



329835

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
CERTIFICADO DE ADICION
e n
E S P A Ñ A

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED, entidad canadiense, establecida en Sarnia, Ontario, Canadá, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 295.554, expedida el 20 de abril de 1.964, por:"Un procedimiento para aglomerar las partículas de polímeros de un latex acuoso de un monómero de vinilideno"

Este invento se refiere a procedimientos para la preparación de látices sintéticos acuosos que comprenden un copolímero de un hidrocarburo diolefínico conjugado C_4 a C_6 y un nitrilo de ácido acrílico y, más particularmente, a procedimientos que incluyen la operación de aglomerar las partículas polímeras para aumentar el tamaño medio de partículas de éstos.

5



Muchos procedimientos de fabricación requieren la utilización de un latex acuoso de alto contenido en sólidos (por ejemplo de 60% o más) con viscosidad relativamente baja. Algunas veces es posible polimerizar directamente hasta un alto contenido en sólidos, pero es más usual producir un latex de bajo contenido en sólidos (por ejemplo de 30 a 35% de sólidos) que subsiguientemente es concentrado. La viscosidad del látex es una función del tamaño de partículas así como del contenido en sólidos, y en muchos de tales procedimientos el latex no concentrado es sometido a una operación de aglomeración en el que es aumentado el tamaño medio de partículas, dando como resultado una disminución correspondiente en la viscosidad del látex concentrado, o permitiendo lograr un mayor contenido en sólidos con la misma viscosidad. En muchos procedimientos la operación de aglomeración es esencial para permitir la producción de látices del alto contenido en sólidos requerido. Un problema que aparece frecuentemente es el de la insuficiente estabilidad del látex bajo las tensiones mecánicas, particularmente tensiones de cigallamiento o cortadura, aplicadas a éstos por los procedimientos de concentración usuales, dando como resultado los intentos de concentrar dichos látices por métodos convencionales la producción de cantidades excesivas de coágulos de manera que se hace anti-económico todo el proceso, o incluso imposible de lograr. La formación de coágulos es indeseable ya que significa una pérdida en el contenido en caucho en el látex y posiblemente también una reducción en la calidad de los productos de espuma de caucho preparados a partir del látex; en algunos casos la cantidad de coágulo formado puede ser tal que ta-



pone el equipo utilizado en su preparación.

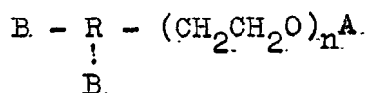
Es conocido de la patente canadiense número 710.874 transferida al actual solicitante, aglomerar un látex de un copolimero cauchóide resistente al aceite que contiene 80% de butadieno-1,3 y 20% de acrilonitrilo por un procedimiento que emplea como agente aglomerante un material disponible comercialmente bajo la marca registrada "Carbowax 20 M", comprendiendo el proceso particular una polimerización a aproximadamente 7°C hasta un contenido en sólidos de 28,0, la adición del agente aglomerante a éste, y el subsiguiente caldeo del látex a aproximadamente 37°C bajo un vacío de aproximadamente 700 mm de mercurio para concentrarlo lentamente. Se encontró que dicho látex podía ser concentrado hasta un contenido en sólidos (a una viscosidad de 12 poises) de 64,3%. Se considera comercialmente deseable un aumento en la proporción del componente de nitrilo de ácido acrílico a causa de las propiedades mecánicas mejoradas y la resistencia al aceite mejorada de los polímeros, pero los intentos para producir materiales con alto contenido en nitrilo de ácido acrílico por los procedimientos comerciales usuales no se han mostrado satisfactorios hasta ahora a causa de la inestabilidad mecánica de los látices, dando como resultado una excesiva formación de coágulos cuando el nivel de sólidos del latex suba por encima de aproximadamente 55%.

Es un objeto del presente invento crear un nuevo procedimiento de preparar látices sintéticos acuosos de contenido en sólidos mayor de 55%, que comprende un monómero copolimerizado de hidrocarburo diolefínico conjugado C_4-C_6 y un monómero de nitrilo de ácido acrílico, y en que el últi-



mo monómero está presente en la proporción de aproximada-
mente 25% a aproximadamente 50%.

De acuerdo con el presente invento se crea un proce-
dimiento para la preparación de un látex acuoso concentra-
do a partir de un látex acuoso menos concentrado que com-
prende un copolímero cauchóide que incluye una proporción
de 50 a 75% en peso de monómero de hidrocarburo diolefini-
co conjugado C₄-C₆ copolimerizado y una proporción de 50 a:
25% en peso de un monómero de nitrilo de ácido acrílico co-
polimerizado, incluyendo el proceso la operación de someter
a dicho látex acuoso menos concentrado a un tratamiento
térmico durante un periodo desde 1 minuto a 48 horas, a una
temperatura entre 40 y 90°C, en la presencia de un agente
aglomerante que comprende un compuesto que tiene la fórmu-
la general:



en que R es un grupo hidrófobo orgánico, A es -H o -R(CH₂
CH₂O)_mH, B es -H o -(CH₂CH₂O)_pH; n, m y p son cada uno des-
de 23 a 455 y la proporción de R a las cadenas de óxido de
etileno es de 1:3 a 2:1, estando presente el agente aglome-
rante en la proporción desde 0,01 a 1,0 partes en peso por
cada 100 partes de dichos sólidos polímeros, y la operación
subsiguiente de concentrar el látex tratado térmicamente
hasta un contenido en sólidos polímeros mayor de 55%.

