



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 914**

51 Int. Cl.:
C08F 222/20 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04019875 .6**
96 Fecha de presentación : **21.08.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1512703**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Uso de surfactantes copolimerizables en la polimerización por emulsión.**

30 Prioridad: **30.08.2003 DE 103 40 081**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2011

73 Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Breuer, Wolfgang y**
Tintillier, Patrick

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 914 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de surfactantes copolimerizables en la polimerización por emulsión

Campo de la invención

5 La invención se encuentra en el sector de los polímeros y se refiere a un proceso para la polimerización por emulsión usando nuevos emulsionantes copolimerizables. Se refiere además a la utilización de ésteres insaturados olefinicamente de estructura especial como emulsionantes en la polimerización por emulsión.

Estado de la técnica

10 La polimerización por emulsión es un método especial de la polimerización en el que monómeros olefinicamente insaturados poco solubles en agua se emulsionan en agua con ayuda de emulsionantes y se polimerizan usando iniciadores solubles en agua como, por ejemplo, peroxodisulfato de potasio o iniciadores redox. Surfactantes aniónicos y/o no iónicos son aquí los componentes esenciales. Por la construcción de las micelas en la solución acuosa éstos garantizan el proceso de la polimerización por emulsión.

15 El uso esencial de látex en el área de la industria de recubrimiento puede encontrarse en los siguientes campos de aplicación: pinturas y lacas para propósitos decorativos y aplicaciones industriales, tratamientos de textiles, recubrimientos de papel y adhesivos, es decir en áreas donde se forman películas con ayuda de dispersiones en el sentido más amplio, después de secar.

20 En la mayoría de los casos los surfactantes o emulsionantes usados están enlazados físicamente a la superficie de látex y se encuentran en equilibrio dinámico con la fase acuosa. Con excepción de una pequeña parte ocasionada por reacciones de transferencia, durante la polimerización los surfactantes están enlazados a las partículas del polímero de manera no covalente. La distribución cuantitativa del emulsionante basada en sulfosuccinatos puede determinarse con ³⁵S, por ejemplo, mediante tecnología de rastreo de radio (radio tracer). Tal como es conocido por el experto en la materia, aquí se fijan al látex aproximadamente 15 % del emulsionante, véase R. Otto "Radiotracer methode zur Bestimmung der Verteilung schwefelhaltiger Dispergiermittel in Emulsionspolymerisaten" (Método de rastreo de radio para determinar de la distribución de agentes dispersante que contiene azufre en polímeros en emulsión), Isotopenpraxis 20 (1984), 378-381.

25 Los mejoramientos referentes a la formación de películas o la estabilidad mejorada de la película, por ejemplo frente a las fuerzas de corte o una estabilidad elevada al agua se atribuyen desde hace algún tiempo a los llamados surfactantes co-polimerizables. Aquí se trata de surfactantes que tienen un grupo polimerizable. De esta manera también pueden reaccionar como monómeros especiales y participar en el proceso de polimerización.

30 En la literatura estos monómeros especiales también se denominan como "surfmers" o "Non-Migratory Surfactants". Estos surfactantes se incorporan usualmente en las partículas poliméricas durante el proceso de polimerización por emulsión. En oposición a los surfactantes usados usualmente, por el enlace químico de partículas poliméricas estos surfmers no pueden desorberse y permanecer fácilmente en o sobre la superficie de las partículas poliméricas. Según el concepto general de los expertos las consecuencias son ventajas para el látex, o las películas formadas de éste, referentes a la estabilidad del látex y la absorción de agua. Véase sobre esto a Jo Grade "Non-Migratory Surfactants" en European Coatings Journal, 2001, 5, 66-70.

40 Un resumen detallado sobre surfactantes polimerizables (Surfmers) para la polimerización por emulsión se encuentran en: "Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives"; editado por David R. Karsa; ISBN 0-8493-2808-X; Blackwell Publishing, CRC Press 2003; capítulo 3, páginas 71 - 92. Los surfmers pueden sintetizarse, por ejemplo, a partir de anhídrido maleico. El enlace doble C=C que permanece en los compuestos obtenidos es entonces la parte copolimerizable de los surfactantes, compárense para esto las páginas 72 - 75 de la publicación ya nombrada.

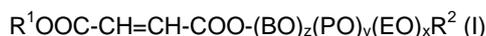
45 Otro tipo de surfactantes copolimerizables se describe por S. Poulton en la revista PPCJ, 192 (2002) 4457, páginas 24 - 26. Estos son derivados alcoxilados de ácido (met)acrílico, llamados hastaómeros. Estos hastaómeros son adecuados, por ejemplo, para disminuir la temperatura de transición vítrea de polímeros y para producir dispersiones poliméricas bajas en VOC.

