



269340

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCESO DE PRODUCCION

DE EMULSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS ETILENICOS"

a favor de

SPENCER CHEMICAL INTERNATIONAL INC.

domiciliado en Panamá PANAMA

El inventor: Arthur Francis Helin de nacionalidad estadounidense.

Prioridad de la solicitud de la Patente USA, Nº 44839 del 25 de Julio, 1960.

269340



17 OCT 1951

Esta invención se relaciona con materiales poliméricos, más particularmente con polímeros de etileno en emulsiones estables y procesos para producirlos.

5 De acuerdo con la presente invención se establecen nuevas emulsiones acuosas de etileno polimerizado. Las emulsiones son látex de buena estabilidad y no requieren ningún agente emulsionador para su creación o mantenimiento.

10 Las nuevas emulsiones de esta invención pueden producirse mediante polimerización de etileno en un medio acuoso con un ácido carboxílico o sulfónico etenoide polimerizable insaturado mono o polibásico (particularmente dibásico), y especialmente tales ácidos conteniendo no más de 12 átomos de carbono y conveniente no más de 6 átomos de carbono.

15 Ácidos representativos de los tipos descritos que pueden usarse en el proceso son los siguientes: acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, fumárico, cinámico, maleico, citracónico, etileno, sulfónico y estireno sulfónico.

Además de los ácidos libres, pueden usarse en el proceso sales y ésteres de los mismos.

20 La polimerización puede efectuarse en una operación por cargas o continua. Para una operación por cargas, pueden añadirse a un autoclave agua y un ácido etenoide insaturado polimerizable, purgarse el aire mediante evacuación y agregarse luego etileno en forma de flujo rápido.

25 Seguidamente se admite etileno a presión, se calienta el contenido con agitación y se agrega un adecuado iniciador de polimerización. Después de que la polimerización ha progresado suficientemente para formar una emulsión que tenga un contenido de sólidos adecuadamente elevado, que puede medirse mediante periódicas retiradas de muestras, puede terminarse la polimerización enfriando por ejemplo el autoclave, y descargando el látex fluido y blanco.

30

269340



5 En el proceso pueden emplearse cualesquiera temperaturas y presiones adecuadas para la polimerización. Así, pueden emplearse presiones de 140 a 1400 Kg/cm² si bien unas presiones de 175 a - 315 kg./cm² son particularmente adecuadas para la polimerización. Para efectuar la reacción son adecuadas unas temperaturas de 60 a 150° C., aunque convenientemente se emplean de 70 a 120° C. Sin embargo, se entiende que deberán emplearse unas particulares relaciones entre temperatura y presión que proporcionan el deseado látex acuoso estable y no condiciones que pudieran malograr este objetivo.

10 Los iniciadores de etileno usados en el proceso incluyen los persulfatos metálicos alcalinos y particularmente el persulfato sódico o potásico. Para efectuar la polimerización del etileno y producir el deseado contenido de sólidos se usa una cantidad suficiente de iniciador. Generalmente, resultan adecuadas de 0,05 a 2,0 partes por peso aproximadamente de iniciador, basado sobre 100 partes - 15 del medio de reacción líquido. Además se seleccionará evidentemente un iniciador que efectuó la polimerización bajo las condiciones deseadas.

20 La cantidad de ácido insaturado usado en la polimerización para producir la emulsión dependerá en cierto modo del particular ácido que se emplee, el contenido de sólidos deseado y las propiedades buscadas en el polímero resultante. Sin embargo, generalmente se usa por lo menos del 1 al 60% por peso de un ácido insaturado basado en el peso de etileno polimerizado y convenientemente del 1 al 10%, en 25 la polimerización.

30 Pueden emplearse junto con agua líquidos orgánicos solubles en aquélla que no interfieran adversamente la polimerización. Deberá usarse un líquido con un punto de ebullición notablemente inferior al del agua de manera que pueda separarse de la emulsión por destilación una vez que se forme. Algunos de estos líquidos que pueden usarse son

260340



Los alcoholes y particularmente el T-butanol. Tal disolvente puede emplearse en cantidades de hasta el 40% aproximadamente por peso del agua, aunque generalmente no se usa más de un 25%.

5

La polimerización puede efectuarse esencialmente a cualquier pH y especialmente de 2 a 12.

