



Nº 324976

324976

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a.

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CUMBERLAND CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: 150 East 42nd Street, NEW YORK 17, N.Y.

ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: " UN METODO DE PREPARACION DE UN LATEX

ESTABLE"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 444.376 del 31 Marzo 1.965

R/G.

324976



1 Este invento se refiere a copolímeros de acetato de vinilo-etileno y más particularmente a emulsiones o látex estables que contienen tales copolímeros en fase dispersa.

5 Los copolímeros de acetato de vinilo - etileno son bien conocidos desde hace muchos años y también han sido producidos en forma de látex. La patente alemana 1.127.085 del 5 de abril de 1.962, describe la preparación de látex de copolímeros de acetato de vinilo - etileno y también se refiere a patentes anteriores típicas en este dominio. Como se indica en la publicación alemana, la preparación de látex adecuados de este copolímero no está exenta de problemas y dificultades. Así, se indica que uno de los problemas ha sido el producir un látex con un contenido razonable en copolímeros de forma que pueda ser utilizado directamente. También se hace notar que en los procedimientos conocidos de preparación de látex de copolímeros de acetato de vinilo - etileno era corriente emplear presiones excesivamente altas. El procedimiento alemán proporciona látex del copolímero acetato de vinilo - etileno con un mayor contenido en sólidos, esto es, hasta del 50 % aproximadamente, y que no requiere el empleo de presiones desusadamente elevadas, siendo la presión empleada del orden de 10 a 100 atmósferas.

25 Sin embargo, la cantidad de etileno que se combina con el acetato de vinilo en los copolímeros de la patente alemana es limitada y se consigue un contenido del 15 % como máximo. Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento que haga posible producir látex de copolímeros de acetato de vinilo - etileno sin utilizar presiones

30

324976



1 desusadamente altas y con un contenido en sólidos relativa-
mente alto y que al mismo tiempo estén constituidos por un
copolímero acetato de vinilo - etileno con un importante
5 contenido en etileno. Para muchos fines, tales como pintu-
ras y otros recubrimientos, no es adecuado un copolímero
acetato de vinilo - etileno con un bajo contenido en etile-
no porque no presenta las propiedades adecuadas.

Por consiguiente, un objeto de esta invención
es proporcionar un procedimiento de preparación de látex
10 de copolímeros de acetato de vinilo - etileno a presiones
moderadas, con un contenido en sólidos relativamente alto
y porcentajes de etileno y pesos moleculares relativamente
elevados en el componente polimérico de los látex.

De acuerdo con la invención, el acetato de
15 vinilo y el etileno se copolimerizan en un medio acuoso a
presiones no superiores a 100 atmósferas, en presencia de
un catalizador y de un agente emulsionante por lo menos,
manteniendo el pH del sistema acuoso, mediante un regulador
adecuado, entre 2 y 6. Más particularmente, el procedimien-
20 to de esta invención se caracteriza por el hecho de que el
catalizador se añade en porciones. El procedimiento se ca-
racteriza además por ser un proceso discontinuo que impli-
ca primero un periodo de homogeneización durante el cual
el acetato de vinilo suspendido en el agua es agitado en to-
25 da su masa en presencia de etileno a la presión de trabajo
para disolver el etileno en el acetato de vinilo hasta el
límite práctico de su solubilidad en las condiciones exis-
tentes en la zona de reacción, mientras que el acetato de
vinilo se calienta gradualmente hasta la temperatura de po-
30 limerización. El periodo de homegeneización va seguido por



324976

1 un periodo de polimerización durante el cual el cataliza-
dor, que está constituido por un catalizador principal o
iniciador y puede incluir un activador, se añade fragmenta-
damente, manteniendo el sistema prácticamente a presión
5 constante mediante la aplicación de una presión constante
de etileno.

De acuerdo con la invención, en la polimeriza-
ción de los monómeros pueden utilizarse diversos cataliza-
dores formadores de radicales libres, tales como compues-
10 tos de tipo peróxido. La invención también incluye el en-
pleo de catalizadores combinados, empleando agentes reduc-
tores y agentes oxidantes. El uso de este tipo de catali-
zador combinado es generalmente conocido en la técnica con
el nombre de "polimerización redox" o " sistema redox". Con
15 frecuencia, el agente reductor es considerado como un acti-
vador y el agente oxidante como iniciador. Agentes reducto-
res o activadores adecuados son los bisulfitos, sulfoxila-
tos y otros compuestos con propiedades reductoras tales co-
mo las sales ferrosas y las aminas aromáticas terciarias,
20 por ejemplo las N,N-dimetilanilinas. Entre los agentes oxi-
dantes o iniciadores se encuentran el peróxido de hidróge-
no, los peróxidos orgánicos tales como el peróxido de ben-
zoílo, hidroperóxido de terc-butilo y similares, persulfa-
tos como el persulfato amónico o potásico, perboratos y si-
25 milares. Entre los catalizadores combinados específicos o
sistema redox que pueden ser utilizados se encuentran el
peróxido de hidrógeno y formaldehído-sulfoxilato de cinc;
peróxido de hidrógeno, persulfato amónico o persulfato po-
tásico con metabisulfito sódico, bisulfito sódico, sulfato
30 ferroso, dimetilanilina, formaldehído-sulfoxilato de cinc

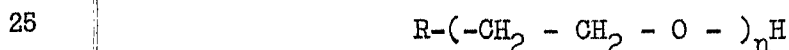
324976



1 o formaldehido-sulfoxilato sódico. También hemos hallado
que es conveniente utilizar peróxidos mas solubles en agua
tales como el peróxido de hidrógeno, en lugar de los peró-
xidos más solubles en aceites, como el hidróperóxido de
5 terc-butilo, en el sistema redox, para catalizar la poli-
merización del monómero de acuerdo con esta invención. Los
sistemas redox catalizadores están descritos, por ejemplo,
en "Fundamental Principles of Polymerization" por G. F.
D'Alelio (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952), págs.
10 333 y sig. También pueden utilizarse otros tipos de catali-
zadores que son bien conocidos en la técnica para polimeri-
zar los monómeros de acuerdo con esta invención, con o sin
la adición de agentes reductores u otros materiales acti-
vantes.