50 De la literatura se conoce el hemiéster de ácido láurico de anhídrido maléico, comercialmente disponible bajo la denominación "Setalux 6774 EPL" de la empresa Akzo Nobel Resins, véase (D. Mestach: "New high performance materials for waterborne acyclic surface", Double Liaison-Physique, Chemie & Economie des Peintures & Adhesifs (Química & Economía de la pintura y de los adhesivos), 2001, No. 523, páginas 33-38). La peor solubilidad en agua del producto se contrapone a algunas aplicaciones en el marco de la polimerización por emulsión. Además, se

conoce "TREM LF 40" de la empresa de la solicitante, un producto a base de sulfosuccinato. Se describen aplicaciones en, entre otras: M.B. Urquiola, V.L. Dimonie, E.D. Sudol and M.S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. II. Polymerization Mechanism", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 30 (1992) 2631.

- 5 También se conoce que la solubilidad en agua de hemiésteres de ácido maleico puede mejorarse haciendo reaccionar a éste con óxido de etileno, en cuyo caso el óxido de etileno reacciona en el grupo carboxilo del hemiéster de ácido maléico. Véase para est la publicación mencionada arriba "Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives", en las páginas 74 - 75.

- 10 La memoria de presentación de patente alemana DE-A-19831706 describe un método para preparar polímeros mediante polimerización por emulsión de monómeros insaturados, en el que como emulsionantes copolimerizables se emplean ésteres de ácido maléico de la fórmula (I),

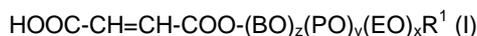


- 15 en la que R^1 representa un residuo alquilo y/o alquenilo, lineal o ramificado, con 6 hasta 24 átomos de carbono, R^2 representa un residuo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, BO representa una unidad de óxido de butileno, PO representa una unidad de óxido de propileno y EO representa una unidad de óxido de etileno y los números x, y y z, independientemente uno de otro, representa 0 o números de 1 hasta 100, con la condición de que al menos uno de los números x, y y z sea diferente de 0.

EP 0 248 612 A2 describe agentes espesantes para pinturas en emulsión que contienen ésteres insaturados.

Descripción de la invención

- 20 Es objeto de la invención la utilización de ésteres insaturados olefínicamente de la fórmula (I)



- 25 en la que R^1 representa un residuo alquilo o residuo alquil fenol con 8 hasta 24 átomos de carbono, BO representa una unidad de óxido de butileno, PO representa una unidad de óxido de propileno y EO representa una unidad de óxido de etileno y los números x, y y z, independientemente uno de otro, representan 0 o números de 1 hasta 50, con la condición de que al menos uno de los números x, y y z es diferente de 0, en cuyo caso el grupo carboxilo de los compuestos (I) puede estar presente parcial o totalmente en forma neutralizada y el enlace doble C=C puede configurarse como cis o trans, como emulsionantes copolimerizables en la polimerización por emulsión de monómeros insaturados olefínicamente.

- 30 Siempre que el doble enlace C=C de los ésteres olefínicamente insaturados de la fórmula (I) esté configurado como cis, se trata de ésteres de ácido maléico; si está configurado como trans, se trata de ésteres de ácido fumárico. En el contexto de la presente invención se prefieren ésteres de ácido maléico de la fórmula (I).

- 35 Como se describe, R^1 puede ser un residuo alquilo o residuo alquil fenol con 8 hasta 24 átomos de carbono. Residuos de alquilo pueden ser de cadena recta o ramificados, acíclicos o cíclicos. Si R^1 contiene un elemento estructural, éste también puede tener uno o varios sustituyentes de alquilo, que a su vez pueden ser de cadena recta o ramificados. Por un residuo alquil fenol se entiende un residuo de fenilo que puede estar sustituido por uno o varios residuos alquilo. El residuo R^1 tiene en total 8 hasta 24 átomos de carbono. R^1 tiene preferiblemente el significado de un residuo de alquilo, en cuyo caso particularmente se prefieren residuos alquilo de cadena recta y ramificados.

- 40 Los compuestos (I) se emplean preferiblemente, parcial o totalmente, en forma neutralizada ("forma de sal") en el marco de la polimerización por emulsión. Estos son fácilmente accesibles neutralizando parcial o totalmente los compuestos (I) según métodos usuales, por ejemplo con hidróxidos de metal alcalino o alcalino térreo, como hidróxido de sodio, potasio, calcio o magnesio o con aminas como amoniaco o etanolaminas. La forma de sal de los compuestos (I) se distingue por una buena solubilidad en agua.

