

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figura en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO 48 4573

A1

FECHA DE PRESENTACION

20 SET. 1978

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO			52 FECHA			53 PAIS		
P 28 42 719.2			30 de septiembre de 1.978			Rep. Federal Alemana		
COFF 20/18,			COFF 2/24,			COFF 2/38		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL			52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLIACRILATO ACUOSAS CON MEJOR FLUIDEZ.								
71 SOLICITANTE (S) BASF AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.								
72 INVENTOR (ES) Dr. RUDOLF MUELLER-MALL., Dr. KURT WENDEL., Dr. HANS JOACHIM GEELHAAR., Dr. MICHAEL MELAN.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEPO Y POLEO.								

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de poliacrilato con fluidez mejorada, tal y como se usan en especial como vehículos para pinturas.

5

Desde hace mucho tiempo es sabido preparar dispersiones acuosas de poliacrilato polimerizando acrilatos y/o metacrilatos de alcanoles con 1 a 10 átomos de carbono con 0 hasta 50% en peso de estireno y/o 0 hasta 20% en peso de ésteres vinílicos y/o 0 hasta 10% en peso de comonómeros hidrosolubles, monoolefínicamente insaturados, p.ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida etc., realizándose la polimerización de los monómeros en emulsión acuosa a 30 hasta 95°C y en presencia de iniciadores de polimerización formadores de radicales, tales como sobre todo peróxidos, p.ej. persulfatos. En este proceso se emplean, generalmente emulsificantes aniónicos y/o no iónicos en cantidades de 0,5 hasta 5% en peso. La polimerización en emulsión se suele realizar en porciones, presentando una parte de los monómeros en una preparación acuosa que contiene el iniciador de polimerización y el emulsificante y una vez que haya iniciado la polimerización en emulsión, agregando los monómeros restantes a temperatura elevada como tales o en forma de emulsión acuosa. Las propiedades reológicas de las dispersiones de poliacrilato preparadas según este procedimiento conocido dejan algo que desear cuando los compuestos se usan

10

15

20

25

como vehículos en pinturas, puesto que dispersiones apropiadas para este fin frecuentemente han de presentar además de una buena extendibilidad una fluidez mejorada.

5 Para aumentar la viscosidad de dispersiones de poliacrilato ya se ha agregado después de la polimerización coloides protectores, tales como alcoholes polivinílicos, hidroxietilcelulosas y copolimerizados de vinilpirrolidona. De esta forma por un lado se consigue aumentar la compatibilidad con los pigmentos con-
10 tenidos en las pinturas, pero por el otro aumenta drásticamente la sensibilidad al agua de películas hechas de tales dispersiones. Con el fin de mejorar la fluidez y para no tener que agregar posteriormente coloide protector ya se ha realizado la polimerización en emulsión de acrilato en presencia de coloides pro-
15 tectores. Sin embargo, esta medida muchas veces produce coagulación en la polimerización en emulsión, especialmente cuando se polimeriza exclusivamente acrilato (a saber sin comonómeros tales como estireno y éster vinílico); o se obtienen dispersiones de poliacrilatos muy viscosos de poca fluidez que no pueden usarse como
20 vehículos en pinturas. En el procedimiento descrito en la memoria de patente británica 1 155 275 se agrega el coloide protector durante la polimerización en emulsión de acrilatos en el momento en que se ha alcanzado una determinada conversión. Sin embargo, es sumamente difícil escoger el grado de conversión
25 oportuno, de manera que un ajuste de viscosidad reproducible es solamente posible hasta cierto punto.

Además es conocido usar en la polimerización en emulsión de acrilatos reguladores y en caso dado adicionalmente coloides protectores (véase patente británica 1 466 660; publicación de solicitud de patente alemana DOS 22 56 154 que corresponde a la patente estadounidense 3 876 596; patentes británicas 1 277 877 y 1 152 860 DOS 26 20 189 que corresponde a la patente británica 1 524 018 y la solicitud de patente sudafricana publicada 77/2690; patente británica 912 068). Como reguladores entran en consideración alquilmercaptanos y arilmercaptanos, especialmente dodecilmercaptano, y que son prácticamente insolubles en agua; pero es preciso usar concentraciones relativamente altas, que producen un olor desagradable.