15 El catalizador se emplea en las proporciones
del 0,1 al 2 %, preferiblemente entre el 0,25 y el 0,75 %
sobre el peso de acetato de vinilo introducido en el siste-
ma. El activador se añade generalmente en solución acuosa y
la cantidad de activador es aproximadamente de 0,25 a 1 ve-
ces la del catalizador.
20

Los agentes emulsionantes adecuados son los
no-iónicos. Son agentes emulsionantes no iónicos adecuados
los condensados de polioxietileno. Los condensados de po-
lioxietileno pueden representarse por la fórmula general



donde R es el residuo de un alcohol graso que contiene de
10 a 18 átomos de carbono, un alquil fenol, un ácido graso
que contiene de 10 a 18 átomos de carbono, una amida, una
amina o un mercaptano, y donde n es un número entero que
30 vale 1 o más. Algunos ejemplos específicos de condensados

324976

-7-

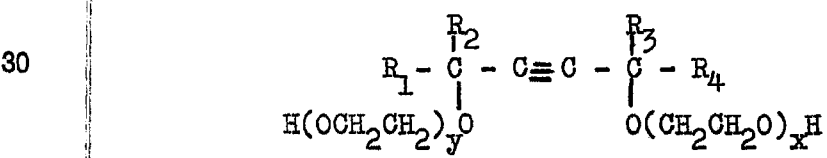


1 de polioxietileno que pueden ser utilizados son los éteres
 alifáticos de polioxietileno tales como el polioxietilen
 lauril éter, polioxietilen oleil éter, polioxietilen hidró-
 abietil éter y similares; los polioxietilen alcaril éteres
 5 tales como el polioxietilen nonilfenil éter, polioxietilen
 octilfenil éter y similares; los ésteres de polioxietileno
 con ácidos grasos superiores tales como el laurato de po-
 lioxietileno, oleato de polioxietileno y similares, así co-
 mo los condensados de óxido de etileno con ácidos resíni-
 10 cos y ácidos del tall oil; los condensados de polioxietile-
 no con amidas y aminas tales como la N-polioxietilenlaura-
 mida y la N-lauril-N-polioxietilenamina y similares; y los
 polioxietilen tioéteres tales como el polioxietilen n-dode-
 ciltio-éter.

15 Los agentes emulsionantes no iónicos que pue-
 den utilizarse según esta invención también incluyen una
 serie de agentes superficialmente activos conocidos con el
 nombre de "Fluronic". Los "Fluronic" responden a la fór-
 mula general:

20
$$HO (C_2H_4O)_a (C_3H_6O)_b (C_2H_4O)_c H$$
 donde a, b y c son números enteros que valen 1 o más. A me-
 dida que b aumenta, los compuestos se hacen menos solubles
 en agua o mas solubles en aceite, y, por lo tanto, más hi-
 dróforos cuando a y c permanecen esencialmente constantes.

25 Además, son muy adecuados una serie de aductos
 de óxido de etileno con glicoles acetilénicos vendidos ba-
 jo el nombre comercial de "Surfynol" .Esta clase de compues-
 tos puede representarse por la fórmula



324976



1 contenido en polioxietileno es del 40 al 50 por ciento del
peso total de la molécula. El "Pluronic F-68" es un polio-
xietilén-polioxipropilén glicol que responde a la fórmula
5 general de los "Pluronics", en el cual la cadena polioxi-
propilénica tiene un peso molecular de 1500 a 1800 y el
contenido en polioxietileno es del 80 al 90 por ciento del
peso total de la molécula. Los "Pluronic" polioxipropilé-
nicos se obtienen por condensación del óxido de etileno so-
bre la base de polioxipropileno y la naturaleza hidrófoba/
10 hidrófila del compuesto resultante se controla variando el
peso molecular de la base hidrófoba o de la porción hidró-
fila de la molécula.

Son representativos de los "Surfynoles" el
"Surfynol 465" que es un aducto de óxido de etileno con
15 2,4,7,9-tetrametildecinodiol que contiene por término me-
dio 10 moles de óxido de etileno por mol, y el "Surfynol"
485" que corresponde al "Surfynol 465" pero que contiene
por término medio 30 moles de óxido de etileno por mol.
El "Surfynol 465" tiene un punto de turbidez de unos 145°F
20 (63°C) y el "Surfynol 485" tiene un punto de turbidez su-
perior a 212°F (100°C).

En todo lo que precede, los puntos de turbidez
indicados están medidos en soluciones acuosas al 1 %. Pue-
de emplearse un solo agente emulsionante o una combinación
25 de agentes emulsionantes. Cuando se emplean combinaciones
de agentes emulsionantes es conveniente utilizar un agen-
te emulsionante relativamente hidrófobo en combinación con
un agente hidrófilo. Un agente relativamente hidrófobo es
aquel que tiene un punto de turbidez en solución acuosa al
30 1 % inferior a 190°F (88°C) y un agente relativamente hidró

324976



1 filo es aquel con un punto de turbidez en solución acuosa
al 1 % de 190°F (88°C) o más.

