeno, tales como especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-n-butoximetilmetacrilamida, imida maleica, diamida de ácido maleico, así como ácidos sulfónicos monoolefínicamente insaturados, tales
15 como particularmente ácido vinilsulfónico, ácido metilacrilamido-propanosulfónico. Como comonómero que se emplea en cantidades de generalmente 5 a 40, especialmente 10 a 30% en peso, referido a todos los monómeros, también entra en consideración el acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Las dispersiones acuosas
20 de los copolimerizados que contienen grupos carbonilo se pueden preparar en forma costumbreada y contener los dispersantes convencionales, tales como especialmente emulsificantes aniónicos y/o no iónicos en las cantidades acostumbradas de generalmente 0,2 a 3% en peso, referido a la cantidad del copolimerizado. Tales
25 emulsificantes son p.ej. dialquilsulfosuccinatos de sodio, sales

sódicas de aceites sulfatados, sales sódicas de ácidos alquil-sulfónicos, alquilsulfatos de sodio, potasio y amonio, sales alcalinas de ácidos sulfónicos, sales alcalinas de alcoholes grasos oxacilados con 12 a 24 átomos de carbono y alquilfenoles oxetilados; además, ácidos grasos, alcoholes grasos y/o amidas grasas oxetilados, alquilfenoles oxetilados, sales sódicas de ácidos grasos, tales como estearato de sodio y oleato de sodio. En lugar de los emulsificantes aniónicos y eventualmente además de los emulsificantes no iónicos de la categoría mencionada, las dispersiones acuosas de los copolimerizados que contienen grupos carbonilo pueden contener en algunos casos también emulsificantes catiónicos convencionales, tales como cloruros trialquilamónicos de ácido graso. Para la obtención de dispersiones acuosas de copolimerizados de (met-)acriloxi-alquilpropanales que corresponden a la fórmula general (I) arriba indicada y que contienen los monómeros principales arriba indicados se polimeriza en forma convencional en emulsión acuosa, empleando los emulsificantes arriba mencionados, a temperaturas de 40 a 90°C, empleándose generalmente un 0,05 a 2% en peso, referido a la totalidad de monómeros, de iniciadores de polimerización que forman radicales, especialmente peróxido de hidrógeno y/o persulfatos, tales como persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio. También se pueden usar mezclas de peróxido de hidrógeno y/o persulfatos de la categoría mencionada con agentes reductores, p.ej. formaldehído-sulfoxilato de sodio, es decir los catalizadores redox convencionales.

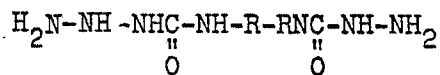
La cantidad en derivados de hidracina orgánicos ascenderá a 0,02 hasta 1, preferentemente 0,05 hasta 0,5 mol por mol de grupo carbonilo contenido en los copolimerizados. Los derivados de hidracina orgánicos deberán contener, como mínimo, 2 radicales hidracina y se pueden derivar, preferentemente, de ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados; son especialmente interesantes las dihidracidas de ácido carboxílico alifáticas que contienen 2 a 10 átomos de carbono. Algunas dihidracidas apropiadas de esta categoría son particularmente la dihidracida de ácido oxálico, dihidracida de ácido malónico, dihidracida de ácido succínico, dihidracida de ácido glutárico, dihidracida de ácido adípico y/o dihidracida de ácido sebácico. También son excelentemente apropiadas las polihidracidas del ácido carbónico, p.ej. dihidracida de ácido carbónico y los compuestos de la fórmula general III

15



en la cual x significa 1 hasta 5, preferentemente 1 hasta 3, así como bis-semicarbácidas, especialmente las bis-semicarbácidas alifáticas o cicloalifáticas de la fórmula general IV

20



en la cual -R- significa un radical alifático lineal o ramificado con 2 a 7 átomos de carbono o un radical carbocíclico con 6 a 8 átomos de carbono, p.ej. un radical o, m ó p-fenilo o un radical toluileno, o un radical ciclohexilideno, metilciclo-

