

350943

P - 37.624

(File 10.136-B)
(GT-416-F)

Memoria descriptiva



5 APR 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1708 Englewood Avenue, Akron, Ohio, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION POR EMULSION DE UN MONOMERO O MEZCLA DE MONOMEROS NO SATURADO O NO SATURADOS ETILENICAMENTE" (Clase Internacional CO8f)



Este invento se refiere a un método para producir látexes de gran tamaño medio de partículas de polímeros sintéticos. Más concretamente, se refiere a un procedimiento mejorado para polimerizar monómeros poli-
5 merizables con radicales libres no saturados etilénicamente para proporcionar látexes de polímeros sintéticos que tienen un tamaño de partículas medio mayor de aproximadamente 2.000 U.A., que contienen una cantidad mínima de ingredientes solubles en agua y que son susceptibles
10 de ser producidos en un procedimiento de producción en una sola fase que se efectúan más rápidamente que los métodos de la técnica anterior.

Los látexes de polímeros sintéticos de gran tamaño medio de partículas tienen importancia comercial
15 en una serie de aplicaciones, se utilizan en particular cuando se desean emplear látexes de polímeros sintéticos, ya sea como tales o ya sea compuestos con dispersiones acuosas de otros materiales, que tienen un total de sólidos máximo y/o una viscosidad mínima. Ejemplos ilustrativos de aplicaciones comerciales que requieren un
20 total de sólidos alto y/o una viscosidad mínima, son los productos tales como pinturas, recubrimientos de papel, saturadores de papel, recubrimientos de telas, adhesivos, aglutinantes no tejidos, respaldos de alfombras y tapicerías
25 y esponja de látex de caucho. En la técnica anterior no se ha tropezado con dificultades extremas para producir tales látexes de polímeros sintéticos de gran tamaño de partículas a partir de monómeros no saturados monoetilénicamente de los que son típicos el estireno, el metil metacrilato, el etil acrilato, el acrilonitrilo y los
30



5 copolímeros de tales monómeros. Se ha tropezado, sin embargo, con dificultades considerables y se han hecho gran cantidad de experiencias en el campo de la producción de látexes de polímeros sintéticos de polímeros flexibles o elástómeros que contienen dienos conjugados en cualquier cantidad apreciable, tal como de un 10 por ciento en peso, o más.

10 En general, en el pasado, se han producido usualmente los látexes de gran tamaño de partículas, y en particular los derivados de los dienos conjugados, con un contenido total de sólidos alto, por uno de los siguientes métodos de síntesis que, de por sí, tienen ciertas dificultades o deficiencias.

15 Uno de los primeros procedimientos y que todavía se practica mucho implica el uso de una cantidad controlada, de o bien un agente activo de superficie (o tensoactivo) que forma micela, o bien de una dispersión acuosa de polímero sintético preformado, corrientemente designado como un "latex de siembra". Ambos métodos pueden
20 proporcionar látexes de alto contenido total de sólidos, y están basados en el principio de controlar el número de puntos en que puede producirse la polimerización, y limitar así el número de partículas de polímero formadas. Puesto que solamente hay presentes un número limitado de
25 partículas de polímero, y dado que la velocidad de polimerización es proporcional a su número, los tiempos de polimerización son largos. Una deficiencia adicional de tales sistemas es su pequeña estabilidad coloidal, debido a la cantidad limitada de agente activo de superficie presente,
30 lo que origina considerable prefloculación y coagulación



en el látex.

Otro método, propuesto para superar esta
deficiencia, fue el que consistía en usar un nivel normal
de agente activo de superficie para formar un látex de
pequeño tamaño de partículas, el cual se aglomera ya sea
durante o ya sea después de la reacción de polimerización,
para proporcionar un látex de gran tamaño de partículas.
Esa aglomeración se efectúa debilitando temporalmente el
sistema de estabilización del látex por medios tales como
congelación, destrucción del agente activo de superficie,
o cizalladura mecánica. Si el procedimiento no se contro-
la estrechamente, algunas de las partículas originales de
polímero de pequeño tamaño de partículas permanecen en
el látex o, si se exagera demasiado la aglomeración, re-
sultan grandes partículas de polímeros que tienen una
estabilidad coloidal inadecuada, y se coagula una parte
apreciable del látex. Cuando se desea un látex de alto
contenido en sólidos, es pues necesarios concentrar ese
látex aglomerado en una segunda fase por métodos tales
como descremado, centrifugación, o evaporación de agua.
Esto, por supuesto, aumenta el coste y complica más el
procedimiento de fabricación del látex.