5 La gama útil de concentraciones de agentes
emulsionantes totales de acuerdo con esta invención es
del 0,5 al 5% sobre la cantidad de fase acuosa, indepen-
dientemente del contenido en sólidos. También es convenien-
te utilizar estabilizantes del látex. Los estabilizantes
empleados dependen, en parte, del uso a que se destine el
látex copolimérico y/o del tamaño de partícula del copo-
límico. Por ejemplo, los látex de copolímero de acetato
10 de vinilo - etileno preparados por el método de esta in-
vención pueden presentar varias gamas de tamaños medios
de partículas y tener diversas aplicaciones específicas.
Así, los látex son particularmente adecuados para el re-
vestimiento e impregnación de papel y son también muy ade-
15 cuados para la preparación de pinturas combinándolas con
los pigmentos adecuados. Cuando los látex se van a utili-
zar en el revestimiento de papel o usos similares, o cuan-
do tienen un tamaño medio de partícula muy pequeño, por
20 ejemplo inferior a 0,25 μ , es conveniente utilizar como es-
tabilizante un ácido etilénicamente insaturado que contenga
hasta 6 átomos de carbono. Son ácidos característicos
de este tipo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido
itacónico, ácido maleico, ácido vinilsulfónico y similares.
25 Estos ácidos no saturados comunican una mayor estabilidad
a los látex. Tienen tendencia a copolimerizar con los mo-
nómeros del sistema. La cantidad adecuada de ácido no sa-
turado es del 0,1 al 3 % sobre el peso de acetato de vinilo
preferiblemente del 0,2 al 1 %.

30 Por otra parte, cuando el látex tiene un tama-
ño medio de partículas superior a 0,25 μ , puede utilizarse

324976



1 en la mezcla de polimerización ,un coloide protector como
agente estabilizante, aunque si se desea puede emplearse
un ácido no saturado. Pueden incorporarse a los látex di-
versas cantidades de coloides, a voluntad, pero es prefe-
5 rible mantener la concentración de coloide en el nivel .
más bajo posible para garantizar la obtención de un re-
vestimiento con buena resistencia al agua y al frotamien-
to, y al mismo tiempo para obtener la viscosidad deseada.
La cantidad de coloide dependerá también del tipo parti-
10 cular del mismo empleado. Los coloides de mayor peso mo-
lecular tienen tendencia a producir un látex de mayor vis-
cosidad que cuando se emplean cantidades similares de un
coloide de peso molecular mas bajo. Otras propiedades de
los coloides, aparte de su peso molecular, influyen tam-
15 bien sobre la viscosidad de los látex y sobre las propie-
dades de las particulas formadas a partir de ellos. He-
mos encontrado que es conveniente mantener el contenido
en coloides de los látex preparados de acuerdo con esta
invención entre el 0,05 y el 2% aproximadamente en peso
20 sobre el látex total y que la hidroxietilcelulosa es un
coloide particularmente ventajoso cuando se utiliza en
los latéx preparados de acuerdo con esta invención, comu-
nicando propiedades desusadamente buenas a los látex po-
liméricos y a los revestimientos formados a partir de
25 ellos.

También pueden utilizarse otros coloides di-
versos en los látex de esta invención, incluidos el al-
cohol polivinílico, alcohol polivinílico parcialmente ace-
tilado, por ejemplo, acetilado al 50%, caseina, hidroxie-
30 tilalmidón, carboximetilcelulosa, goma arábica , y similares

324976



1 como es sabido en la tecnología de los látex de polímeros sintéticos.

5 Para mantener el pH del sistema en el valor deseado, es conveniente añadir un agente regulador o tampón alcalino de cualquier tipo adecuado. Puede utilizarse como tampón cualquier producto alcalino que sea compatible con el agente estabilizante. La cantidad de tampón a emplear es la suficiente para ajustar el pH del sistema dentro del intervalo deseado. Los bicarbonatos sódicos y amó-
10 nicos son los tampones preferidos debido a su compatibilidad con el sistema y a su bajo costo. La cantidad de tampón es generalmente del 0,1 al 0,5 por ciento en peso, sobre el peso de los monómeros, aproximadamente. No obstante pueden utilizarse otros tampones, tales como fosfato di-
15 sódico, acetato sódico, y similares.

Como se ha indicado anteriormente, una de las características del método de esta invención es que pueden producirse directamente látex de contenido en sólidos relativamente elevado y así, los productos de este procedimiento tienen , generalmente, un contenido en sólidos del 45 al
20 60 %, sin necesidad de concentrar. Naturalmente , pueden diluirse fácilmente con agua hasta cualquier contenido en sólidos inferior deseado. Análogamente, los copolímeros pueden tener un contenido en etileno relativamente alto,
25 por ejemplo, superior al 15 %, aunque también pueden encontrarse presentes cantidades menores. En general, los copolímeros tienen un contenido en etileno del 5 al 40%.

En el procedimiento de esta invención, también pueden utilizarse para la polimerización del acetato de
30 vinilo temperaturas de reacción inferiores a las que hasta

324976



1 ahora han sido económicamente factibles. El empleo de
temperaturas de reacción mas bajas ha resultado en copo-
limeros de acetato de vinilo de mayor peso molecular. Ti-
picamente, los copolímeros en los látex de esta invención
5 tienen unos valores de la viscosidad intrínseca compren-
didos entre 1 y 2,5 decilitros/grmo, medidos en benceno
a 30°C, lo que indica unos pesos moleculares relativamen-
te elevados. La temperatura de la reacción puede contro-
larse con la velocidad de adición del catalizador y con
10 la velocidad de disipación del calor generado. En general,
hemos encontrado que es conveniente mantener una tempera-
tura media de unos 50°C durante la polimerización de los
monómeros y evitar temperaturas muy superiores a 80°C.
Aunque pueden utilizarse temperaturas tan bajas como 0°C,
15 económicamente el límite inferior de temperatura es de
unos 30°C.