Se ha encontrado que dispersiones acuosas de poliacrilato con fluidez mejorada se pueden preparar ventajosamente mediante polimerización en emulsión acuosa de acrilatos y/o metacrilatos de alcanoles conteniendo 1 a 10 átomos de carbono con 0 hasta 50% en peso de estireno y/o 0 hasta 20% en peso de ésteres vinílicos y/o 0 hasta 10% en peso de comonómeros hidrosolubles, monoolefínicamente insaturados, introduciendo los monómeros en forma de emulsión a 30 hasta 95°C en presencia de los iniciadores de polimerización usuales, formadores de radicales, y en presencia de 0,01 hasta 2% en peso de coloides protectores, 0,5 hasta 5% en peso de emulsificantes no iónicos y 0,05 hasta 5% en peso de reguladores, refiriéndose los por cientos en peso en cada caso

a la cantidad total de monómeros, cuando

- (a) se presenta al menos una parte del coloide protector en una fase acuosa que contiene una reducida parte de los monómeros, y
(b) se usa un regulador hidrosoluble tanto en la preparación presentada como en la entrada.

5
10
15
20
25

Como acrilatos y/o metacrilatos entran en consideración, sobre todo aquellos de alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono, metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e isobutanol, así como aquellas del 2-etilhexanol. Son particularmente interesantes el metilmetacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 2-etilhexilmetacrilato. El terc.-butilacrilato y terc.-butilmetacrilato también pueden ser usados como monómeros. Como ésteres vinílicos entran en consideración sobre todo el vinilacetato, vinilpropionato, vinillaurato y vinilpivalato. Comonómeros hidrosolubles, monoolefínicamente insaturados apropiados son especialmente los ácidos mono y dicarboxílicos α, β monoolefínicamente insaturados con preferiblemente 3 hasta 5 átomos de carbono, así como las amidas de los mismos eventualmente sustituidas en el átomo de nitrógeno; además los monoalquilésteres de alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono con ácidos dicarboxílicos α, β monoolefínicamente insaturados y que contienen 4 ó 5 átomos de carbono, así como ácido vinilsulfónico y las sales hidrosolubles del mismo; como ejemplos sean mencionados sobre todo el ácido acrílico,

ácido metacrílico, ácido itacónico, amida acrílica, amida metacrílica, maleato de monoetilo, maleato de monometilo, maleato de mono-n-butilo, N-metilacrilamida, N-n-butil-metacrilamida, N-alquilolamidas del ácido acrílico y metacrílico con
5 generalmente 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alquilo, tales como N-metilol-acrilamida y metacrilamida, N-n-butoxi-metilacrilamida y N-etoximetil-metacrilamida. La proporción de tales comonómeros hidrosolubles en los copolimerizados está comprendida entre 0,1 y 7% en peso y, preferentemente, ascenderá
10 a 0,5 hasta 5% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros.

Como coloides protectores que preferiblemente se emplearán en cantidades de 0,05 hasta 1,5% en peso, entran en consideración, sobre
15 todo hidroxialquilcelulosas cuyas soluciones acuosas al 2% tienen una viscosidad a 20°C de 10 hasta 1000 mPa.s, especialmente hidroxietilcelulosas, así como alcoholes polivinílicos y polimerizados hidrosolubles de la N-vinilpirrolidona que en su mayoría tienen un valor \bar{K} (determinado según H. Fikentscher, *Cellulosechemie*, tomo 13, páginas 58 y sig. (1932)) de 30 hasta
20 150, especialmente 50 hasta 100 y que contienen incorporado por polimerización al menos un 20, preferentemente un 40 hasta 100% de su peso en vinilpirrolidona y como comonómeros α, β -mono-olefínicamente insaturados, en la mayoría de los casos ácidos
25 mono y/o dicarboxílicos con 3 hasta 5 átomos de carbono y/o

las amidas de los mismos, tales como en especial acrilamida y metacrilamida, así como ésteres acrílicos, también en cantidades de 0 hasta 30% en peso, alcoholes generalmente con 1 hasta 2 átomos de carbono, tales como especialmente el metilacrilato y/o 5 ésteres vinílicos inferiores, tales como especialmente el vinilacetato y vinilpropionato. Además se prestan las carboximetilcelulosas tradicionales.