RESUMEN DEL INVENTO

A la vista de esta deficiencias y limita-
ciones de los procedimientos de la técnica anterior, un
objeto del presente invento es proporcionar un método
confiable, sencillo y económico para la fabricación de
látexes de polímeros sintéticos que tienen un gran tama-
ño medio de partículas. Otro objeto es producir tales lá-



teces de gran tamaño medio de partículas a velocidades superiores a las de los procedimientos de la técnica anterior. Otro objeto es proporcionar látexes de polímeros sintéticos que tienen excelentes características de formación de película y que contienen un mínimo de sustancias solubles en agua. Todavía otro objeto es proporcionar artículos manufacturados, en particular esponjas, recubrimientos y películas derivados de látexes de polímeros sintéticos, que poseen muy buenas propiedades físicas y excelente resistencia al agua. Estos y otros objetos, usos y ventajas del invento, se pondrán de manifiesto de la descripción que sigue y de las reivindicaciones de la Nota adjunta.

5
10
15
20
25
30

Se ha descubierto ahora que puede producirse de un modo sencillo y directo y rápido un látex de polímeros sintéticos de gran tamaño medio de partículas, en un procedimiento de polimerización de una sola fase, polimerizando con radicales libres un monómero o una mezcla de monómeros no saturados etilénicamente en un medio esencialmente acuoso, que contiene:

1. Una dispersión coloidal de un polímero esponjado en agua que tiene grupos hidrófilos aniónicos o catiónicos, y
2. Un agente activo de superficie bihidrófilo, caracterizado como se describe más concretamente en lo que sigue, que contiene dos tipos diferentes de grupos hidrófilos, uno de los cuales puede asociarse iónicamente con los grupos hidrófilos iónicos del polímero esponjado o hinchado en agua y dispersado coloidalmente.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

29


5 En la descripción que sigue del invento y en
las reivindicaciones de la Nota adjunta, la cantidad de
ingredientes utilizados vendrá expresada, a menos que se
indique de otro modo, en partes que significan partes en
10 peso por 100 partes en peso de monómero o mezcla de monó-
meros no saturados etilénicamente cargados en el procedi-
miento de polimerización del invento para producir el látex
de polímeros sintéticos deseado de gran tamaño medio
de partículas. Para diferenciar el látex de polímeros sin-
15 téticos producido mediante el procedimiento de polimeriza-
ción de este invento, de la dispersión coloidal acuosa del
polímero esponjado en agua empleado, el primero se designa-
rá como "látex final".

COMPOSICION DEL LATEX FINAL

15 Los monómeros utilizados principalmente para
producir el látex final por el procedimiento de polimeri-
zación mejorado de este invento, son compuestos orgánicos
no saturados etilénicamente que pueden ser fácilmente po-
limerizados por reacciones del tipo de adición con radi-
20 cales libres y tienen una solubilidad en agua limitada ba-
jo las condiciones de polimerización empleadas. Ejemplos
ilustrativos de monómeros según esta descripción, que
pueden ser usados, son: compuestos no saturados dieti-
lénicamente conjugados de 4 a 8 átomos de carbono tales
25 como butadieno, isopreno, 2,3 - dimetil butadieno, pipe-
rileno, 2 - clorobutadieno, 2,3- diclorobutadieno, 2-
bromobutadieno, 2-fluorobutadieno, - 2,3-difluorobutadie-
no, y similares; compuestos vinílicos aromáticos, tales
como estireno, vinil tolueno, divinil benceno, alfa-clo-
roestireno, alfa-metilestireno, vinil naftaleno, para-