El tiempo de reacción también variará con las
otras variables tales como la temperatura, el catalizador
y el grado de polimerización deseado. Generalmente es con-
20 veniente continuar la reacción hasta que queda sin reaccio-
nar menos del 0,5% del acetato de vinilo. En estas cir-
cunstancias, se ha encontrado que generalmente es suficien-
te para completar la polimerización un tiempo de reacción
de unas 6 horas, pero también se han empleado tiempos de
25 reacción comprendidos entre 3 y 10 horas y, si se desea,
pueden emplearse otros tiempos distintos.

Para llevar a cabo la polimerización, inicial-
mente se carga una cantidad importante del acetato de vi-
nilo en la vasiija de polimerización y se satura con etile-
30 no en la forma discutida más arriba. Lo más conveniente es

324976

7



1 cargar inicialmente por lo menos alrededor del 75% del
acetato de vinilo total, preferiblemente por lo menos al-
rededor del 85% , y el resto del acetato de vinilo se aña-
de en porciones durante el curso de la polimerización. El
5 invento también puede consistir en cargar inicialmente todo
el acetato de vinilo, sin agregar más cantidades adiciona-
les. Cuando se hace referencia a una adición en porciones,
ya sea de acetato de vinilo, catalizador o activador, se
trata de adiciones esencialmente uniformes, tanto en can-
10 tidad como en intervalos de tiempo.

La cantidad de etileno que entra a formar parte
del copolímero depende de la presión, la agitación y la
viscosidad del medio de polimerización. Así, para aumentar
el contenido en etileno de copolímero, se emplean presio-
15 nes mas altas, pero es una característica del procedimien-
to de esta invención que, incluso para introducir el 40%
de etileno o mas en el copolímero no son necesarias pre-
siones superiores a 100 atmósferas. Sin embargo, lo más
adecuado es emplear una presión de 10 atmósferas por lo
20 menos. Análogamente, cuando se desean elevados contenidos
en etileno, debe emplearse una intensa agitación y deben
evitarse viscosidades elevadas, siendo preferible una vis-
cosidad baja. Con respecto a la viscosidad de 30 a 150
centipoises se considera una viscosidad baja, de 151 a 800
25 centipoises se considera una viscosidad media y de 801 a
3000 centipoises se considera una viscosidad alta.

El procedimiento de preparacion de látex de
copolímeros de acetato de vinilo - etileno de esta inven-
ción consiste generalmente en la preparacion de una solu-
30 ción acuosa que contiene por lo menos algo de agente emul-

324976



1 sionante y estabilizante y el sistema regulador del pH.
Esta solución acuosa y la carga inicial de acetato de vi-
nilo se añaden a la vasija de reacción y se aplica una
presión de etileno hasta el valor deseado. Como se ha men-
5 cionado previamente, la mezcla se agita en toda su masa, pa-
ra disolver el etileno en el acetato de vinilo y en la fase
acuosa, continuando la agitación hasta que se alcanza el
equilibrio prácticamente. Esto requiere generalmente unos
15 minutos. No obstante, puede ser necesario un tiempo me-
10 nor, dependiendo de la vasija, la eficacia de la agitación,
el sistema específico y similares. En cualquier caso, mi-
diendo la caída de presión del etileno en la forma habitual,
puede determinarse fácilmente si se ha alcanzado práctica-
mente el equilibrio. Es conveniente calentar la carga hasta
15 la temperatura de polimerización durante este periodo de
agitación. La agitación puede efectuarse por sacudidas, me-
diante un agitador o por cualquier otro mecanismo conocido.
Entonces se inicia la polimerización introduciendo la can-
tidad inicial de catalizador y de activador, cuando éste
20 se utiliza, Una vez iniciada la polimerización, el catali-
zador y el activador se añaden en porciones a medida que
son necesarios para que la polimerización prosiga y también
se añade el resto de acetato de vinilo , en su caso.

Como se ha mencionado , la reacción se prosigue
25 generalmente hasta que el contenido en acetato de vinilo
residual es inferior al 0,5%. El producto de la reacción
completada se deja entonces enfriar hasta la temperatura
ambiente aproximadamente, mientras se mantiene hermética-
mente aislado de la atmósfera. Después se ajusta adecuada-
30 mente el pH hasta un valor comprendido entre 4,5 y 7, pre-



324976

1 feriblemente entre 6 y 6,5, para asegurar una estabilidad
máxima.

5 El tamaño de partícula del látex puede regular
se mediante la cantidad empleada de agente o agentes emul-
sionantes no iónicos y usando un agente estabilizante coloi-
dal o prescindiendo del mismo. De este modo para obtener
tamaños de partículas más pequeños, se emplean mayores can-
tidades de agente emulsionante y no se utilizan agentes
estabilizantes coloidales. Por ejemplo, para conseguir un
10 tamaño medio de partículas inferior a 0,25 μ la cantidad
total de agente emulsionante no iónico debe ser por lo me-
nos del 2 % aproximadamente, sobre el peso de la fase acuo-
sa del látex y no debe emplearse agente estabilizante coloi-
dal o, si se emplea éste, ha de ser solamente en cantidades
15 muy pequeñas.

Por otra parte, cuando se desean tamaños de
partículas de 0,25 μ y más , debe emplearse como máximo al-
rededor del 2 % de agente emulsionante total, sobre el peso
de la fase acuosa del látex, y debe introducirse un agente
20 estabilizante coloidal en las cantidades previamente indi-
cadas. Como regla general, cuanto menor sea la cantidad de
agente emulsionante utilizada y mayor la cantidad de agente
estabilizante coloidal incluido en el sistema, mayor es el
tamaño medio de partícula, Inversamente, cuanto mayor sea
25 la cantidad de agente emulsionante empleado y menor la
cantidad de agente estabilizante coloidal utilizado, in-
cluida la ausencia total de este último , menor será el
tamaño medio de partícula. Debe entenderse que en todos
los casos las cantidades y tamaños mencionados más arriba
30 se encuentran todos dentro de los intervalos de valores



1 previamente especificados en la precedente descripción de
los parámetros de la presente invención.