Los emulsificantes no iónicos se emplean en una cantidad de 10 1 hasta 3% en peso, referido a los monómeros. Son apropiados los alcoholes grasos oxalquilados, preferiblemente oxetilados, las aminas grasas, aminas de ácido graso y/o los monoalquilfenoles con generalmente 8 hasta 12 átomos de carbono en el grupo alquilo y que contienen 5 hasta 30, especialmente 10 hasta 25 15 unidades de óxido de etileno en la molécula, p.ej. laurilalcohol oxetilado, oleilalcohol oxetilado, alcohol de aceite de esperma oxetilado y estearilalcohol oxetilado; amida de ácido esteárico oxetilada, oleilamida oxetilada, ácido oleico oxetilado, p-n-nonilfenol oxetilado, p-isooctilfenol oxetilado y p-n-dodecilfenol 20 oxetilado. Además de los emulsificantes no iónicos también se pueden usar emulsificantes aniónicos en una cantidad que asciende a 0 hasta 3, preferiblemente 0,5 hasta 2% en peso, referido a los monómeros. Emulsificantes aniónicos apropiados son, preferente- 25 mente, los sulfatos de alcoholes grasos, tales como sulfato de laurilo, los productos de sulfonación de alquilfenoles oxalquilados,

especialmente oxetilados, con generalmente 8 hasta 12 átomos de carbono en el radical alquilo tales como especialmente p-n-noni. fenol y p-n-dodecilfenol, así como p-isooctilfenol, sales alcalina. hidrosolubles de ácidos grasos, tales como estearato de sodio y oleato de sodio y bisfeniléteres sulfonados y alquilados.

Decisivo para el nuevo procedimiento es el empleo de reguladores solubles en agua. Su cantidad preferentemente ascenderá a 0,1 hasta 0,5% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros. La solubilidad en agua de los reguladores deberá ascender a temperatura ambiente, a saber 20°C, a 50 g/l, como mínimo, preferentemente a 100 g/l, como mínimo. Como regulador hidrosoluble entra en consideración, sobre todo el ácido tioglicólico y tiodiglicol; además el buten-1-ol-(3), isopropanol, vinilglicol, hidrocioruro de ciclohexilamina, sulfato de hidroxilamonio, buten-(2)-diol-(1,4) y ácido todiacético. Los reguladores tradicionales, tal como el dodecilmercaptano, cuya solubilidad en agua asciende a menos de 10 g/l, no son apropiados para el presente procedimiento, ya que no son capaces de reducir suficientemente la viscosidad de las dispersiones y proporcionan una consistencia pastosa, espesa.

En el procedimiento de la invención se aplica el así llamado proceso de alimentación de emulsión, en el cual una parte de los monómeros, generalmente 10 hasta 30% se presenta en una

preparación acuosa que contiene una parte de los iniciadores de polimerización formadores de radicales, coloide protector, emulsificantes y reguladores. Generalmente, se calienta la preparación presentada a la temperatura de polimerización y después de iniciada la polimerización se agregan los monómeros restantes como emulsión acuosa conjuntamente con o separadamente de iniciador de polimerización, regulador, coloide protector y emulsificante restantes. Los monómeros restantes emulsionados se pueden agregar en proporciones discretas iguales o variables o preferentemente en forma continua según la polimerización. En el nuevo procedimiento, la relación entre regulador hidrosoluble, emulsificante, coloide protector, monómeros en la preparación presentada a aquella relación en la emulsión alimentada pueden ser iguales o diferentes. También la relación de monómeros : fase acuosa tanto en la preparación presentada como la emulsión alimentada pueden ser iguales o diferentes; generalmente, estará comprendido entre 4:100 y 60:100.