El látex menos concentrado que resulta del tratamien-
to térmico es suficientemente estable mecánicamente para
ser concentrado hasta el contenido en sólidos especificado
o incluso superior lo cual no ha sido posible hasta ahora en

ausencia de dicho tratamiento.



5 El compuesto empleado como agente aglomerante es preferiblemente un producto obtenido haciendo reaccionar un polioxietilenglicol con el diepóxido obtenido condensando epiclorohidrina con un fenol polivalente o polihidroxiado. El material disponible comercialmente en el momento presente bajo la marca registrada "Carbowax 20 M" ha resultado ser un agente aglomerante eficaz de acuerdo con el presente invento. Se cree que es el producto de reacción de peso molecular de aproximadamente 15.000 a 20.000 obtenido por extensión de cadena o reticulación de polioxietilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 6.000 con el diepóxido formado por la condensación de 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano con 2 moles de epiclorohidrina.

10
15 Preferiblemente, dicho agente aglomerante está presente en la proporción de 0,05 a 0,4 partes, más preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso por cada 100 partes de sólidos polímeros. Preferiblemente, la temperatura del tratamiento térmico es de 50 a 80°C, más preferiblemente de 60 a 70°C. Preferiblemente, la proporción del monómero de nitrilo de ácido acrílico es de 30 a 50%, siendo el monómero preferido acrilnitrilo. El monómero de diolefina con jugada preferido es butadieno-1,3 o isopreno.

20
25 El tratamiento térmico puede tener lugar en la presencia de un agente dispersante que es seleccionado preferiblemente entre las sales de potasio y de sodio del producto de condensación de ácido beta-naftaleno sulfónico con formaldehído, siendo la cantidad presente de dicho agente dispersante de 0,1 a 10,0 partes, preferiblemente de 0,2 a 30 5,0 partes, más preferiblemente de 0,5 a 3,0 partes en peso



por cada 100 partes en peso de sólidos polímeros en el látex. Un material dispersante disponible comercialmente es vendido bajo la marca registrada "Daxad".

Un método conveniente para clasificar la concentración de un látex sintético con fines comparativos es el de medir el porcentaje de sólidos obtenidos al concentrar o diluir el látex hasta una viscosidad de 12 poises, medido a 25°C en un viscosímetro Brookfield modelo LVF utilizando los 3 husillos a 30 r.p.m. Este valor es citado como el % de sólidos a 12 poises.

El avance del proceso de aglomeración puede ser determinado convenientemente por medición periódica de la tensión superficial de la interfase líquido-aire del látex, estando acompañado el aumento en el tamaño de partículas por la disminución en este parámetro. Se cree que esta disminución es debida al hecho de que el aumento en el tamaño de partículas por aglomeración está acompañado por una disminución efectiva en el área superficial de las partículas, de manera que una proporción creciente de los componentes tensioactivos penetra en la fase acuosa y reduce la tensión superficial. Las mediciones seguidamente indicadas han sido llevadas a cabo a aproximadamente 25°C, utilizando látices que han sido diluidos con agua destilada hasta un contenido en sólidos de 15% en peso. Se considerará que una aglomeración química total había sido obtenida cuando la tensión superficial interrumpió o casi interrumpió el goteo.

Tanto el avance del proceso de aglomeración como la estabilidad mecánica de los látices en consideración pueden ser comparados fácilmente sometiendo a estos a una agitación a alta velocidad predeterminada durante un perio-

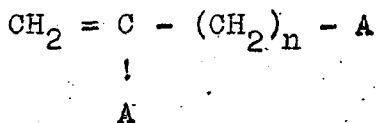


do específico de tiempo y midiendo la cantidad de los sólidos polímeros que se separan del látex en la forma de coágulo como resultado de dicho tratamiento. En uno de dichos procedimientos de ensayo, el látex es diluido hasta 30% de sólidos en peso y es hecho pasar a través de un tamiz de 177 micras de abertura. Una muestra de 80 g del látex es sometida entonces a agitación en una copa durante 10 minutos por medio de un agitador especial del tipo de disco que gira a 14.000 r.p.m. La muestra agitada es hecho pasar de nuevo a través de un tamiz de 177 micras de abertura y el polímero recogido es secado a 118°C bajo un vacío de aproximadamente 625 mm de mercurio. Se consideró que se había obtenido la aglomeración total cuando el ensayo de estabilidad mecánica dio como resultado la obtención de menos de 0,2 g, preferiblemente 0,1 g, de polímero seco durante la segunda filtración a través del tamiz de 177 micras.