- 45 En la preparación de polímeros por polimerización por emulsión de monómeros olefínicamente insaturados empleando los compuestos (I), principalmente en forma salina, se obtienen polímeros con resistencia particular al corte y a electrolitos así como contenido bajo de coagulado. En una forma de realización se obtiene látex que se distinguen por su parte por una resistencia particular al agua así como estabilidad frente a las oscilaciones de temperatura y en el que no puede establecerse una migración del emulsionante hacia la película. Otra ventaja de la polimerización por emulsión empleando los compuestos (I) consiste además en que es prácticamente libre de espuma y se impide la formación de sustancias orgánicas volátiles. Puesto que el emulsionante (I) se incorpora al

polímero prácticamente en forma cuantitativa, tampoco se enlazan problemas con su utilización respecto de la biodegradabilidad. Los ésteres insaturados olefínicamente (I) no muestran además prácticamente ninguna tendencia hacia la homopolimerización. La polimerización por emulsión usando los compuestos (I) se distingue además porque conduce a propiedades positivas de aplicación industrial como, por ejemplo, una absorción de agua sensiblemente menor de las películas producidas, principalmente aquellas a base de estireno/acrilato de butilo o acetato de vinilo/acrilato de butilo.

Los ejemplos listados ilustran las propiedades positivas de los ésteres olefínicamente insaturados aquí representados. También pueden emplearse combinaciones con surfactantes típicos de naturaleza no iónica y aniónica y muestran también un perfil positivo de propiedades.

10 Ésteres insaturados olefínicamente (I)

Los ésteres insaturados olefínicamente (I) a emplearse como emulsionantes pueden obtenerse de acuerdo con métodos pertinentes de la química orgánica preparativa. Un ejemplo de esto es, por ejemplo, hacer reaccionar ácido maléico o anhídrido de ácido maléico con un poliglicoléter, cerrado con grupos extremos, de la fórmula (II),



15 en la que R¹, BO, PO, EO, x, y y z tienen los mismos significados como en la fórmula (I), en una proporción molar de, por ejemplo, 1 : 0,9 hasta 1 : 1,1 a temperaturas en el rango de 80 hasta 120°C durante 4 hasta 6 horas y retirar continuamente el agua de reacción. El éster parcial (I) que se genera luego puede neutralizarse parcial o totalmente, si se desea, tal como ya se dijo arriba.

20 Ejemplos típicos de emulsionantes (I), que pueden emplearse en el sentido del proceso de la invención, son ésteres insaturados olefínicamente, cuyo residuo R¹ se deriva de alcoholes grasos como, por ejemplo, alcohol caproico, alcohol, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol miristílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol linólico, alcohol linolenílico, alcohol elaeostearílico, alcohol araquílico alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasidílico así como sus mezclas industriales. Se prefieren emulsionantes de la fórmula (I), en la que R¹ representa un residuo alquilo con 8 hasta 14 átomos de carbono.

30 En una forma de realización se emplean tales emulsionantes de la fórmula (I), en la que x e y, independientemente uno de otro, representan números de 1 hasta 20 y z significa el número 0. Preferiblemente se emplean tales emulsionantes de la fórmula (I) en la que x representa números de 3 hasta 12, principalmente 3 hasta 8, e y y z, cada uno, significan el número 0. En otra forma preferida de realización se emplean emulsionantes de la fórmula (I), en la que el residuo R¹ representa un residuo alquilo con 8 hasta 14 átomos de carbono. En otra forma de realización se emplean emulsionantes de la fórmula (I) en la que el residuo R¹ representa un residuo de nonilfenilo.

En una forma de realización se emplean los emulsionantes (I) en cantidades de 0,1 hasta 25 % en peso, respecto de la suma de los monómeros.

Monómeros

35 Los ésteres insaturados olefínicamente a emplear de acuerdo con la invención de la fórmula general (I) son adecuados como emulsionantes en la polimerización por emulsión de casi todos los monómeros industrialmente importantes, esencialmente insolubles en agua, pero preferiblemente compuestos de (met)acrilato, estireno y vinilo.

40 Ejemplos típicos de estos monómeros son vinil aromáticos, por ejemplo estireno, divinilbenceno o viniltolueno, olefinas polimerizables y diolefinas como propeno, butadieno o isopreno, ésteres del ácido acrílico o metacrílico con alcoholes lineales o ramificados que tienen 1 hasta 18 átomos de carbono, principalmente de alcoholes que tienen 1 hasta 8 átomos de carbono y – particularmente preferible - de ésteres de metilo, ésteres de etilo y ésteres de butilo de los mismos, ésteres de vinilo de ácidos que tienen 2 hasta 12 átomos de carbono, principalmente acetato de vinilo, propionato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo y laurato de vinilo, ésteres de vinilalquilo que tienen grupos alquilo que tienen 1 hasta 8 átomos de carbono, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares.