En una forma preferida de realizar el procedimiento se presenta solamente una parte del regulador, p.ej. un 10 hasta 50%, preferiblemente un 20 hasta 30% de su peso total, en la preparación acuosa, y el resto se agrega a la entrada de monómeros o emulsión alimentada en cantidades crecientes por unidad de tiempo. Esto se consigue en forma especialmente ventajosa cuando el resto del regulador no presentado se alimenta conjuntamente con la

emulsión de entrada, aumentando constantemente la concentración del mismo durante todo el periodo de alimentación. En la práctica esto se puede realizar dosificando el resto del regulador continua y uniformemente a la emulsión de entrada que contiene
5 una parte del regulador hidrosoluble no presentado, medida por la cual aumenta continuamente la concentración del mismo en la entrada de monómeros. En esta forma de realización es asimismo posible agregar la parte restante del regulador - es decir la parte que no se ha presentado ni se encuentra en la emulsión
10 desde el comienzo de la alimentación - en cantidades crecientes a la emulsión de entrada durante el tiempo en que ésta se introduce en la mezcla de polimerización. Durante la polimerización se mantiene la mezcla de polimerización a una temperatura de 45 hasta 80°C. Terminada la alimentación se continúa la polimeriza-
15 ción de manera acostumbrada y se deja enfriar.

En el nuevo procedimiento, especialmente en la forma de realización preferida del mismo, se obtienen dispersiones de poli-
acrilato que además de ser excelentemente compatibles con
20 pigmentos y de tener una viscosidad favorable de generalmente 100 hasta 1000 mPa.s, presentan una fluidez particularmente favorable. Para obtenerlas sólo se necesita poco coloide protector y muy poco regulador. Se obtienen dispersiones acuosas de poli-
acrilato que son particularmente apropiados como vehículos
25 para pinturas y que se obtienen en una calidad excelente y uni-

forme, especialmente en la forma de realización preferida.

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

5

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción dotado de agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y tres entradas, se presenta la siguiente fase acuosa:

10

50 partes de agua,
0,2 partes de ácido tioglicólico,
4 partes de una solución acuosa al 7% de hidroxietilcelulosa de una viscosidad de 250 mPa.s,
2,5 partes de entrada 1,
15 1,25 partes de entrada 2,
1,25 partes de entrada 3.

Entrada 1:

27,5 partes de agua,
20 55 partes de metilmetacrilato,
45 partes de 2-etilhexilacrilato,
1,5 partes de ácido acrílico,
1 parte de acrilamida,
4,5 partes de una solución acuosa al 20% de un p-isooctilfenol
25 etoxilado con 25 moles de óxido de etileno y sulfonado,

- 3 partes de una solución acuosa al 20% de la sal sódica de una mezcla de hidrocarburos sulfonados con 13 hasta 17 átomos de carbono,
- 3 partes de una solución acuosa al 20% de un alcohol con 14 hasta 16 átomos de carbono y etoxilado con 12 moles de óxido de etileno.

Entrada 2:

- 15 partes de agua,
- 10 0,5 partes de persulfato de potasio.

Entrada 3:

- 15 partes de agua,
- 0,1 parte de formaldehído-sulfoxilato de sodio.

15

La preparación presentada se calienta bajo agitación a 50°C y se polimeriza durante 15 minutos. A continuación, se agregan las entradas 1 hasta 3 dentro de 2 hasta 2 1/2 horas uniformemente bajo agitación. Terminada la adición se continúa polimerizando posteriormente durante otras 2 horas, y después de enfriado se ajusta el valor pH de la dispersión obtenida agregando amoníaco acuoso a 8 hasta 8,5. La dispersión acuosa de poli-acrilato es al 45%.

25 Ejemplo 2

Se trabaja según las indicaciones del ejemplo 1 pero en lugar de 0,2 partes de ácido tioglicólico se usa como regulador 3 partes

de 2-buten-1,3-diol. Se obtiene una dispersión acuosa de poli-
acrilato que posee una viscosidad de 85 mPa.s.

Ejemplo 3

5 Se procede según las indicaciones del ejemplo 1, pero en lugar
del hidrocarburo sulfonado se usa como coloide protector
0,5 partes de un alcohol polivinílico comercial que contiene
un 6% de su peso en grupos acetilo y cuya solución acuosa al 4%
posee una viscosidad de 27 mPa.s. Se obtiene una dispersión
10 acuosa al 45% de poliacrilato cuya viscosidad asciende a 150 mPa.s.