Los látices que pueden ser aglomerados por un procedimiento de acuerdo con el presente invento son de copolímeros sintéticos que son esencialmente de carácter cauchóide, por el hecho de que comprenden al menos 50% en peso de un monómero de hidrocarburo dioléfinico conjugado copolimerizado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, y hasta 50% en peso de un monómero de nitrilo de ácido acrílico copolimerizado. Por ejemplo, monómeros tales como butadieno-1,3, 1-metil butadieno-1,3, 2-metil butadieno-1,3; y 2,3-dimetilbutadieno-1,3; pueden ser empleados como la diolefina, y monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, propacrilonitrilo, metileno-glutaronitrilo etc., pueden ser empleados como el monómero del tipo de nitrilo de ácido acrílico. Estos monómeros de ni-



trilo pueden ser definidos convenientemente por la fórmula.



5 en que A es un radical -H, -alcoholo C₁₋₃, -COOR o -CN 7
al menos uno de los A es un radical -CN, R es un radical
orgánico tal como un radical alcoholo C₁₋₆, y n es de 0
a 3.

De forma convencional, la mezcla de monómeros copo-
10 limerizables es emulsificada en un medio acuoso por medio
de un agente emulsificante que puede ser uno o varios ja-
bones (tales como una sal de metal alcalino de un ácido car-
boxílico saturado o insaturado tal como un estearato, olea-
to, etc. de metal alcalino), o un jabón de ácido resínico
15 (tal como un abietato de metal alcalino), u otros agentes
tensioactivos apropiados (tales como las sales de sodio o
de potasio del producto de condensación de un ácido beta-
naftalenosulfónico y formaldehído, sales de metal alcalino
de alcohol aril sulfonatos, condensados de óxido de etile-
20 no con alcoholfenoles, etc.). Se hace que la polimerización
tenga lugar por la adición de un catalizador apropiado a
temperaturas apropiadamente controladas. Se utilizan usual-
mente catalizadores peroxigenados tales como persulfatos e
hidroperóxidos y la temperatura de polimerización puede va-
25 riar entre aproximadamente 2 y 120°C. Cuando se alcanza el
grado deseado de polimerización, la reacción es interrump-
pida. Los monómeros sin reaccionar son entonces separados
de forma usual, aunque se obtiene la aglomeración también
con látex sin separar.

30 Los látices preparados de esta manera se consideran



normalmente que están en forma diluida, teniendo un contenido en sólidos de aproximadamente 15 a 45% en peso, usualmente aproximadamente 30%, y tamaños medios de partículas de aproximadamente 400 a 1.000 o más Angstroms.

5 En la ausencia del agente aglomerante, pueden ser concentrados hasta aproximadamente 45-50% de sólidos a 12 paises.

10 La operación de aglomeración se efectúa preferiblemente con un contenido en sólidos no menor de aproximadamente 30-35%, y se puede requerir alguna concentración previa, por ejemplo después de la operación de separación para superar cualquier dilución que se verificase durante esta operación. En algunos procesos dicha operación de concentración previa se puede llevar incluso más
15 adelante, por ejemplo para dar un contenido en sólidos de aproximadamente 40 a 45%, por las razones explicadas en que sigue.

20 El latex resultante puede ser aglomerado antes o después de mezclar con otro latex o látices polímeros cauchóides o resinosos tales como poliestireno, policloruro de vinilo, polibutadieno-estireno, ABS injertado es decir acrilonitrilo y estireno injertados sobre una base cauchóide de polímero que contiene butadieno polimerizado, etc. También se puede efectuar la mezcla con aceite subsiguientemente a la operación de aglomeración.
25

Después de la aglomeración, el látex o mezcla de látex resultante puede ser concentrado a más de 60% de sólidos. El procedimiento de acuerdo con el invento es particularmente valioso con látices de copolímero de isopreno y acrilonitrilo ya que éstos son particularmente sensibles
30



a. las condiciones de concentración y se tiende a formar más fácilmente un coágulo de polímero que, por ejemplo, con látices de copolímero de butadieno-1,3/acrilonitrilo.

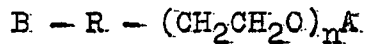
5

Los procedimientos del invento son particularmente aplicables a polímeros que dan látices que tienen valores de viscosidad Mooney menores de 100 (MS-4-100°C) y preferiblemente en el margen de 25 a 90. La viscosidad Mooney aumenta con la proporción del componente de nitrilo de ácido acrílico combinado en el polímero (y consecuentemente con la dureza del material cauchóide resultante), y correspondientemente se pueden requerir disminuciones en el peso molecular medio del copolímero para mantener el valor Mooney dentro de los límites deseados.