5 Siguiendo el procedimiento descrito anterior-
mente, particularmente la saturación inicial de la mezcla
de polimerización con etileno antes de iniciarse la poli-
10 merización, pueden producirse los látex estables de copo-
límtero de acetato de vinilo - etileno caracterizados mas
arriba, teniendo el copolímero un contenido en etileno del
5 al 40%, una viscosidad intrínseca del 1 a 2,5 dl/g y un
15 tamaño medio de partículas de 0,1 μ a 2 μ , teniendo el látex
un elevado contenido en sólidos, hasta del 60% o más.

15 El contenido en etileno puede determinarse por
cualquiera de las formas conocidas y hemos encontrado que
es particularmente adecuada la determinación del índice de
saponificación.

20 La viscosidad intrínseca se determina adecua-
damente por las técnicas habituales, por ejemplo, según el
procedimiento descrito en las páginas 309-314 de "Princi-
ples of Polymer Chemistry" por Paul J. Flory (Cornell
University Press - 1963) utilizando un viscosímetro Ubbelohde
(de nivel suspendido) a 30°C. La determinación se lleva a
cabo en varios disolventes tales como benceno, acetona y
metiletilcetona.

25 Una de las características importantes de los
látex de copolímero de acetato de vinilo - etileno de es-
ta invención es que son susceptibles de ser reticulados
con ciertos agentes de reticulación que tienen el efecto
de aumentar la resistencia a los disolventes de las pelí-
culas resultantes y de mejorar las propiedades mecánicas a
30 altas temperaturas de estas películas. Los agentes de re-

324976



1 ticulación pueden ser del tipo de reacción inmediata o del
tipo de reacción diferida. Ejemplos del primer tipo son
los ésteres vinílicos de los ácidos polibásicos, tales co-
mo el adipato de divinilo y el succinato de divinilo, éter
5 divinílico, éter dialílico, ésteres alílicos de ácidos po-
lifuncionales tales como cianurato de trialilo, fumarato
de dialilo, citrato de trialilo y maleato de dialilo, y
otros compuestos di- o tri-alílicos tales como la dialil-
melamina. Ejemplos de agentes de reticulación del tipo de
10 reacción diferida son los compuestos de glicidilo tales
como alil glicidil éter, acrilato de glicidilo, metacri-
lato de glicidilo, glicidil vinil éter y similares; com-
puestos de N-metilol, tales como N-metilolacrilamida,
N-metilolmetacrilamida y sus ésteres alquílicos, por ejem-
15 plo sus ésteres metílicos o butílicos.

Los agentes de reticulación pueden añadirse
con la carga inicial o incorporarse en porciones durante
la reacción de polimerización, según sea la distribución
deseada en el polímero, como es sabido, La cantidad uti-
20 lizada de agente de reticulación del tipo de reacción in-
mediata es generalmente del 0,01 al 1 %, en peso con res-
pecto al acetato de vinilo, dependiendo de las propieda-
des mecánicas específicas deseadas, por ejemplo, de la
dureza y de las características de hinchamiento en disol-
25 ventos.

En el caso de los agentes de reticulación del
tipo de reacción diferida, la cantidad mas adecuada es del
0,5 al 10 % en peso del acetato de vinilo. Los agentes de
reacción diferida reticulan parcialmente durante la forma-
30 ción del copolímero de acetato de vinilo - etileno y des-



324976

1 pues la reticulación se completa en la forma habitual,
vulcanizando el copolímero a temperaturas que varían des-
de la temperatura ambiente hasta unos 180°C, preferiblemen-
te en presencia de un catalizador de la vulcanización, que
5 generalmente se emplea en la proporción del 1% aproximada-
mente con respecto a la resina total. Son bien conocidos
en la técnica los agentes de vulcanización adecuados para
los distintos tipos de agentes de reticulación. Por ejem-
plo, en el caso de los compuestos de glicidilo, se emplean
10 catalizadores básicos, tales como aminas orgánicas, por
ejemplo etilendiamina, o sales de metales alcalinos con
ácidos débiles, como acetato sódico. Para los compuestos
de N-metilol son adecuados los catalizadores ácidos tales
como los ácidos minerales, por ejemplo HCl, o ácidos or-
15 gánicos, por ejemplo ácido oxálico, o sales ácidas tales
como cloruro amónico, como es sabido.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedi-
miento de la presente invención pero debe entenderse que se
pretende que sean ilustrativos solamente y no limitativos
de la misma. En los Ejemplos, todas las partes se dan en
20 peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

En un reactor de presión de acero inoxidable,
de 25 galones (94,6 l) de capacidad, provisto de controles
25 de temperatura y un agitador, se carga:

- 20.000 g de agua
- 680 g de Igepal 887
- 340 g de Igepal 630
- 128 g de sal sódica del ácido vinilsulfónico
- 30 38 g de laurilsulfato sódico.

324976



1

56 g de ácido cítrico

24 g de fosfato disódico hidratado

22.600 g de acetato de vinilo

5

Después se purga el reactor con nitrógeno y etileno para desplazar todo el oxígeno, después de lo cual se agregan 300 g de persulfato potásico. La carga se calienta a 50°C.