25

hexilideno. Además se prestan las polihidrácidas de ácidos policarb-
oxílicos aromáticos, tales como las dihidrácidas del ácido ftálico,
tereftálico e isoftálico, así como las dihidrácidas, la tri-
hidrácida y tetrahidrácida del ácido promelítico. Son asimismo
5 apropiadas las polihidrácidas de ácidos poliacrílicos que con-
tienen, como mínimo, 2 grupos hidrácida, en la mayoría de los
casos 20 a 100 grupos hidrácida por molécula, además las tri-
hidrácidas, tales como la trihidrácida del ácido nitrilotriacético
y las tetrahidrácidas, tales como la tetrahidrácida del ácido
10 etilendiaminotetraacético. Además, sean mencionadas la di y tri-
hidracin-triacina, la tiocarbhidrácida, N,N'-diaminoguanidina y
los derivados de hidracin-piridina, p.ej. la hidracina del ácido
2-hidrácino-piridin-5-carboxílico, hidrácida del ácido 3-cloro-2-
hidrácino-piridin-5-carboxílico, hidrácida del ácido 6-cloro-2-
15 hidracinopiridin-4-carboxílico y del ácido 2,5-dihidrácino-
piridin-4-carboxílico, y las bis-tiosemicarbácidas, así como
bishidrácidas de alquilenbisacrílamidas, dehidracinalcanos,
y dihidracinas de hidrocarburos aromáticos, tales como el 1,4-
dihidrácino-benceno, 1,3-dihidrácinobenceno, 2,3-dihidrácino-
20 naftaleno, así como dihidrácidas de ácidos dicarboxílicos mono-
olefínicamente insaturados, tales como la dihidrácida del ácido malei-
co, dihidrácida del ácido fumárico y dihidrácida del ácido ita-
cónico.

25 Las mezclas a partir de las dispersiones acuosas de los copoli-

merizados que contienen grupos carbonilo y los derivados de hidracina orgánicos con por lo menos 2 radicales hidracina deberán contener 0,0002 hasta 0,02 mol, referido a 1 mol de derivado de hidracina, de iones de metal pesado que se agregarán en forma de sal de metal pesado. Generalmente se prefieren sales de metal pesado solubles en agua, particularmente cloruros, sulfatos y acetatos. Como sales de metal pesado entran en consideración, sobre todo las sales hidrosolubles del cobre, cinc, hierro, cromo, manganeso, plomo, vanadio, cobalto y/o níquel. Las sales hidrosolubles del cobre, hierro, manganeso, vanadio y/o cobalto son especialmente interesantes. Como tales sean mencionados: el cloruro de cobre II, sulfato de cobre II, sulfato de cinc, cloruro de hierro III, cloruro de cobalto II, cloruro de manganeso II, acetato de plomo II, cloruro de níquel II, nitrato de cromo, acetato de vanadilo y sulfato de cromo III. Para preparar las dispersiones acuosas de copolimerizados con grupos carbonilo que contienen derivados de hidracina e iones o bien sales de metal pesado, se agregan estas sales, generalmente, después de la polimerización con o después de los derivados de hidracina, en forma de solución acuosa previamente preparada.

A partir de las nuevas dispersiones se pueden preparar películas que están tan fuertemente reticuladas ya a temperatura ambiente de manera que prácticamente no es posible disolverlos con los disolventes, tales como dimetilformamida, sino solamente se logra hincharlos ligeramente. Lo mismo vale para las impregnaciones,

recubrimientos y revestimientos que eventualmente contienen los pigmentos convencionales.

5 Las nuevas dispersiones se pueden usar, por ejemplo, como sustancias primas para colas, aditivos para aglutinantes hidráulicos, aglutinantes para masas de papel de estucado y napas de fibras, así como para recubrir y/o impregnar, por ejemplo, materiales de estructura plana, tales como tejidos, tricotados o cuero.

10 Las partes y los por cientos indicados en los ejemplos se refieren al peso.

Ejemplo 1

15 En un reactor dotado de agitador, termómetro y recipiente de entrada se calienta una mezcla de 7,3 partes de una solución acuosa al 35% de la sal sódica de un producto de reacción sulfatado de isooctilfenol con 25 moles de óxido etilénico, y una solución de 2,5 partes de sulfato de potasio en 220 partes de agua. A esta solución se agrega dentro de 1 1/2 hora una emulsión
20 que consta de 375 partes de metilacrilato, 90 partes de n-butilacrilato, 10 partes de ácido acrílico y 25 partes de acroleína mezclado con 21,5 partes de una solución acuosa al 35% del emulsificante arriba indicado y 152 partes de agua. Al mismo tiempo se introduce separadamente una solución de 2,5 partes de per-
25 sulfato de potasio en 100 partes de agua. Terminada la adición

se mantiene la dispersión obtenida todavía 2 1/2 horas a 85°C.