10

15

Compuestos descritos por la fórmula general:



I

B

20

en que R es un grupo hidrófobo orgánico, A es H o $(CH_2CH_2O)_m H$, B es H o $(CH_2CH_2O)_p H$, n, m y p son cada uno de 23 a 455 y la proporción de R a cadenas de óxido de etileno es de 1:3 a 2:1, han resultado tener un efecto aglomerante. Para tener un efecto apropiado, los compuestos deberán ser solubles en agua. Los grupos hidrófobos designados por R, que han resultado ser apropiados incluyen grupos diisocianato aromáticos, estearoilo, oleoilo y lauroilo, productos de reacción de nonilfenol diisocianato de tolueno y productos de reacción de bisfenol y epiclorohidrina. Son preferidos los grupos hidrófobos aromáticos ya

25

30

3 AGO 1953



que parecen tener mejor adsorción sobre la superficie de las partículas de polímero. Es interesante hacer observar que no se obtuvo un efecto aglomerante significativo cuando se ensayó polióxido de etileno de peso molecular 20.000 y que no contenía grupos orgánicos hidrófobos.

La clase preferida de agentes aglomerantes puede ser preparada haciendo reaccionar primeramente epíclorohidrina con un fenol polihidroxilado para formar un polímero diepóxido en que los grupos epóxido están en las posiciones terminales en las moléculas de polímero, y haciendo reaccionar después este diepóxido con un polioxietilenglicol para formar el agente aglomerante. El fenol polihidroxilado es preferiblemente un p, p^1 -alcoholiden-difenol tal como un 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano o 2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, y el polioxialcoholen glicol preferido es un polioxietilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 6.000. El agente aglomerante preferido es preparado haciendo reaccionar epíclorohidrina con 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano para formar un diepóxido en el que 1 mol del 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano es combinado con 2 moles de epíclorohidrina, y haciendo reaccionar después este diepósido con polioxietilenglicol (peso molecular aproximadamente 6.000) para formar el agente aglomerante. Un material indicado anteriormente y disponible comercialmente bajo la marca registrada "Carbowax 20 M" ha resultado ser un agente aglomerante particularmente eficaz.

El agente aglomerante es añadido preferiblemente al látex sin concentrar en la forma de una solución acuosa de éste, y se prefiere incluir en dicha solución un agente



dispersante disuelto de la composición química y en las proporciones antes indicadas. Este agente dispersante actúa para controlar el efecto aglomerante y evitar así una excesiva formación de coágulo durante la operación de concentración, y también para hacer mínimo el grado de descremado después de que el látex haya sido concentrado. La utilización de un agente dispersante puede ser evitada por utilización de las soluciones más diluidas del agente aglomerante, pero se puede encontrar que el latex no concentrado es de un contenido en sólidos menor que el que se prefiere para el tratamiento térmico, de manera que se puede requerir una operación adicional de concentración previa. Es también posible añadir la solución de agente aglomerante al reactor en que el látex está siendo preparado, efectuándose dicha adición antes o después de la iniciación de la reacción de polimerización.

Hay cierta tendencia hacia la formación de coágulo cuando la solución acuosa del agente aglomerante es añadida al látex, y ésta se puede superar por la adición de una pequeña cantidad, a saber de 0,1 a 10 partes y preferiblemente de 0,5 a 5,0 partes, basado sobre el contenido en polímero, de emulsificadores extra al látex, efectuándose la adición directamente en el látex o con la solución de agente aglomerante. La adición de cantidades excesivamente grandes de emulsificador extra es indeseable ya que afecta a las propiedades de espumado y gelificación del látex concentrado, y se requieren cambios en la receta de composición para retener las propiedades óptimas en el látex espumado. La adición de oleato de potasio o una sal de sodio del producto de condensación de ácido betanaftaleno.



sulfónico con formaldehído ha resultado ser particularmente eficaz.

En la preparación de la solución acuosa del agente aglomerante se encontró deseable agitar la solución durante un periodo considerable de tiempo (por ejemplo aproximadamente 40 a 45 minutos) para asegurar la completa disolución, y añadir después de esto el agente dispersante. La solución fue añadida al látex preferiblemente estando este último a temperaturas entre aproximadamente 25°C y 40°C. Se encuentra usualmente que hay una caída de aproximadamente 0,5 en el pH del látex, durante el proceso de aglomeración, y se pueden efectuar ajustes previos adecuados en el pH del látex para obtener el látex aglomerado dentro de un margen de pH deseado. La solución es añadida al látex con buena agitación, que se puede continuar durante un corto periodo (por ejemplo de 5 a 10 minutos) antes de comenzar el tratamiento térmico. Dicha agitación será continuada usualmente durante el tratamiento térmico.

La temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento térmico, el periodo de tiempo necesitado por el tratamiento, la concentración del agente aglomerante y la concentración del agente dispersante son variables relacionadas entre si, cuyos valores para un proceso particular pueden ser determinadas fácilmente por experimentación. En general, la temperatura a emplear puede ser determinada principalmente por el equipo disponible para llevar a cabo el proceso, pero la utilización de concentraciones menores del agente aglomerante permitirán la utilización de mayores temperaturas sin la formación excesiva de coágulo y viceversa. El tiempo de caldeo puede ser disminuído según aumenta la tem-



peratura y/o según aumenta la concentración del agente aglomerante, y puede estar dentro de los límites especificados de 1 minuto a 48 horas, dependiendo de la velocidad a la que se desea que tenga lugar la aglomeración. Normalmente se deberá evitar una aglomeración muy rápida. Se encuentra que el tiempo de caldeo y/o la concentración del agente aglomerante pueden ser disminuidos según es aumentado el contenido en sólidos, y por esta razón se puede preferir emplear la operación de concentración previa antes descrita hasta un alto contenido en sólidos justamente poco antes de una excesiva formación de coágulo o descremado.

El punto en el que el tratamiento térmico debe ser suspendido puede ser determinado por uno o ambos de los métodos de medición de tensión superficial y de medición de estabilidad mecánica antes descritos.

En las etapas iniciales del tratamiento, la estabilidad mecánica es pobre con valores medios de tensión superficial; ahora se cree que esto puede ser debido a un grado considerable de agrupación de las partículas pero con una coalescencia de partículas relativamente pequeña y una consiguiente cubrición del medio de partículas por el agente emulsificante. Después de un suficiente tratamiento térmico la estabilidad mecánica resulta muy buena y la tensión superficial disminuye considerablemente, lo que se cree es debido a un aumento en la coalescencia de partículas con consiguiente disminución en la agrupación y cubrición aumentada por el emulsificador, penetrando ahora cantidades crecientes del emulsificador en la fase acuosa. Cuando el látex está totalmente aglomerado, la tensión superficial está en un mínimo y la estabilidad mecánica ha aumentado



en la extensión deseada. Así, el tratamiento puede ser terminado cuando verificaciones periódicas de la tensión superficial muestran que se ha interrumpido o casi interrumpido la disminución, o cuando la cantidad de coágulo producido por verificaciones periódicas haya disminuido a 0,2 g. El látex aglomerado es concentrado entonces hasta el contenido en sólidos deseado.

Cuchos esponjosos preparados a partir de látices concentrados preparados de acuerdo con el invento resultaron tener una resistencia al aceite mejorada y propiedades mejoradas de deformación bajo esfuerzo, en comparación con copolímeros que tienen menos de 25% de nitrilo de ácido acrílico combinado. El polímero seco muestra también excelentes propiedades de deformación bajo esfuerzo que lo hacen comercialmente atractivo para su utilización en la preparación de hilo de caucho preparado por el procedimiento de látex, y en preparación de película de látex y en procedimientos de inmersión en latex.

Los siguientes ejemplos están dados para ilustrar más completamente el invento.

EJEMPLO 1

Una mezcla de monómeros de 65 partes en peso de isopreno y 35 partes de acrilonitrilo fué emulsificada en agua que contenía 3,0 partes en peso de emulsificador de dodecibenceno sulfonato de sodio disuelto por cada 100 partes de monómeros totales. La polimerización fué iniciada y efectuada a 13°C hasta una conversión de 89% por la adición de iniciador de hidroperóxido de di-isopropilbenceno y una solución activadora que contenía agentes reductores de sul



fato ferroso heptahidratado y formaldehido sulfoxilato de sodio. El polimero cauchóide en el látex resultante tenía un contenido de acrilonitrilo combinado de 32,7% en peso y una viscosidad Mooney MS-4-100°C, de 42. El látex tenía un contenido total en sólidos de 28,2% en peso, una tensión superficial con 15% de sólidos de 45,5 dinas/cm, un contenido de coágulo de 177 micras de 0,02% en peso y una estabilidad en A.A.V. (agitador de alta velocidad) de 0,46 g. El látex pudo ser concentrado hasta un contenido en sólidos a 12 poises de 48,7%.

Diversas cantidades de soluciones acuosas de "Carbowax 20M", agente aglomerante y emulsificador "Daxad 11 SPN" fueron añadidas a muestras del látex sin concentrar a la temperatura ambiente (25°C) y después de un mezclado a fondo las mezclas fueron calentadas durante diversos periodos de tiempo y ensayadas tal como se indica en la tabla 1.

PARTE I

<u>Ilustración</u>	<u>Partes de Carbono</u>	<u>Partes de Hierro</u>	<u>Tiempo Horas</u>	<u>Temperatura °C</u>
1	0.10	2.0	18	60
2	0.20	2.0	10	25
3	0.20	2.0	2	50
4	0.20	2.0	18	50
5	0.20	2.0	10	25
6	0.20	2.0	15	60
7	0.25	2.0	2	60
8	0.30	2.0	10	25
9	0.30	2.0	10	50
10	0.30	2.0	2	50

U.S. a 15%
de sólidos

U.S. a 20%
de sólidos

28.7	0.50
34.4	3.21
25.3	0.73
20.4	0.30
35.7	4.16
24.9	0.12
28.4	0.17
31.4	
25.1	0.10
26.6	0.09

U.S. = UNION SUBMERCIAL a 15% de sólidos.
U.S. = ESPERANZA LABORATORIA a 20% de sólidos.