10

Durante el periodo de calefacción se introduce etileno a una presión de 36 atmósferas y el agitador se coloca a 230 r.p.m. El equilibrio de etileno entre la bolsa de vapor y el disuelto en acetato de vinilo se alcanza en 15 minutos,

15

como se indica la interrupción del peso de etileno desde la bala de suministro al reactor. La polimerización se inicia entonces añadiendo 25 g de una solución al 4% de Formopon (formaldehído-sulfoxilato sódico). La polimerización se completa al cabo de 4½ horas. en cuyo momento se

20

han utilizado 1500 g de solución de Formopon al 4% y se han añadido otros 10 g de persulfato potásico. El látex se enfría hasta la temperatura ambiente y se neutraliza hasta pH = 6 con amoníaco. Se obtiene un látex de copolímero de acetato de vinilo - etileno , con las siguientes propiedades:

48 % de sólidos

19 % de etileno en el copolímero

Viscosidad intrínseca = 2,1 (100 ml/g, benceno 30°C)

25

Tamaño de partícula = 0,21 μ

T₁₃₅ = 0°C

T₄ = + 6°C

30

(T₁₃₅ es la temperatura a la cual el módulo de torsión es 135.000 lb/in² (9.491 kg/cm²) y T₄ es la temperatura a la



1 que el módulo de torsión es 10.000 lb/in² (703 kg/cm²), de-
terminados según el ensayo ASTM-D1043-61T).

Ejemplo 2

5 Se emplean los componentes y procedimiento des-
critos en el Ejemplo 1, con la excepción de que se emplean
1020 g de Igepal 887 y 510 g de Igepal 630 y, además, se añe-
den durante la polimerización, fragmentadamente, 139 g de
ácido maleico. La temperatura de polimerización es de 40°C
y el tiempo de polimerización de 6½ horas. El látex tiene
10 las siguientes propiedades.

49 % de sólidos

22 % de etileno en el copolímero

Viscosidad intrínseca = 1,25 (acetona, 30°C)

Tamaño de partícula = 0,2 µ

15

Ejemplo 3

De nuevo se usan los componentes y procedi-
miento descritos en el Ejemplo 1, con la excepción de que
se emplean 680 g de Pluronic F-68 y 340 g de Pluronic L-64
en lugar de Igepal 630 y 887 y de que se agregan 145 g de
20 ácido maleico en lugar del ácido vinilsulfónico. El látex
resultante contiene el 49% de sólidos y el copolímero el
20 % de etileno y tiene una viscosidad intrínseca de 1,13
en acetona a 30°C y un tamaño de partícula de 0,25 µ.

Ejemplo 4

25

En el reactor del Ejemplo 1 se carga:

36.000 g de acetato de vinilo

33.000 g de agua

2.210 g de Igepal 887

775 g de Igepal 630

30

5 g de sulfato ferroso amónico (solución

324976



1 al 1%)

5. g. de laurilsulfato sódico.

Después de purgar con nitrógeno y etileno, se añaden 104 g. de persulfato potásico a la mezcla. El agitador se coloca a 300 r.p.m. y la caldera se presuriza con etileno a 40 atm. Después de alcanzar el equilibrio y calentar a 50°C, se reduce la agitación a 195 r.p.m. y se inicia la polimerización mediante la adición de 20 c.c. de una solución al 0,5% de Formopon. Durante la polimerización se añaden 2.400 g. de una solución acuosa al 60% de N-metilolacrilamida en porciones, además de 136 g. de persulfato potásico que también se añade en porciones a medida que va siendo necesario. La polimerización es completa al cabo de 4½ horas. El látex se enfria y neutraliza con amoniaco hasta un pH 6. El látex tiene las siguientes propiedades:

Sólidos = 43, 2%

Viscosidad = 208 centipoises

Etileno en el copolímero = 17%

20 $T_{135} = +10^{\circ}\text{C}$

$T_4 = +10^{\circ}\text{C}$

Viscosidad intrínseca = 0,49 (metanol, 30°C)

Tamaño partícula = 0,2 μ

Ejemplo 5

25 En el reactor del Ejemplo 1 se cargan:

14.500 g. de agua

157 g. de Cellosize QP-300

218 g. de Igepal 887

151 g. de Igepal 630

30 9 g. de ácido acético

17.000 g de acetato de vinilo.

324976



1 Despues de purgar el reactor con nitrógeno y
 etileno, se añaden 20 g de persulfato po-tásico en forma de
 solución al 4%. Durante el periodo de calentamiento a 50°C
5 se introduce etileno a la presión de 36 atm. y el agitador
 se coloca a 270 r.p.m. El equilibrio entre el etileno en
 la bolsa de vapor y el que se encuentra en la fase líquida
 se alcanza en unos 15 minutos, despues de lo cual se ini-
 cia la polimerización añadiendo solución de Formopon en
 forma continua. El persulfato potásico se añade en porcio-
10 nes a medida que se necesita. La polimerizacion se comple-
 ta en 10½ horas.

 El látex resultante tiene las siguientes pro-
 piedades:

 Sólidos : 53%
15 Etileno en el copolímero = 18%
 Viscosidad = 710 centipoises
 Viscosidad intrínseca = 2,85 (benceno, 30°C)
 Tamaño medio de partícula = 1,3 μ
 T₁₃₅ = -1°C
20 T₄ = + 8°C

Ejemplo 6

 Se utilizan los componentes y procedimiento
 del Ejemplo 5 con la excepcion de que el etileno se intro-
 duce a una presión de 21,5 atm. El tiempo de polimerización.
25 es de 6 horas.

 El látex resultante tiene las siguientes pro-
 piedades:

 Sólidos = 52%
 Etileno en el copolímero = 13%
30 Viscosidad = 590 centipoises

324976



1 Viscosidad intrínseca = 2,00 (acetona, 30°C)
 Tamaño medio de partícula = 1,3 μ
 T_{135} = 11°C
 T_4 = 18°C.

5 Ejemplo 7

 Se utilizan los componentes y procedimiento
del Ejemplo 5, con la excepción de que el etileno se in-
troduce a la presión de 42 atm. El tiempo de polimeriza-
ción es de 7 horas.