45 Los monómeros previamente nombrados pueden homopolimerizarse o copolimerizarse con otros de los compuestos nombrados de la lista previa, en presencia de los emulsionantes (I) copolimerizables, a emplearse según la invención. Además, pueden realizarse copolimerizaciones en las que participan otros monómeros parcial o totalmente soluble en agua, distintos hasta 50 % en peso de los compuestos (I) de la invención, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, hemiésteres del ácido maléico o fumárico con 1 hasta 8 átomos de carbono, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotónico y/o ácido itacónico.

En una forma preferida de realización, en el método de la invención, como monómeros se emplean combinaciones de estireno/acrilato de butilo, acetato de vinilo/acrilato de butilo o estireno/butadieno.

Co-Emulsionantes

5 También es posible, además, emplear ésteres insaturados olefinicamente (I), a usarse según la invención, en combinación con co-emulsionantes no iónicos y/o aniónicos conocidos. Esto puede llevar a dispersiones con estabilidad elevada, por ejemplo frente a las fuerzas de corte, las influencias de la temperatura y a los electrolitos. Los co-emulsionantes se adicionan aquí en cantidades de 0,5 hasta 5, preferiblemente 1 hasta 3 % en peso, respecto de la totalidad de los monómeros empleados. En este caso es posible cargar los co-emulsionantes al inicio de la polimerización junto con los emulsionantes o se dosifican en el desarrollo de la polimerización. Otra variante prevé preparar una pre-emulsión usando, o usando de manera conjunta, los co-emulsionantes y dosificar éstos durante el desarrollo de la polimerización. También es posible mezclar con co-emulsionantes las dispersiones, obtenidas usando los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico de la invención, para la estabilización posterior de éstas.

15 Los ésteres insaturados olefinicamente de la fórmula (I), a usar según la invención, también pueden emplearse junto con coloides protectores. Ejemplos típicos de coloides de este tipo son homo- y/o copolímeros, total o parcialmente saponificados, del acetato de vinilo, por ejemplo poliacetato de vinilo parcialmente saponificado, o copolímeros de acetato de vinilo y éteres de vinilo completamente saponificados. Copolímeros preferidos tienen 1 hasta 4 átomos de carbono en la parte del éter del éter polivinílico. Otros coloides protectores pueden derivarse de polisacáridos. De esta manera son adecuados principalmente éteres de celulosa como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, 20 carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa o éteres mixtos de celulosa. Además, son adecuados poli(acrilamida y sus co-polímeros con ácido acrílico, acrilonitrilo o ésteres de acrílico. También pueden usarse conjuntamente productos de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído u otras resinas de formaldehído soluble en agua, principalmente resinas de urea-formaldehído. Finalmente, coloides protectores adecuados con caseína, gelatina, goma arábiga, así como almidones naturales y derivados sustituidos de almidón, tales como 25 hidroxietilalmidón.