5
10
Los resultados de alta tensión superficial y baja estabilidad mecánica para las muestras números 2, 5 y 8 muestran que a la temperatura ambiente la aglomeración no es completa incluso después de 18 horas, mientras que los resultados más bajos después de solamente 2 horas de caldeo a 50 ó 60°C en la presencia del agente aglomerante "Carbowax 20M" indican que se ha alcanzado un grado muy alto de aglomeración y estabilidad. Existe el peligro de una excesiva formación de cóagulo si se intenta la concentración en muestras de látex incompletamente aglomeradas a la temperatura ambiente que no han pasado todavía a través de la región de inestabilidad asociada con la operación de aglomeración.

15
20
Los látices tratados térmicamente de las muestras 6 y 7 fueron concentrados en vacío a aproximadamente 45°C. Se encontró que pudieron ser concentrados hasta 64,7% y 62,9% de sólidos a 12 poises respectivamente, siendo excelentes las estabilidades mecánicas de las muestras de látex concentrado a 0,20 g y 0,05 g respectivamente.

25
Una comparación de las muestras 1, 6 y 10 indica la tensión superficial decreciente y la estabilidad mecánica creciente obtenida con un aumento de concentración de la "Carbowax 20M" desde 0,10 a 0,30. El cambio en estos parámetros no es progresivo con la muestra 10 a causa de la brusca disminución en el tiempo del tratamiento térmico, desde 18 horas para las muestras precedentes hasta 2 horas para esta muestra.

EJEMPLO 2

30 Mezclas de monómeros de butadieno-1,3 y acrilonitri-



lo de proporciones respectivas 60/40 y 68/32 fueron poli-
merizadas como en el ejemplo 1 excepto en que se utilizaron
3,50 partes de oleato de potasio como emulsificador junto
con 0,10 partes de Daxad 11 y el nivel de modificador fue
ajustado para proporcionar los látices descritos en la ta-
bla II.

TABLA II

	<u>Latex nº</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	Butadieno-1,3 (%)	60	60	68
	Acrilonitrilo (%)	40	40	32
	Total de sólidos (%)	47,2	34,1	35.6
	Tensión superficial a 15% de sólidos (dinas/cm)	44.7	41.8	41.0
15	Estabilidad mecánica (g)	2.21	0.56	0.79
	Acrilinitrilo combinado (%)	38.8	39.6	33.7
	Viscosidad Mooney (MS-4-100°C)	60	54	85

Muestras de cada uno de los 3 látices fueron dilui-
das hasta 30% de sólidos y tratadas térmicamente bajo con-
diciones variables en presencia del agente aglomerante Car-
bowax 20M y del agente dispersante Daxad 11 SPN a un pH de
10. Se determinaron entonces la tensión superficial y la es-
tabilidad mecánica. Los resultados están registrados en la
tabla III.

ANEXIA III

Letex	Muestra no	Partes de Carbo	Partes de Laxad	Tiempo de horas
A	1	0.20	0.5	18
	2	0.20	0.5	2
	3	0.20	0.5	18
	4	0.20	0.5	42
	5	0.10	1.0	18
	6	0.10	1.0	18
	7	0.15	1.0	2
	8	0.15	1.0	6
	9	0.20	1.0	18
	10	0.20	1.0	18
	11	0.20	1.0	0.003
	12	0.20	1.0	0.03
	13	0.20	1.0	0.25
B	14	0.05	1.0	18
	15	0.05	1.0	18
	16	0.10	1.0	18
	17	0.10	1.0	2.25
	18	0.10	1.0	1.05
	19	0.10	1.0	0.03
	20	0.15	1.0	18
	21	0.15	1.0	18
	22	0.20	1.0	2.25
	23	0.20	1.0	18
	24	0.10	1.0	18.5
	25	0.15	1.0	2
	26	0.15	1.0	17.05
	27	0.20	1.0	2

Temp. °C	F.S. a 15% de sólidos	W.M. a 30% de sólidos
25	30.5	6.06
70	30.9	0.10
70	30.4	0.03
70	30.4	0.03
25	40.3	1.87
70	32.8	0.18
70	31.7	0.20
70	30.8	0.06
25	39.2	5.87
50	32.2	0.37
95	31.0	2.17
95	30.2	0.03
95	29.7	0.01
25	36.6	0.23
70	32.2	1.35
60	35.4	0.12
70	34.3	0.05
90	31.1	0.02
95	30.2	0.03
25	39.8	0.73
60	34.2	0.03
70	32.9	0.01
70	31.3	0.01
70	29.4	0.52
70	29.2	0.09
70	29.0	0.02
70	29.2	0.02





Carbo = Carbowax 20M Daxad = Daxad 11 SPN T.T. = Tratamiento térmico T.S. = Tensión superficial E.M. = Estabilidad mecánica.