10 El látex resultante tiene las siguientes pro-
piedades:

 Sólidos = 54,4%
 Etileno en el copolímero = 19%
 Viscosidad = 1.625 centipoises
15 Viscosidad intrínseca = 2,3 (benceno, 30°C)
 Tamaño medio de partícula = 1,45 μ
 T_{135} = - 2°C
 T_4 = + 7,5°C

20 Ejemplo 8

 En el reactor del Ejemplo 1 se carga:
 36.000 g de acetato de vinilo
 38.400 g de agua
 860 g de Pluronic F-68
 430 g de Pluronic L-64
25 560 g de Surfynol 485
 280 g de Surfynol 465
 65 g de laurilsulfato sódico
 50 g de solución al 1% de sulfato ferroso
 264 g de solución al 21% de la sal sódica
30 del ácido vinilsulfónico.

324976



1 150. g. de persulfato potásico

El procedimiento de polimerización es idéntico al del Ejemplo 1 con la excepción de que se añaden, en porciones , 400 g. de ácido maleico durante la polimerización, la velocidad del agitador es de 195 r.p.m. y la presión de etileno de 40 atm.

5 El látex tiene las siguientes propiedades:

Sólidos = 50,4%

Etileno en el copolímero = 18%

10 Viscosidad intrínseca = 1,26(acetona ,30°C)

Viscosidad = 109 centipoises

$T_{135} = -1,0^{\circ}\text{C}$

$T_4 = +70^{\circ}\text{C}$

Ejemplo 9

15 Se utilizan los componentes y procedimiento descritos en el ejemplo 1 con la excepción de que se añaden 6,15 g. de cianurato de trialilo a la vasija de polimerización además de todos los demás componentes. El látex copolimérico producido tiene las siguientes propiedades:

20 48, 3% de sólidos

23% de etileno en el copolímero

86% de sustancias insolubles en benceno

Tamaño de partícula menor de 0,18 μ

$T_{135} = -7^{\circ}\text{C}$

25 $T_4 = +4^{\circ}\text{C}$

Ejemplo 10

30 De nuevo se emplean los componentes y procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se añaden al reactor , en porciones ,1800 g. de acrilato de glicidilo durante el curso de la polimerización. El látex copolimérico

324976



1 resultante tiene las siguientes propiedades:

48,3% de sólidos

28 % de etileno en el copolímero

Tamaño de partícula menor de 0,18 μ

5 Viscosidad intrínseca - 0,57 (100 ml/g, benceno 30°C)

$T_{135} = -11^{\circ}\text{C}$

$T_4 = +1^{\circ}\text{C}$

Ejemplo 11

10 De nuevo se repite el Ejemplo 1 con la excepción de que se añaden a la vasija de polimerización, en porciones, 1800 g. de alil glicidil éter, durante el curso de la polimerización.

15 El látex copolimérico producido tiene las siguientes propiedades:

47,3% de sólidos

21% de etileno en el copolímero

20 Viscosidad intrínseca = 0,29 (100 ml/g, benceno 30°C)

Tamaño de partícula menor de 0,18 μ

$T_{135} = -5^{\circ}\text{C}$

$T_4 = +4^{\circ}\text{C}$

25 Como se ha indicado previamente, los látex de esta invención forman recubrimientos con resistencias al agua y al frotamiento excepcionalmente buenas y son adecuados para un gran número de aplicaciones, incluido el revestimiento de papel donde los látex son mezclados, por ejemplo, con arcilla y agua, y las pinturas, en las que los látex se mezclan con un pigmento o pigmentos, agua y
30 agentes emulsionantes o estabilizantes adicionales, por



324976

1 ejemplo, agentes superficialmente activos aniónicos o no
iónicos, espesadores, agentes anti-espuma, preservativos,
plastificantes y similares, como es bien conocido en la
5 técnica de preparacion de pinturas a partir de látex po-
liméricos.

Son ejemplos de pigmentos que pueden ser uti-
lizados para producir pinturas con los látex de esta inven-
ción el dióxido de titanio, tal como el "Titanox RA-50",
"Ti-Pure" R-510 y "Ti-pure" R-610, el litopon, tal como
10 "Albalith 14"; óxido de antimonio; baritas; sílice diatomá-
cea, por ejemplo "Celite 281"; talco como "Nytal 300";
arcilla como la vendida con el nombre de "ASP 400" mica,
por ejemplo la mica molida al agua de 325 mallas; óxidos
de hierro rojo, amarillo ,negro y marrón, por ejemplo
15 "Irox Red 1380" y "Mapico Brown"; óxidos granates; marrones
metálicos; rojo de cadmio, rojo de toluidina; rojo para,
entonador de litol, amarillo de cadmio, amarillo de hansa,
amarillo de bencidina, naranja de denitroanilina, verde
de óxido de cromo, verde de ftalocianina; azul de ftalo-
20 cianina; negro de lámpara, negro de humo, negro mineral,
copos y polvos metálicos (por ejemplo, de aluminio, cobre
etc); y pigmentos luminosos.

La cantidad de pigmento utilizada puede variar
ampliamente. Se ha encontrado que los látex de esta inven-
25 ción toleran cantidades desusadamente grandes sin coagular
y también sin perdida de las propiedades desables de las
películas secas obtenidas a partir de tales látex pigmen-
tados. Así las pinturas hechas a partir de los látex de
esta invención tienen una C.V.P. crítica (concentración
30 en volumen de pigmento) superior al 55%. "C.V.P." se de-

324976 7



1 fine en la técnica como el volumen de pigmento dividido
por la suma de los volúmenes de pigmentos y de vehículo no
volátil en la pintura, mientras que la "C.V.P. crítica"
es la C.V.P. por encima de la cual la resistencia al fro-
5 tamiento, el brillo, la resistencia a la intemperie, la
resistencia al agua y otros factores que dependen de la
continuidad de la película se pierden rápidamente.