10

La polimerización puede continuarse hasta que la concentración de sólidos alcance cualquier nivel adecuado, pero por razones prácticas generalmente no se continúa mucho más allá del 25 al 30% por peso de sólidos aproximadamente, basado en el peso total de la emulsión. Las concentraciones superiores producidas directamente por el proceso de polimerización con frecuencia no poseen propiedades físicas tales como tamaño y viscosidad de las partículas de polímero tan adecuadas como las de las concentraciones inferiores. La polimerización se lleva a cabo ordinariamente hasta por lo menos un contenido de sólidos del 12% aproximadamente por peso, en consideración a factores económicos.

15

20

Una vez terminada la polimerización, puede eliminarse todo disolvente o líquido orgánico presente, tal como el t-butanol. Luego, si se desea, la emulsión puede concentrarse por destilación a presión reducida para aumentar el contenido de sólidos, por ejemplo hasta un 40 a un 50% por peso.

25

El ácido etenoide insaturado forma evidentemente un copolímero con el etileno.

El tratamiento de la emulsión con hidróxido, sódico, cloruro sódico y ácido clorhídrico a un pH bajo, en este orden, determina la precipitación del látex. El polímero resinoso puede aislarse luego por filtración y secarse. Los polímeros son sólidos de alto punto de fusión con densidades a menudos del orden de 0,94 a 0,95 y puntos de fusión de 90 a 150°C.

30

Las emulsiones proporcionadas por esta invención son útiles para revestimientos superficiales, como por ejemplo pinturas y acabados

269310



industriales, revestimientos de papel, acabados de productos textiles, pulimentos.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

5 A una mezcla de 1600 gramos de agua destilada y 300 g de tero-butanol se añadieron 30 g de ácido metacrílico y se colocó la solución en un autoclave Magne-Dash de 4 litros. El espacio superior fué purgado de aire por evacuación, fluyéndose luego dos veces con etileno a una presión de 7 kg/cm². Seguidamente se admitió etileno hasta alcanzarse una presión de 63 kg/cm². Se calentó la carga con agitación a 10 80°C., en cuyo momento se introdujo mediante bomba una solución de - 5,0 g de persulfato potásico en 100 ml. de agua. Luego se ajustó la presión a 210 kg./cm². Al cabo de una hora se agregaron 1,25 g. adicionales de persulfato potásico en 25 g. de agua. Durante el curso de 15 unas 6 horas tuvo lugar una reacción de polimerización. Al usarse - etileno, se añadió más para mantener la presión a 210 kg/cm². Se retiraron muestras a intervalos y se analizaron para determinar el contenido total de sólidos. Cuando el nivel total de sólidos alcanzó el 20%, se terminó la reacción enfriando el autoclave y se descargó el 20 productos. Este era un látex blanco y flúido que contenía una pequeña cantidad de polímero sólido separado.

Se coaguló una porción del látex como sigue: a 100 ml. de látex se añadieron 300 ml. de agua, 100 ml. de una solución de hidróxido - sódico al 10% y 100 ml. de una solución de cloruro sódico al 10%. Después de mezclar, se añadió con vigorosa agitación una solución de 25 60 ml. de ácido clorhídrico concentrado en 140 ml. de agua. Se calentó la mezcla a 50°C., se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró el coágulo. La masa del filtrado, fué mezclada de nuevo con 300 ml. de agua y se volvió a filtrar. Se secó al aire el polímero finalmente.

Ejemplo 2

30 A una mezcla de 1600 g de agua destilada y 300 g de tero-butanol

269340



5 se añadieron 30 g de ácido metacrílico destilado y se colocó la so-
lución en un autoclave Magne-Dash de 4 litros. Se purgó el recipiente,
se cargó con etileno, se llevó a la temperatura de reacción y se agre-
go persulfato potásico como en el ejemplo 1. Se ajustó la presión a
10 210 kg./ cm². Al cabo de una hora aproximadamente, se agregaron 1,25
g de persulfato potásico en 25 g. de agua, repitiéndose ésto una hora
más tarde. Se añadió etileno y se retiraron muestras como en el ejemplo
1. La reacción terminó al cabo de 6 horas, descargándose entonces el
producto, que era una látex blanco y flúido que contenía un 18% de só-
lidos. Después de la coagulación como en el Ejemplo 1, se obtuvo un
polímero de una densidad de 0,9457 gramos/ml. y un punto de fusión
de 88 a 95°. Era solo parcialmente soluble en tetralina a 135°C.