5 Como con la tabla 1, los valores generalmente superiores de tensión superficial y de estabilidad mecánica a la temperatura ambiente (25°C) muestran que aunque está teniendo lugar la aglomeración, no es todavía completa y el latex no ha pasado todavía a través de la región de inestabilidad.

10 Los valores inferiores obtenidos después de que la operación de calentamiento ha sido completada indican que la aglomeración está esencialmente completa y que el latex correspondiente es suficientemente estable para su concentración bajo condiciones de cizallamiento o cortadura relativamente altas. Como ejemplo de esto, las muestras 15 18 y 26 fueron concentradas durante 7 y 6 horas respectivamente a aproximadamente 45-50°C. Se encontró que la muestra 18 pudo ser concentrada hasta un contenido en sólidos a 12 poises de 62,3% y la estabilidad mecánica del latex 20 concentrado fue de 0,01. para la muestra 26 los valores respectivos fueron de 63,2 y 0,01, todos los cuales se considera que son excelentes.

EJEMPLO 3

25 Una muestra de latex B del ejemplo 2 fue diluida hasta 30% de sólidos y mezclada con 0,15 partes de Carbowax 20M y 1,0 partes de Daxad 11 SPN por cada 100 partes de polimero. El latex fue sometido entonces a un tratamiento 30 térmico en que se dejó que la temperatura aumentase gradualmente desde 25 a 70°C durante un periodo de 20 horas,



determinándose periódicamente la tensión superficial y la estabilidad mecánica. Los resultados están registrados en la tabla IV.

5

TABLA IV

<u>Tratamiento</u> <u>Tiempo</u> <u>(horas)</u>	<u>térmico</u> <u>Temp.</u> <u>(°C)</u>	<u>Tension superficial</u> <u>a 15% de sólidos</u>	<u>Estabilidad mecá</u> <u>nica a 30% de s_o</u> <u>lidos</u>
0.1	25	40.5	0.56
8	45	37.1	0.57
16	60	35.4	0.07
18	73	33.5	0.02
20	70	32.8	0.02

10

15

Una porción del látex fue concentrado bajo altas condiciones de cizallamiento hasta un contenido en sólidos a 12 poises de 60,1%. El látex concentrado tenía una tensión superficial de 31,7 dinas por cm y una estabilidad mecánica de 0,24 g.

20

Una muestra del látex concentrado fue compuesta, espumada y vulcanizada en un caucho de espuma de látex. Se determinaron diversas propiedades del caucho esponjoso, y los datos resultantes están resumidos en la tabla 5.

25

TABLA V

Composición

sólidos de látex	100
Oleato de potasio	0.75
Dresinate 214 (jabón de resina)	0.5

30



	Dietilditiotiocarbamato de zinc	1.0
	Zinc-2-mercaptobenzotiazol	1.0
	Azufre	2.0
	Antioxidante de polialcoholpolifenol	1.25
5	Sensibilizador (producto de reacción de cbruro de etilo, formaldehido y amoniaco)	0.7
	<u>Espumado</u>	
	Oleato de potasio	0.1
	Sensibilizador (igual que antes)	0.3
10	Oxido de zinc	3.0
	Silicofluoruro de sodio	3.3
	Tiempo de gelificación (minutos)	6.0
	Tiempo de curado a 100°C (minutos)	25
	Aspecto de la espuma de caucho	muy bueno
15	<u>Propiedades sin envajacer</u>	
	Resistencia a la compresión a una densidad de 100 g/litro	0.76
	Resistencia a la tracción a la densidad de 100 g/litro	13.0
20	Alargamiento (%)	415
	Contracción en volumen (%)	12.1
	Curado por compresión -22 horas a 70°C (%)	4.6
	72 horas a 99°C (%)	22.5
	<u>Después de inmersión en aceite</u>	
25	Hinchamiento en aceite (%)	2.1
	Absorción de aceite a la densidad de 100 g/l (%)	760
	Curado por compresión -72 horas a 99°C (%)	22.4

30 La resistencia a la tracción y el alargamiento son sobresalientes, igual que lo es el bajo hinchamiento por



inmersión en aceite.

EJEMPLO 4.