Después de enfriada se agregan 200 partes de una solución acuosa al 17,5% de una mezcla de 25% de dihidracida de ácido succínico, 50% de dihidracida de ácido glutárico y 25% de dihidracida de ácido adípico. El valor pH se ajusta ahora con amoníaco a 4 hasta 5. A continuación, se agregan 0,06 partes de sulfato de cobre.

La dispersión así obtenida se puede almacenar casi ilimitadamente a temperatura ambiente sin que se formen cantidades molestas de hidracina en ella. Se presta, por ejemplo, para recubrir cuero, para cuyo fin se pueden agregar las cantidades usuales de los pigmentos correspondientes. Una película hecha de la dispersión y secada a temperatura ambiente absorbe después de un almacenamiento de 1 día en dimetilformamida un 210% de su peso en este disolvente. Ajustando el valor pH de la dispersión mediante amoníaco a 8 hasta 9 antes de hacer la película, la película hecha absorbe después de secada a temperatura ambiente y almacenada en dimetilformamida tan sólo un 110% de su peso en este disolvente.

20

Ejemplo 2

Se trabaja como en el ejemplo 1, pero se polimeriza una mezcla preemulsionada de 275 partes de n-butylacrilato, 165 partes de metilmetacrilato, 10 partes de ácido acrílico y 50 partes de β-hidroxipropilacrilatacetilacetato y se ajusta el valor pH de

25

la dispersión después de la polimerización en emulsión con
amoníaco a 4 hasta 5. A la dispersión obtenida se agregan 100
partes de una solución acuosa al 17,5% de la mezcla de dihidracida
de ácido dicarboxílico indicada en el ejemplo 1 y 0,02 partes de
5 sulfato de hierro II. Aún cuando se almacena la dispersión durante
semanas a temperatura ambiente no presenta ningún contenido en
hidracina libre. Se presta para reforzar napas de fibra. Una
película preparada a partir de la dispersión absorbe después
de almacenarla 1 día en dimetilformamida un 370% de este di-
10 solvente. Cuando se prepara una película con la dispersión ajustada
a pH 8 hasta 9, la absorción en dimetilformamida es de un 340%.

Ejemplo 3

Se trabaja como en el ejemplo 1, pero se polimeriza una mezcla
15 preemulsionada de 385 partes de 2-etilhexilacrilato, 85 partes
de acrilonitrilo, 15 partes de ácido acrílico y 15 partes de
vinilmetilcetona, y se ajusta el valor pH de la dispersión después
de la polimerización en emulsión con amoníaco a 4 hasta 5. A
la dispersión obtenida, se agregan 150 partes de una solución
20 acuosa al 10% de dihidracida de ácido isoftálico y 0,1 partes de
sulfato de cobre. Aún cuando se almacena la dispersión durante
semanas a temperatura ambiente no presenta ningún contenido digno
de mencionar en hidracina libre. Se presta para preparar disper-
siones encolantes. Una película preparada a partir de la disper-
25 sión absorbe después de secada y almacenada en metilformamida un
180% de este disolvente.

Ejemplo 4

En la forma indicada en el ejemplo 1 se prepara una dispersión empleando una mezcla preemulsionada que consta de 250 partes de isobutilacrilato, 160 partes de vinilacetato, 15 partes de ácido acrílico y 75 partes de butanodiol-1-acrilat-4-acetilacetato (cantidad de agua y emulsificante como en el ejemplo 1). A la dispersión se agrega después de enfriada 250 partes de una solución acuosa al 17,5% de la mezcla de dihidracida de ácido dicarboxílico indicada en el ejemplo 1 y 0,08 partes de sulfato de manganeso II. El valor pH de la dispersión se ajusta a 4 hasta 5. La dispersión se puede almacenar durante semanas a temperatura ambiente sin que se forme hidracina libre. Se puede usar en la industria textil como aglutinante para la estampación pigmentaria y de películas que una vez secadas a temperatura ambiente y almacenadas durante 1 día en dimetilformamida absorben un 670% de su peso en este disolvente.