Ejemplo 4

Se trabaja como en el ejemplo 1 pero se sustituye en la entrada 1
las 100 partes en total de metilmetacrilato y etilhexilacrilato
15 por 50 partes de estireno y 50 partes de n-butilacrilato. Man-
teniendo las demás condiciones se obtiene una dispersión acuosa
al 45% de poliacrilato de una viscosidad de 200 mPa.s.

Ejemplo 5

20 En un recipiente de reacción tal y como se describe en el ejemplo 1
se presentan:
51 partes de agua,
0,1 parte de ácido tioglicólico,
2 partes de hidroxietilcelulosa (viscosidad de la solución
25 acuosa al 7%: 330 mPa.s)

2,5 partes de la entrada 1,
1,25 partes de la entrada 2,
1,25 partes de la entrada 3.

5 Entrada 1:

60 partes de iso-butilacrilato,
40 partes de metilmetacrilato,
2,5 partes de ácido metacrílico,
1 parte de acrilamida,
10 7,5 partes de una solución acuosa al 20% de un alcohol con
14 hasta 16 átomos de carbono etoxilado con 12 moles
de óxido de etileno,
5 partes de una solución acuosa al 20% de un isooctilfenol
etoxilado con 25 moles de óxido de etileno y sulfonado,
15 26 partes de agua,
0,1 parte de ácido tioglicólico,
2 partes de hidroxietilcelulosa (como en preparación pre-
sentada).

20 Entrada 2:

15 partes de agua,
0,7 partes de persulfato de potasio.

25

Entrada 3:

15 . partes de agua,

0,1 parte de formaldehido-sulfoxilato de sodio.

5 Por lo demás se trabaja como en el ejemplo 1 y se obtiene una dispersión acuosa al 45% con una viscosidad de 300 mPa.s.

Ejemplo 6

Se trabaja como en el ejemplo 5 pero las 0,2 partes de ácido tioglicólico que se usan en total se reparten en la siguiente forma:

prep. presentada: 0,05 partes

entrada 1: 0,05 partes

15 entrada 4: 0,1 parte.

Se procede como en el ejemplo 5, pero durante el período de alimentación de la emulsión se agrega continuamente la entrada 4 a la entrada 1, de manera que la concentración en ácido tioglicólico en esta última aumenta continuamente. Se obtiene una
20 dispersión acuosa al 45% de poliacrilato que posee una viscosidad de 600 mPa.s.

Ejemplo 7

Se procede según el ejemplo 5, pero se usa como monómero exclusivamente el isobutilacrilato. Se obtiene una dispersión acuosa al
25

45% de poliacrilato de una viscosidad de 125 mPa.s.

Ejemplo 8

5 Se trabaja según las indicaciones del ejemplo 4 pero como monó-
meros se usan en la entrada 1: 10 partes de vinilpropionato, 40
partes de n-butilacrilato y 50 partes de metilmetacrilato. Man-
teniendo por lo demás las mismas condiciones, se obtiene una
dispersión de poliacrilato acuosa al 45% que posee una viscosidad
de 180 mPa.s.

10

Ejemplo 9

Se procede como en el ejemplo 5, pero en la entrada 1 se usan
como monómeros: 60 partes de n-butilmetacrilato y 40 partes de
metilmetacrilato. Bajo condiciones por lo demás iguales se ob-
15 tiene una dispersión de poliacrilato acuosa al 45% que tiene
una viscosidad de 140 mPa.s.

Las dispersiones de los ejemplos 1 hasta 9 tienen una fluidez
considerablemente mejorada en comparación con dispersiones
20 de "acrilato puro" convencionales.

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 modifi-
25 caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

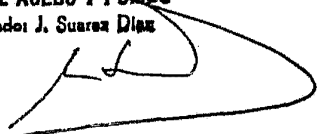
la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 páginas escritas a máquina por una sola cara.

5

10 BASF Aktiengesellschaft

~~30 SET 1970~~
J. M. GOMEZ ACEBO Y PUMBU
c. p. Firmado: J. Suarez Diaz



15

20

25