Son ejemplos de plastificantes que pueden ser
utilizados en la manufactura de la pintura los plastifican-
10 tes del tipo de éster monómero tales como el ftalato de
dibutilo o los políesteres del tipo de resina alquídica,
por ejemplo, "Paraplex G25", "Paraplex G40", "Paraplex G60"
o "Resoflex R-296"; difenilos clorados tales como los ven-
didos con el nombre de "Aroclor 1242"; y plastificantes
15 del tipo diluyente tales como los bifenilos sustituidos
vendidos por la Monsanto Chemical Company con los nombres
"HB40" y "HB20". La cantidad de plastificante mas adecua-
da depende del plastificante particular elegido. Así ,pa-
ra los plastificantes como el ftalato de dibutilo, ftala-
20 to de dioctilo y fosfato de tricresilo, la proporción pre-
ferida es hasta del 15% sobre el peso de la resina, mientras
que para el sebacato de dioctilo o el adipato de dioctilo
es hasta del 10% y para el plastificante del tipo de resina
alquídica es hasta del 20%. Sin embargo, debido a que los
25 copolímeros de acetato de vinilo - etileno están interna-
mente plastificados por la presencia del etileno copolime-
rizado, en la mayor parte de los casos no es necesario en
absoluto el empleo de plastificante.

Ejemplo 12

30

Se prepara la siguiente pintura añadiendo los

324976



1	materiales siguientes en las cantidades indicadas a 182 partes del látex del Ejemplo 5.	
	Cellosize QP-4400, solución al 3% (hidroxietilcelulosa)	200 partes
5	Nopco NDW (antiespumante)	2 "
	Tamol 731 (sal sódica de un agente) superficialmente activo aniónico carboxilado)	5 "
10	Igepal CO-610 (nonil fenoxi - polioxi- tilen-etanol)	3 "
	Etilen glicol	18 "
	Ti-Pure R-610 (dióxido de titanio)	150 "
	Lorite (carbonato cálcico/silicato)	240 "
	Acetato de fenilmercurio (18 % de Hg)	0,3 "
15	Acetato de carbitol (acetato de dietilen glicol monoetil éter)	10 "
	Agua	292 "
	Látex (Ejemplo 5)	182 "

20 Los ensayos de la pintura demostraron que poseía un excelente poder cubriente y una gran resistencia al frotamiento.

25 Como se observará en los anteriores Ejemplós particularmente en los Ejemplos 1, a 11 , el ácido no saturado previamente mencionado en la discusión de los estabilizantes, puede emplearse no solamente en su forma de ácido libre, sino también en forma de sal, tal como la sal sódica. Análogamente se observará que pueden omitirse los agentes estabilizantes mencionados y ésto ocurre especialmente
30 hasta el 0,5% sobre la cantidad de látex ,de un agente su-

324976



1 perfuncionalmente activo aniónico, o si se forma una sustan-
cia coloidal en el curso de la polimerización. En el Ejem-
plo 4, por ejemplo, una pequeña cantidad de la N-metilcra-
crlamida homopolimeriza y forma un polímero de naturale-
5 za coloidal. El agente superficialmente activo aniónico
puede ser de cualquiera de los tipos conocidos, por ejem-
plo como el descrito en el capítulo 2 de "Surface Active
Agents and Detergents", por A.M. Schwartz, J.S. Perry
y J. Berch (Vol. 2, 1958, Interscience Publishers, New
10 York). Un agente superficialmente activo aniónico parti-
cularmente adecuado es el laurilsulfato sódico, utiliza-
do en algunos de los anteriores ejemplos.

15 Debe entenderse que pueden introducirse otros
diversos cambios y modificaciones en las realizaciones de
la invención descrita sin apartarse por ello del alcance
de la misma, tal como queda definida en las reivindica-
ciones anejas y se pretende, por lo tanto, que toda la mate-
ria contenida en la descripción precedente sea interpre-
tada como ilustrativa solamente y no como limitativa de
20 la invención.

En resumen, la Patente de Invención que se
solicita recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

25 1.- Un método de preparación de un látex es-
table de un copolímero de acetato de vinilo - etileno por
polimerización en emulsión de acetato de vinilo en un me-
dio de polimerización acuoso a la temperatura de 0 a 80°C,
en presencia de un catalizador de la polimerización carac-
terizado por producir un látex con un elevado contenido en
30 sólidos, siendo el método eficaz para introducir del 5 al

324976



1 40 % de etileno en el copolímero, cuyos resultados se ob-
tienen manteniendo una atmósfera continua de etileno en
la zona de reacción, siendo iniciada dicha polimerización
una vez que el medio de polimerización acuoso que contie-
5 ne el acetato de vinilo ha alcanzado el equilibrio con res-
pecto al etileno disuelto a la presión de polimerización
dentro de la gama de 10 a 100 atmósferas.

2.- Un método según la Reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de que el contenido en sólidos
10 producidos es del 45% por lo menos.

3.- Un método según cualquiera de las Rei-
vindicações 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el
método está controlado en orden a introducir por lo menos
el 45% de etileno.

15 4.- Un método según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el mé-
todo esta controlado en orden a producir un tamaño de par-
tículas comprendido entre 0,1 y 2 μ .

20 5.- Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-
licita: " UN METODO DE PREPARACION DE UN LATEX ESTABLE"

Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de treinta pá-
ginas mecanografiadas.

25

Madrid, 31 marzo 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30