Ejemplo 5

En la forma indicada en el ejemplo 1 se prepara una dispersión empleando una mezcla preemulsionada que consta de 460 partes de etilacrilato, 25 partes de ácido acrílico y 15 partes de acroleína (cantidad de agua y emulsificante como en el ejemplo 1). A la dispersión se agrega 40 partes de una solución acuosa al 15% de tetrahidracida de ácido etilendiaminotetraacético y 0,06 partes de sulfato de cobre. El valor pH de la dispersión se ajusta a

4 hasta 5. Se puede usar para el acabado del cuero y da películas que una vez secadas a temperatura ambiente y almacenadas en dimetilformamida absorben un 260% de su peso en este disolvente. Cuando se ajusta el valor pH de la mezcla antes de preparar las películas a 9 hasta 10, las películas preparadas a partir de la mezcla y secadas a temperatura ambiente absorben tan sólo un 180% de su peso en dimetilformamida.

Ejemplo 6

10 Se trabaja como en el ejemplo 1, pero se emplea una mezcla monómera preemulsionada en la misma forma que consta de 325 partes de etilacrilato, 135 partes de metilmetacrilato, 15 partes de ácido metacrílico y 25 partes de vinilmetilcetona. A la dispersión obtenida se agregan 80 partes de una solución acuosa al 17,5% de dihidracida de ácido adípico y 0,04 partes de sulfato de cobre. Aún cuando se 15 almacena la dispersión durante semanas a temperatura ambiente no se forma hidracina libre. Las películas preparadas de la misma absorben una vez secadas a temperatura ambiente un 315% de su peso en dimetilformamida. La dispersión se presta para reforzar 20 napas de fibra.

Ejemplo 7

En un reactor dotado de agitador, termómetro y recipientes de entrada se introduce una mezcla de 5,7 partes de una solución 25 acuosa al 35% de la sal sódica de un producto de reacción sulfatado

en forma convencional de p-isooctilfenol con 25 moles de óxido etilénico, 2 partes de persulfato de potasio y 200 partes de agua. A esta mezcla se agrega a 85°C dentro de 2 1/2 horas simultáneamente y a través de recipientes de entrada separadas (a) una mezcla
5 de 400 partes de etilacrilato, 8 partes de ácido acrílico y 40 partes de dimetilpentenal emulsionada en 143 partes de agua (emulsificante: 17,1 partes del aducto de isooctilfenol-óxido etilénico sulfatado) y (b) una solución de 2 partes de persulfato de potasio en 80 partes de agua. Terminada la adición se mantiene la mezcla
10 de reacción todavía 2 1/2 horas a 85°C y una vez enfriada se ajusta el valor pH a 4 hasta 5. Se agregan 160 partes de una solución acuosa al 17,5% de la dihidracida de ácido dicarboxílico indicada en el ejemplo 1 y 0,06 partes de sulfato de cobre II. La dispersión obtenida se puede almacenar durante semanas a temperatura ambiente sin que se forme hidracina libre. Se puede usar
15 para el acabado del cuero. Cuando las películas preparadas a partir de la emulsión se almacenan a temperatura ambiente en dimetilformamida, absorben un 730% de su peso en este disolvente.

20 Ejemplo 8

Se trabaja como en el ejemplo 1, empleando sin embargo una mezcla de monómeros preemulsionada a partir de 154 partes de estireno, 312,5 partes de n-butilacrilato y 37,5 partes de dimetilacroleína. Después de enfriada se agrega a la dispersión 80 partes de una
25 solución acuosa al 17,5% de la dihidracida de ácido succínico y

0,05 partes de sulfato de cobalto. Aún cuando se almacena la dispersión durante semanas a temperatura ambiente no contiene hidracina libre. Se puede usar para el estucado de papel. La película preparada a partir de la dispersión presenta una vez
5 secada a temperatura ambiente una absorción de dimetilformamida de 260% de su peso.

Ejemplo 9

Se trabaja como en el ejemplo 1 pero se parte de una mezcla de
10 monómeros preemulsionada que consta de 300 partes de 2-etilhexilacrilato, 150 partes de estireno y 50 partes de diacetonaacrilamida. El valor pH de la dispersión se ajusta después de enfriada a 4 hasta 5, y se agregan 80 partes de una solución acuosa al 17,5% de dihidracida de ácido glutárico y 0,06 partes
15 de sulfato de cobre. La dispersión obtenida no contiene ninguna hidracina libre aun cuando se almacena durante semanas a temperatura ambiente. Se pueden usar para reforzar napas hiladas. Las películas preparadas a partir de las dispersiones absorben después de secadas a temperatura ambiente y cuando se almacenan en dimetil-
20 formamida un 110% de su peso en este disolvente.