Polimerización por emulsión

Las dispersiones acuosas a prepararse usualmente en el primer paso del método, utilizando los ésteres insaturados olefinicamente de la fórmula general (I) tienen en la práctica 15 hasta 75 % en peso de monómeros polimerizados (residuo seco) en agua o una mezcla de agua y solventes orgánicos solubles en agua. Se prefiere el rango de 20 hasta 60 % en peso de residuo seco; aunque para aplicaciones especiales también pueden prepararse dispersiones acuosas con menos de 15 % en peso de residuo seco. En los métodos nombrados previamente para la polimerización por emulsión también pueden emplearse otros materiales auxiliares usuales para la polimerización, principalmente iniciadores, por ejemplo compuestos inorgánicos de peróxido tales como persulfato de potasio o de amonio o peróxido de hidrógeno; Además, compuestos orgánicos de peróxido o azo-compuestos orgánicos, siempre que éstos puedan emplearse para la polimerización por emulsión. Los iniciadores se emplean en cantidades usuales, es decir de 0,05 hasta 2 % en peso, preferiblemente de 0,1 hasta 0,5 % en peso. Otros materiales auxiliares adecuados son sustancias amortiguadoras de pH (búfer), por ejemplo hidrocarbonato de sodio, pirofosfato de sodio o acetato de sodio, que pueden emplearse en cantidades de hasta 2 % en peso. También pueden emplearse acelerantes tales como sulfoxilato de formaldehído. Además, pueden usarse reguladores de peso 40 molecular usados habitualmente en la polimerización por emulsión, por ejemplo butenol o o también tiocompuestos orgánicos, tales como mercaptoetanol, ácido tioglicólico, octilmercaptano o ter.-dodecilmercaptano. Para realizar el proceso de polimerización se consideran distintos métodos que usualmente se aplican en la polimerización por emulsión, por ejemplo una carga completa de todos los reactantes, una alimentación de monómeros o una alimentación de emulsión. En general, a tal efecto la temperatura del medio de polimerización se mantiene en un rango de 40 hasta 100, principalmente 50 hasta 90°C. Como valor de pH se mantiene de manera conveniente un rango entre 3 y 9, aunque también es posible una polimerización por emulsión a valores bajos de pH. Las variantes de proceso posibles previamente mencionadas para la polimerización por emulsión se realizan convenientemente en recipientes que pueden enfriarse y calentarse, provistos con dispositivos para revolver y para medir temperatura, por ejemplo reactores a presión con mezclador. También es posible la utilización de reactores de tubos en serpentín o así llamados reactores en forma de loop. Después de finalizada la polimerización se enfría convenientemente la dispersión de producto polimerizado y se retira del reactor mediante dispositivos de tamiz. Si los productos de reacción deben aislarse como productos sólidos, la dispersión de producto polimerizado se precipita o se seca por 50 aspersión de manera conveniente. Sin embargo, se prefiere una utilización directa de las dispersiones obtenidas en la polimerización como aglutinante para pinturas, adhesivos, composiciones de recubrimiento de papel y otros productos para recubrimiento. Otras condiciones para métodos de polimerización por emulsión utilizando ésteres de ácido metacrílico de la fórmula general (I), a usarse según la invención, pueden adaptarse a los requisitos respectivos o seleccionarse libremente de manera usual por parte del experto en la materia.

Los ésteres insaturados olefínicamente (I) a usarse según la invención pueden polimerizarse fácil y completamente junto con otros, distintos de los primeros, monómeros insaturados olefínicamente, en cuyo caso éstos promueven la formación de una emulsión libre de espuma y homogénea.

Ejemplos

- 5 Emulsionantes empleados (I)
- Emulsionante 1: producto de reacción de un producto de adición de 5 mol óxido de etileno a 1 mol de un alcohol graso de C₁₀ y anhídrido de ácido maléico en proporción molar 1 : 1, neutralizado con hidróxido de sodio. Contenido de sustancia activa = 25 % en peso en agua.
- 10 Emulsionante 2: Producto de reacción de un producto de adición de 5 Mol de óxido de etileno a 1 mol de un alcohol graso de C₁₀ y anhídrido de ácido maléico en proporción molar 1 : 1, neutralizado con amoníaco. Contenido de sustancia activa = 25 % en peso en agua.
- Emulsionante 3: Producto de reacción de un producto de adición de 3 mol óxido de etileno a 1 mol de un alcohol graso de C₁₂ y anhídrido de ácido maléico en proporción molar 1 : 1, neutralizado con hidróxido de sodio. Contenido de sustancia activa = 25 % en peso en agua.
- 15 Disponil A 3065: Emulsionante usual en el comercio a base de alcoholes grasos etoxilados, contenido de sustancia activa cerca de 65 % en peso en agua (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co KG). Se emplea en los ejemplos 8 y 9 como co-emulsionante.
- Sulfopon 101 spez.: Emulsionante usual en el comercio a base de sulfato laurilo de sodio, contenido de sustancia activa cerca de 30 % en peso en agua (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co KG). Se emplea en los ejemplos 8 y 9 como coemulsionante.
- 20 Disponil AES 13: Emulsionante usual en el comercio a base de sulfato de poliéter acrilato de alquilo, sal de Na, contenido de sustancia activa cerca de 32 % en peso en agua (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co KG). Se emplea en los ejemplos 8 y 9 como coemulsionante.
- Métodos de ensayo
- 25 Las emulsiones preparadas se caracterizaron por medio de los siguientes parámetros:
- El residuo seco se determinó como sigue: 5 gramos de la emulsión se cargaron en un aparato de residuo seco del tipo 709301 de la empresa Satorius y se secó hasta un peso constante. El resultado se indica en porcentaje de peso del residuo seco. En este sentido deben entenderse los datos en las tablas subsiguientes.
- 30 La viscosidad de las emulsiones preparadas se determinó según Brookfield a 20 rpm y empleo del husillo 1, en cuyo caso las emulsiones se emplearon como tales. Los datos de la viscosidad se expresan en la unidad mPas en las tablas subsiguientes.
- El valor de pH de las emulsiones se determinó electroquímicamente según DIN 19268 utilizando un electrodo de pH.
- 35 El diámetro promedio de partículas de las emulsiones preparadas se determinó por medio de un nano-medidor Coulter (nano-sizer). Los datos del diámetro de partícula en las tablas sub-siguientes se expresa en la unidad nm (nanómetros).
- 40 El contenido total de coagulado de las emulsiones preparadas se determinó gravimétricamente después de filtrar por un filtro de 80 micrómetros (coagulado mojado). El contenido de coagulado determinado de esta manera se indica como % de coagulado respecto del contenido de sólido de la emulsión. Por contenido de sólido de la emulsión debe entenderse en este caso la cantidad empleada de los monómeros. Para el experto en la materia, el contenido de coagulado es una magnitud importante para evaluar la calidad de una emulsión producida mediante polimerización por emulsión.