Ejemplo 3

15 A una mezcla de 1600 g. de agua destilada y 300 g de tero-butanol
se añadieron 60 g de ácido metacrílico y se colocó la solución en un
autoclave Magne-Dash de 4 litros. Se cerró herméticamente el recipien-
te, se purgo, se cargó con etileno y se llevó a la temperatura adecua-
da, se añadió el catalizador y se ajustó la presión como en el Ejemplo
1, con la excepción de que se añadieron 6,0 g de persulfato potásico
20 en 119 ml. de agua, como carga inicial de catalizador. Al cabo de 1,5
horas se añadieron 1,2 g adicionales de persulfato potásico en 23,8 ml.
de agua. Pasados 6,5 horas se terminó la reacción. El producto era un
látex flúido y blanco que contenía un 20,3% total de sólidos que con-
tenían a su vez una pequeña cantidad de polímero separado. Después de
25 la coagulación como en el Ejemplo 1, se obtuvo un polímero de una den-
sidad de 0,9500. Era particularmente insoluble en tetralina a 135°C y no
flúa a presión a una temperatura de 125°C. Un análisis del polímero
indicó un contenido carbónico del 81,53%, correspondiente a una relación
30 por pesos en la composición polímera de 86/14 de etileno/ácido metá-
crílico.

209340



Ejemplo 4

5 Se disolvió una porción de 30 g. de ácido maleico en 1600 g de agua destilada y se añadieron 300 g. de tero-butanol. Se colocó la solución en un autoclave Magne-Dash de 4 litros, que fué cerrado herméticamente, purgado, cargado con etileno, llevado a la temperatura adecuada, y seguidamente se añadió catalizador y se ajustó la presión como en el Ejemplo 1. Al cabo de hora y media, se disolvieron 1,2 g de persulfato potásico en 23,8 g. de agua y se añadió, repitiéndose esta operación a las 2,25, 5,25 y 6 horas. Pasadas 7,5 horas, se elevó la temperatura a 100°C. y a las 8 horas se añadieron 1,2 g. de persulfato potásico disueltos en 23,8 g. de agua. La reacción terminó al cabo de 9,5 horas. El producto era un látex blanco que contenía un total de sólidos del 11,4%. El polímero aislado de este látex fundió a 98-106°C.

15 Ejemplo 5

20 Se disolvió una porción de 30 g. de ácido metacrílico en 1600 g. de agua destilada y se colocó la solución en un autoclave Magne-Dash de 4 litros. El recipiente fué cerrado herméticamente, purgado, cargado con etileno y llevado a la temperatura adecuada como en el Ejemplo 4. Se añadió una solución de 4,8 g. de persulfato potásico en 95,2 g. de agua y se ajustó la presión a 210 kg./ cm². Al cabo de hora y media se añadió una solución de 1,2 g. de persulfato potásico en 23,8 ml. de agua destilada, repitiéndose ésto a las 3,5 y 4 horas. A las 6 horas, se elevó la temperatura a 95°C. La polimerización terminó después de 8 horas. El producto era un líquido blanco conteniendo un total de sólidos del 13%. Algún polímero se hallaba presente en forma de polvo. El polímero aislado del látex, como se describe en el Ejemplo 1 era sólo parcialmente soluble en tetralina a 135°C. No fluía en el indicador de fundiciones a 190°C. y no se moldeó para formar muestras para determinaciones del punto de fusión y densidad. El contenido carbónico del polímero era del 74,24% correspondiente a una relación por

25

30

269340



pesos de la composición de 62/38 de etileno/ácido metacrílico.

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Proceso de producción de emulsiones acuosas de polímeros etilénicos que comprende la polimerización de etileno en presencia de agua conteniendo un ácido carboxílico insaturado atencide o ácido sulfónico, a una temperatura y presión de polimerización y en presencia de un iniciador de polimerización etilénico.

10 2ª.- El proceso de la reivindicación 1ª, en el que se incluye en el medio acuoso butanol terciario.

3ª.- El proceso de la reivindicación 1ª, en el que el iniciador es un persulfato metálico alcalino.

15 4ª.- El proceso de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que el ácido no tiene más de 12 átomos de carbono.

5ª.- El proceso de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la polimerización tiene lugar a una temperatura aproximada de 60 a 150°C. y a una presión de 140 a 1400 kg./cm², aproximadamente.

20 6ª.- El proceso de la reivindicación 5, en el que la polimerización tiene lugar a una temperatura aproximada de 70 a 120°C. y a una presión aproximada de 175 a 315 kg./cm².

7ª.- El proceso de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el cual el ácido es ácido metacrílico.

25 8ª.- El proceso de cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 6, en el cual el ácido es ácido maleico.

9ª.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCESO DE PRODUCCIÓN DE EMULSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS ETILENICOS"

30 Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta

409300



07 Oct 1961

de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 Octubre, 1961

ALFONSO UNGRIA

Alfonso Ungria