Ejemplo 10

En un reactor dotado de agitador, termómetro y recipientes de entrada se introduce una mezcla de 170 partes de agua, 5,7 partes
25 de una solución acuosa al 35% de la sal sódica del producto de

reacción sulfatado de p-isooctilfenol con 25 moles de óxido etilénico y 2 partes de persulfato de potasio. En esta mezcla calentada a 85°C se introduce dentro de 2 1/2 horas a través de recipientes separados simultáneamente (a) una mezcla de 240
5 partes de metilmetacrilato, 112 partes de estireno, 8 partes de ácido metacrílico y 40 partes de aldehído cinámico que está emulsionada en 17,2 partes de una solución de emulsificante al 35%, y (b) una solución de 2 partes de persulfato de potasio en 80 partes de agua. Terminada la adición, se hace reaccionar ulteriormente durante 2 1/2 horas a 90°C. A continuación, se enfría, se
10 ajusta el pH a 4 hasta 5 y se agregan 140 partes de una solución acuosa al 17,5% de dihidracida de ácido glutárico y 0,04 partes de sulfato de cobre. La dispersión obtenida se puede almacenar durante semanas a temperatura ambiente sin que se forme hidracina
15 libre. Se puede usar como materia prima para adhesivos. Las películas preparadas a partir de la dispersión después de secadas a temperatura ambiente absorben cuando se almacenan en dimetilformamida un 900% de su peso en este disolvente.

20 Ejemplo 11

Se trabaja como en el ejemplo 1, pero se parte de 153,6 partes de agua y 7,14 partes de la solución de emulsificante al 35% indicada en el ejemplo 1. 390 partes de vinilpropionato, 75 partes de t-butilacrilato y 7 partes de aldehído 3-acrilamido-
25 metilánísico se emulsionan con 5 partes del producto de reacción

de p-n-octilfenol con 20 moles de óxido etilénico y 64,3 partes de una solución acuosa al 35% de la sal sódica de un producto de reacción sulfatado de isooctilfenol con 25 moles de óxido etilénico en 200 partes de agua. Como solución iniciadora se usan 2,5 partes
5 de persulfato de potasio en 100 partes de agua. El valor pH se ajusta con amoníaco a 6. A la dispersión se agrega una suspensión acuosa de 22,8 partes de hexametilén-bis-semicarbacida y 0,075 partes de nitrato de vanadio ($V(NO_3)_3$). La dispersión se puede almacenar durante semanas sin que se forme hidracina libre. Una
10 película preparada a partir de la dispersión absorbe cuando se almacena 1 día en dimetilformamida un 280% de este disolvente.

Ejemplo 12

En un autoclave dotado de agitador, termómetro y recipientes de entrada se introducen 2219 partes de agua, 10% de la emulsión
15 de monómeros y 10% de la solución de iniciador. La emulsión de monómeros contiene 3750 partes de butadieno, 5250 partes de estireno, 2500 partes de n-butilacrilato y 1000 partes de aldehído acrilamidipiválico que están emulsionados en 469 partes de una
20 solución acuosa al 40% de laurilsulfato. La solución de iniciador contiene 125 partes de persulfato de potasio en 5000 partes de agua. La mezcla se calienta a 80°C. En el curso de 4 horas se introducen las entradas continuamente, a continuación se polimeriza la mezcla de reacción ulteriormente durante 3 horas, se enfría,
25 se descomprime y se descarga la dispersión. El valor pH se ajusta

con amoníaco a 8. En la dispersión se introducen 313 partes de bishidróxido de ácido carbónico y 5,3 partes de sulfato de cinc. La dispersión se puede almacenar durante semanas a temperatura ambiente sin que se forme hidracina libre. La dispersión es apropiada para reforzar napas. Una película preparada a partir de la misma que se almacena 1 día en dimetilformamida absorbe un 350% del disolvente.