Ejemplo 1

Dosificación 1 (Pre-emulsion)

	Estireno	235,0 g
	Acrilatos de butilo	235,0 g
5	Ácido metacrílico	7,5 g
	Acrilamida	7,5 g
	N-Metilolcrilamida	15,0 g
	Emulsionante 1 *)	12,5 g
	Agua desmineralizada	287,5 g

10 [*] Cantidad respecto del 100 % de sustancia activa]

Dosificación 2

	Metabisulfito de sodio	2,5 g
	Agua desmineralizado	97,5 g

Dosificación 3

15	Peroxodisulfato de sodio	2,5 g
	Agua desmineralizada	97,5 g

Método

- El reactor se cargó con dosificación 3 y 150 ml de dosificación 1.
- El reactor se lavó por 15 minutos con nitrógeno. A continuación se calentó a 63 °C. Se inició la polimerización a 60 °C, introduciendo 5 ml de dosificación 2 en el reactor.
- A 63°C se dosificaron las dosificaciones 1 (el resto) y 2 de manera continua durante 2,5 horas.
- A continuación se dejó polimerizar por 1 hora a una temperatura interna de 63°C. Para esto se llevó la temperatura de la camisa de calentamiento a 66°C.
- Se dejó enfriar a 20 °C y luego se ajustó a un pH de 6,8 con amoníaco.

25 Ejemplo 2

Exactamente como en el ejemplo 1, pero en la dosificación 1 en lugar del emulsionante 1 (misma cantidad) se empleó el emulsionante 2. Durante la neutralización final el pH se ajustó a un valor de 7,5.

Resultados de ensayo para los ejemplos 1 y 2		
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Residuo seco en %	42,4	42,7
Viscosidad según Brookfield en mPas (20 rpm/Husillo 1):	80	80
Valor pH de la dispersión:	6,8	7,5
Díámetro promedio de partícula en nm	388	562
Coagulado total en %	0,13	0,20

En comparación con los emulsionantes convencionales, el contenido de coágulo de 0,13 o 0,20 % (respecto de los monómeros empleados) es muy bueno.

Ejemplo 3

5 Tal como el ejemplo 1, aunque en la dosificación 1 solo se empleó la mitad de la cantidad del emulsionante 1 (es decir, 6,25 g).

Ejemplo 4

Como el ejemplo 2, pero en la dosificación 1 se empleó solo la mitad del emulsionante 2 (es decir, 6,25 g).

Resultados de ensayo para los ejemplos 3 y 4		
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Residuo seco en %	50,1	47,4
Viscosidad según Brookfield en mPas (20 rpm/Husillo 1):	40	30
Valor pH de la dispersión:	7,2	7,3
Diámetro promedio de partícula en nm	725	600
Coagulado total en %	0,13	0,43

10 Los resultados referentes al coagulado son buenos, el diámetro promedio de partícula es mayor y la viscosidad más baja.

Ejemplo 5

Dosificación 1

Persulfato de potasio 1,17 g

Agua desmineralizada 150,00 g

15

Dosificación 2

Acetato de vinilo 370,92 g

Acrilato de butilo 157,44 g

Ácido acrílico 5,34 g

Emulsionante 1 *) 10,67 g

20

Agua desmineralizada 304,46 g

[*) Cantidad respecto de 100 % de sustancia activa]

Método

- El reactor se carga con la dosificación 1 y 90 ml de la dosificación 2.

25 - El reactor se lavó por 15 minutos con nitrógeno. A continuación se calentó a cerca de 73 °C. La polimerización se inició a 70 °C, introduciendo continuamente la dosificación 2.

- La introducción continua de la dosificación 2 duró por 200 minutos, en cuyo caso la temperatura oscilaba en este tiempo en el intervalo de 70 y 75 °C.

- A continuación se dejó seguir polimerizando por 1 hora a una temperatura interna de 75°C.

- Se dejó enfriar a 40 °C y se estableció un valor de pH ligeramente alcalino con amoníaco.