5 Una mezcla de monómeros de 60 partes en peso de butadieno-1,3 y 40 partes en peso de metacrilonitrilo fue polimerizada en emulsión acuosa para formar un látex de un copolimero cauchóide de los anteriores monómeros. El copolimero tenía una viscosidad Mooney (MS-4' -100°C) de polímero bruto de 55 mientras que el látex después de la separación estaba caracterizado por un contenido total en sólidos de 37,1% en peso, una tensión superficial a 15% de sólidos de 41,0 dinas por cm, un contenido en coágulo de 177 micras menor de 0,01% en peso y una estabilidad mecánica (tal como se recibe) de 0,53 g. Después de tratar térmicamente bajo buena agitación durante 2,4 horas a aproximadamente 70°C en la presencia de 0,15 partes de agente aglomerante Carbowax 20M y 1,0 partes de emulsificador Daxad 11 SPN por cada 100 partes de sólidos de látex, el látex estaba caracterizado por una tensión superficial a 15% de sólidos de 32,5 dinas por cm, un contenido en coágulo de 177 micras de 0,13% en peso y una estabilidad mecánica de 0,06. El látex tratado fue concentrado hasta un contenido en sólidos a 12 poises de 58,1% en peso, siendo el contenido en coágulo de 177 micras de 0,03% en peso y la estabilidad mecánica a 42% de sólidos de 0,17 g.

15 El látex concentrado fue compuesto, espumado y vulcanizado en un caucho de espuma de látex que mostró excelentes propiedades de deformación bajo esfuerzo y de resistencia al aceite.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada



en Canadá, con fecha 23 de Agosto de 1.965, bajo el Número 938.832, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5

Los puntos que como característica de novedad se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Modelo de Utilidad en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº. 295,554 expedida el 20 de Abril de 1964 por "Un procedimiento para aglomerar las partículas de polímeros de un látex acuoso de un monómero de vinilideno" que comprenden un procedimiento para la preparación de un látex acuoso concentrado a partir de un látex acuoso menos concentrado que comprende un copolímero cauchoide que incluye una proporción de 50 a 75% en peso de un monómero de hidrocarburo diolefínico conjugado C_4-C_6 copolimerizado y una proporción de 25 a 50% en peso de un monómero de nitrilo copolimerizado de fórmula general $CH_2=C(A) -(CH_2)_n-A$ en que cada A es uno de los radicales -H, -alcoholo $-C_{1-3}$, -COOR o -CN, y al menos una A es un radical -CN, siendo -R un radical alcoholo $-C_{1-6}$ y n es de 0 a 3, incluyendo dicho procedimiento la operación de someter dicho látex acuoso menos concentrado a un tratamiento térmico durante un periodo de un minuto a 48 horas a una temperatura entre 40°C y 95°C. en presencia de un compuesto que tiene la fórmula general $B - R - (CH_2CH_2O)_n$ en que R es un radical hidrófobo

↓
B.

15

20

25



orgánico, A es $-H$ o $-R(CH_2CH_2O)_mH$, B es $-H$ o $-(CH_2CH_2O)_pH$; n, m y p son cada uno de 23 a 455 y la proporción de R a cadenas de óxido de etileno es desde 1:3 a 2:1, estando presente dicho compuesto en la proporción de 0,01 a 1,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de dichos sólidos polímeros y la operación subsiguiente de concentrar el látex. tratando térmicamente hasta un contenido en sólidos polímeros mayor de un 55%.

2.- Las mejoras como se reivindica en el punto 1, en las cuales dicho compuesto es el producto obtenido haciendo reaccionar un polioxietilenglicol con el diepóxido obtenido condensando epoclorohidrina con fenol polihidroxi lado.

3.- Las mejoras como se reivindica en el punto 2, en las cuales dicho compuesto se prepara haciendo reaccionar un polioxietilenglicol con el diepóxido obtenido haciendo reaccionar epoclorohidrina con p,p' -alcoholidendifenol.

4.- Las mejoras como se reivindican en el punto 3, en las cuales el p,p'-alcoholiden difenol es 2,2-bis (4-hidroxi fenil) propano.

5.- Las mejoras como se reivindica en los puntos 1 a 4, en las cuales dicho compuesto está presente en la proporción de 0,05 a 0,4 partes en peso por 100 partes de los sólidos polímeros.

6.- Las mejoras como se reivindica en los puntos 1 a 5, en las cuales entre 0,1 y 10,0 partes en peso por 100 partes en peso de sólidos polímeros en el látex de agente dispersante, adicionales a las ya presentes en el látex, son añadidas al látex antes de la operación de tratamiento térmico.



7.- Las mejoras como se reivindica en el punto 6, en las cuales la cantidad de agente dispersante añadido es de 0,2 a 5,0 partes en peso por 100 partes en peso de sólidos polímeros en el látex.

8.- Las mejoras como se reivindica en los puntos 6 ó 7, en las cuales el agente dispersante es la sal de sodio o de potasio del producto de condensación de ácido betanaftaleno-sulfónico con formaldehído.

9.- Las mejoras como se reivindica en los puntos 1 a 8, en las cuales el copolímero cauchoide incluye de 50 a 70% en peso de monómero copolimerizado de butadieno-1,3 o isopreno y de 30 a 50% en peso de monómero copolimerizado de acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

10.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 295.554, expedida el 20 de Abril de 1.964, por: "Un procedimiento para aglomerar las partículas de polímeros de un latex acuoso de un monómero de vinilideno".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de ventisiete hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

3 AGO 1965

P.A.
 Alberto de Eizaburu
 For Post