Ejemplo 13

Se trabaja como en el ejemplo 12. Se emulsionan 7500 partes de cloruro de vinilo, 3125 partes de iso-butilacrilato y 1875 partes de formilestireno con 625 partes de una solución acuosa al 40% de sulfato de laurilo en 5000 partes de agua. Terminada la polimerización se ajusta el pH con amoníaco a 7. Además se agregan 1659 partes de ácido oxálico y 45,3 partes de sulfato de cinc. Aun cuando se almacena durante semanas a temperatura ambiente no se forma hidracina libre. Una película preparada a partir de la dispersión absorbe cuando se almacena 1 día en dimetilformamida un 180% del disolvente.

20

Ejemplo 14

Se trabaja como en el ejemplo 12. Se emulsionan 10 500 partes de cloruro de vinilideno, 625 partes de metilacrilato, 125 partes de ácido acrílico y 1250 partes de acetnilacrilato con 625 partes de una solución acuosa al 40% de sulfato de laurilo en 5000 partes

25

de agua. Terminada la polimerización se ajusta el valor pH con amoníaco a 7. A continuación, se introducen bajo agitación 47 partes de toluileno-bis-semicarbácida y 0,28 partes de sulfato de cromo. La dispersión es apropiada para el recubrimiento de papel.

5 Aun cuando se almacena durante semanas a temperatura ambiente no se forma hidracina libre. Una película preparada a partir de la dispersión absorbe después de almacenarla 1 día en dimetilformamida un 540% de disolvente.

10 Ejemplo 15

En un autoclave con agitador y termóstato se introducen 1000 partes de vinilacetato, 400 partes de alcohol polivinílico (saponificado al 88%; viscosidad de la solución al 40% = 25 mPa.s), 200 partes de un nonilfenol etoxilado con 20 moles de óxido etilénico, 20 partes de acetato de sodio y 6500 partes de agua.

15 A continuación se calienta a 55°C y se introduce etileno hasta alcanzar una presión de 40 bares. Esta presión se mantiene durante la siguiente polimerización. La polimerización se inicia con una solución de 40 partes de persulfato de potasio y 2000 partes
20 en agua y 40 partes de hidrogensulfito sódico en 2000 partes de agua. Ambas entradas se introducen en el curso de 4 horas separadamente. Además, se agrega en el curso de 3 horas continuamente una mezcla de 7000 partes de vinilacetato y 500 partes de aldehído acriloxipiválico al autoclave. A continuación se polimeriza
25 1 hora ulteriormente a 55°C. El reactor se enfría, se descom-

prime y la dispersión se descarga. El análisis da un contenido en etileno de un 15%. En la dispersión se introducen 250 partes de bis-semicarbacida de la fórmula
$$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{NH}_2$$

5 y 2,75 partes de sulfato de cromo. La dispersión se presta para recubrir cuero. Aun cuando se almacena durante semanas no se forma hidracina libre. Una película preparada a partir de la dispersión absorbe después de almacenarla 1 día en dimetilformamida, un 620% del disolvente.

10

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

15

20

25

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de copolimerizados que presentan grupos carbonilo y con
5 tienen derivados de hidracina, en una proporción por mol de gru
po carbonilo, de 0,02 hasta 1 mol de derivados de hidracina orgá
nicos con, como mínimo 2 radicales hidracina, caracterizado porque
comprende combinar con las dispersiones de 0,0002 hasta 0,02 mol
de iones de metal pesado, por 1 mol de derivados de hidracina
en forma de una disolución acuosa de sales de metales pesados.

10 2.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas según la reivindicación 1, caracterizado porque como deri
vado de hidracina contienen dihidracidas alifáticas de ácidos
dicarboxílicos, con 2 a 10 átomos de carbono.

15 3.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas según la reivindicación 1, caracterizado porque como deri
vados de hidracina contienen bis-semicarbacidas.

20 4.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones
de metal pesado se combinan con las dispersiones en forma de
sales hidrosolubles del cobre, hierro, cromo, manganeso, vanadio,
cobalto y/o níquel.

25 5.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas según la reivindicación 2, caracterizado porque se combi
nan por 1 mol de dihidracina de ácido dicarboxílico de 0,0002 a
0,02 mol de iones de cobre, hierro, manganeso, vanadio, cinc,
plomo y/o cobalto.

30 6.- Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de copolimerizados que presentan grupos carbonilo y contienen
derivados de hidracina, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

- 24 -

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

27 AGO 1979

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEVEDO Y PONS
p. p. Firmado: Alejandro Cuile López