5 Ejemplo 6

Como el ejemplo 5, aunque en lugar del emulsionante 1 en la dosificación 2 se empleó el emulsionante 2 en la misma cantidad.

Ejemplo 7

10 Como el ejemplo 5, aunque en lugar del emulsionante 1 en la dosificación 2 se empleó el emulsionante 3 en la misma cantidad.

Ejemplo comparativo 1 (Comparación 1)

Como el ejemplo 5, aunque en lugar del emulsionante 1 en la dosificación 2 se empleó en la misma cantidad el emulsionante usual en el comercio Trem LF 40.

Resultados de ensayo para los ejemplos 5 bis 7				
	Comparación 1	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Residuo seco en %	54,7	52,6	42,4	51,4
Viscosidad según Brookfield en mPas (20 rpm/Husillo 1):	40	450	40	260
valor pH de la dispersión:	7,4	7,9	7,4	7,7
Diámetro promedio de partícula en nm	182	320	360	312
Coagulado total en %	13,3	2,9	3,3	6,0

15 En comparación con la emulsión que se obtuvo empleando el emulsionante usual en el comercio (comparación 1), las emulsiones que se obtuvieron empleando los emulsionantes de la invención (ejemplos 5 hasta 7), mostraron contenidos de coágulo claramente más bajos.

Ejemplo 8

20 Como el ejemplo 5, aunque junto al emulsionante 1 empleado, que se empleó en una cantidad de 5,7 g, adicionalmente se empleó en la dosificación 2 el coemulsionante Disponil A 3065 en una cantidad de 8,7 g.

Ejemplo 9

Como el ejemplo 8, aunque el coemulsionante Disponil A 3065 no se empleó junto con el emulsionante 1 de la invención en la dosificación 2, sino primero en la fase post-reacción.

Resultados de ensayo para los ejemplos 8 y 9		
	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Residuo seco en %	52,7	52,4

Viscosidad según Brookfield en mPas (20 rpm/Husillo 1):	138	25
valor pH de la dispersión:	7,2	7,3
Diámetro promedio de partícula en nm	337	386
Coagulado total en %	1,9	1,9

La adición del co-emulsionantes según los ejemplos 8 y 9 muestra, en comparación con el ejemplo 5, una reducción del contenido de coagulado.

Ejemplo 10

5	<u>Dosificación 1</u>	
	Acrilato de 2-etilhexilo	225,40 g
	Metacrilato de metilo	254,80 g
	Ácido metacrílico	9,80 g
	Emulsionante 1 *)	2,94 g
10	Persulfato de potasio	1,92 g
	Agua desmineralizada	252,50 g
	[*] Cantidad respecto de 100 % de sustancia activa]	
	<u>Dosificación 2</u>	
	Emulsionante 1 *)	6,90 g
15	Hidrocarbonato de sodio	0,50 g
	Persulfato de potasio	0,24 g
	agua desmineralizada	190,00 g
	[*] Cantidad respecto de 100 % de sustancia activa]	
	<u>Neutralización</u>	
20	Hidrocarbonato de sodio	5,5 g
	Agua desmineralizada	49,50 g

Método

- El reactor se cargó con la dosificación 2.
- El reactor se lavó por 15 minutos con nitrógeno. A continuación se calentó a aproximadamente 88 °C. Se inició la polimerización a 85 °C, introduciendo continuamente la dosificación 1 (pre-emulsión).
- La introducción continua de la dosificación 1 duró 80 minutos y la temperatura en este tiempo osciló en el rango de 87 y 91 °C.

- A continuación se dejó continuar polimerizando por 1 hora a una temperatura interna de 88°C.

- Se dejó enfriar a 40 °C y se ajustó el valor de pH con una solución acuosa del hidrogenocarbonato de sodio (neutralización)

Ejemplo 11

- 5 Como el ejemplo 10, aunque en lugar del emulsionante 1 en la dosificación 2 se empleó en la misma cantidad emulsionante 3.

Resultados de ensayo para los ejemplos 10 y 11		
	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Residuo seco en %	48,1	49,2
Viscosidad según Brookfield en mPas (20 rpm/husillo 1):	240	50
valor pH de la dispersión:	6,4	6,2
Diámetro promedio de partícula en nm	160	125
Coagulado total en %	0,64	2,1

Ejemplo comparativo 2 (Comparación 2)

- 10 Como el ejemplo 1, aunque en lugar del emulsionante 1 en la dosificación 2 se empleó en la misma cantidad el emulsionante usual en el comercio Sulfopon 101 spez.

Ejemplo comparativo 3 (Comparación 3)

Como el ejemplo 1, aunque en lugar del emulsionante 1 en la dosificación 2 se empleó en la misma cantidad el emulsionante usual en el comercio Disponil AES 13.

15 Ejemplo 12 (Ejemplo de aplicación)

- 20 Para determinar la absorción de agua de las películas poliméricas de manera análoga a DIN EN 1024 se ensayaron tres películas de las dispersiones poliméricas preparadas como se describe arriba. El tamaño de las películas fue respectivamente de 75 * 35 * 0,5 mm. Las películas se prepararon en moldes PTFE, tal como el experto en la materia conoce y se secaron por 48 horas a 50 °C. Las películas secas se sacaron del molde y se pesaron (con una exactitud de medida de ± 0,1 miligramo). A continuación las películas se pusieron en agua desionizada a 20 °C por 48 horas. A continuación se determinó el peso de las películas húmedas. En tal caso, primero se secaron las películas húmedas empapando cuidadosamente con papel Tissue con el fin de retirar las gotas de agua de la superficie de la película. La cantidad de agua absorbida que se calcula de la diferencia del peso de la película húmeda y de la película seca se calculó en relación con la masa de la película seca en porcentaje en peso. Los resultados de los más distintos ensayos pueden tomarse de la siguiente tabla:

Sistema de polímero	según	Absorción de agua
Estireno / Acrilato	Ejemplo 1	11,4 %
Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Ejemplo 8	7,2 %
Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Ejemplo 9	10,8 %

Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Ejemplo 7	20,5 %
Estireno / Acrilato	Ejemplo 2	18,4 %
Estireno / Acrilato	Comparación 2	13,9 %
Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Comparación 3	40 %

Ejemplo 13 (Ejemplo de aplicación)

Para determinar la resistencia a los electrolitos de las dispersiones poliméricas preparadas como se describe arriba se mezclaron de a 10 ml de la dispersión polimérica con de a 10 ml de las siguientes soluciones de sal:

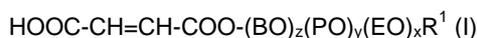
- 5 - Solución de NaCl al 10%
- Solución de CaCl₂ al 10%
- Solución de Al₂(SO₄)₃ al 10%

10 Las dispersiones se evaluaron a continuación de manera visual. Los resultados pueden tomarse de la siguiente tabla. En este caso debe tomarse en cuenta: se ensayaron respectivamente las sales de metales mono-, bi- y trivalentes, se evaluó visualmente la conducta de coagulación después de adicionar las soluciones de sal metálica a la dispersión polimérica. No se observó formación de coágulo, de modo que el sistema se denominó como "estable". En este sentido debe entenderse la denominación "estable" en la siguiente tabla.

Sistema de polímero	Según	Estable respecto de NaCl	Estable respecto de CaCl ₂	Estable respecto de Al ₂ (SO ₄) ₃
Estireno / Acrilato	Ejemplo 1	si	si	si
Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Ejemplo 8	si	si	
Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Ejemplo 9	si	si	
Acetato de vinilo / Acrilato de butilo	Ejemplo 7	si		
Estireno / Acrilato	Ejemplo 2	si	si	si

REIVINDICACIONES

1. Utilización de ésteres insaturados olefínicamente de la fórmula (I)



- 5 en la que R¹ representa un residuo alquilo o Residuo alquil fenol con 8 hasta 24 átomos de carbono, BO representa una unidad de óxido de butileno, PO representa una unidad de óxido de propileno y EO representa una unidad de óxido de etileno y los números x, y y z independientemente uno de otro representan 0 o números de 1 hasta 50, con la condición de que al menos uno de los números x, y y z es diferente de 0, en cuyo caso el grupo carboxilo de los compuestos (I) puede presentarse parcial o totalmente en forma neutralizada y el enlace doble C=C puede configurarse como cis o trans, en calidad de emulsionantes copolimerizables en la polimerización por emulsión de
- 10 monómeros insaturados olefínicamente.
2. Utilización según la reivindicación 1, en cuyo caso se emplean emulsionantes de la fórmula (I), en la cual x e y, independientemente uno de otro, representan números de 1 hasta 20 y z significa 0.
3. Utilización según la reivindicación 1, en la que se emplean emulsionantes de la fórmula (I) en la que x representa números de 3 hasta 5 e y y z significan cada uno 0.
- 15 4. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, donde los emulsionantes (I) se emplean en cantidades de 0,1 hasta 25 % en peso, respecto de la suma de los monómeros.
5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, donde se emplean emulsionantes de la fórmula (I) en la que el residuo R¹ representa un residuo alquilo con 8 hasta 14 átomos de carbono.
- 20 6. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, donde se emplean monómeros que se seleccionan del grupo que se forma de compuestos de acrílico y/o vinilo.