metoxiestireno, y similares; ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, tales como metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, 2-etihexil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, octil metacrilato, dietil aminoetil metacrilato, etilenglicol dimetacrilato y similares; ésteres dialcohólicos de ácidos dicarboxílicos no saturados etilénicamente, tales como dietil fumarato, dibutil maleato, dimetil itaconato, y similares; amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, tales como acrilamida, metacrilamida, metilol acrilamida, y similares; nitrilos vinílicos, tales como los acrilonitrilo, metacrilonitrilo y similares; ésteres vinílicos tales como el vinil acetato, vinil octoato, vinil estearato, y similares; éteres vinílicos, tales como etil vinil éter, butil vinil éter, y similares; cetonas vinílicas, tales como las metil vinil cetona, metil isopropenil cetona, y similares; aldehidos vinílicos, tales como acroleína, metacroleína, y similares; y halogenuros vinílicos tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, y similares.

Adicionalmente, pueden usarse otros compuestos orgánicos no saturados monoetilénicamente o no saturados polietilénicamente y no conjugados que no se polimerizan fácilmente bajo condiciones normales de polimerización en emulsión, tales como el etileno, propileno, isobutileno, 1,5-exadieno, y similares cuando se copolimerizan con los monómeros antes enumerados de fácil polimerización.

En general, cuando se desea usar monómeros que no tienen solubilidad en agua limitada, es decir, que



son solubles en la medida de aproximadamente 5 ó más partes por 100 partes del medio de polimerización acuoso bajo las condiciones de polimerización empleadas, deben ser utilizados en combinación con comonomeros esencialmente insolubles en el agua, a fin de hacer mínima su propensión no deseable a formar independientemente partículas de polímero de látex, originando así la formación de un látex no homogéneo que contiene cantidades sustanciales de partículas de pequeño tamaño, que generalmente no es deseable en la práctica de este invento y para los objetos del mismo.

Especialmente adecuados para el procedimiento de polimerización mejorado de este invento son los polímeros y copolímeros de látex finales derivados de monómeros de dieno conjugados, debido a sus muchas propiedades deseables y a las dificultades para producir látexes de gran tamaño de partículas de los mismos por medios directos y sencillos. Son especialmente deseables el butadieno, el isopreno y el cloropreno, especialmente en cantidades de aproximadamente el 10 por ciento o más en peso, debido a que aportan a los látexes de polímeros sintéticos características de bajo coste, flexibilidad, tenacidad y puntos reticulables en potencia.

En la práctica del procedimiento mejorado de polimerización de este invento, pueden emplearse cualesquiera de los monómeros polimerizables con radicales libres antes enumerados; ya sea singularmente para producir látexes homopolímeros, o ya sea en combinación de 2, 3 o cualquier número que se desee de monómeros para producir látexes de copolímeros. Los monómeros elegidos



para producir el látex final pueden ser los mismos monómeros utilizados para producir el polímero dispersado coloidalmente esponjado en agua, como se describe mas detenidamente en lo que sigue, o ser sólo parcialmente los mismos, o ser totalmente diferentes de los mismos, teniendo presentes las consideraciones acerca de los monómeros solubles en agua que se han descrito en lo que antecede. El procedimiento de este invento es tan fácil y flexible como los métodos usuales de la técnica anterior para preparar látexes sintéticos, ya sea de homopolímeros o ya sea de copolímeros. En general, para la selección de monómeros para producir látexes finales, ya sea de homopolímeros o ya sea de copolímeros, son de aplicación los mismos principios y consideraciones que son de aplicación para la producción de látexes por polimerización en emulsión usuales.

DISPERSION DE POLIMERO ESPONJADO EN AGUA

La dispersión coloidal de polímero esponjado en agua empleada en el invento se deriva de un polímero que tiene o bien esencialmente solo grupos aniónicos o bien esencialmente sólo grupos catiónicos, y que bajo las condiciones que simulan las usadas en los procedimientos de polimerización del invento, como se describen en lo que sigue, se esponja del 50 al 600% de su volumen original y contiene poca o ninguna cantidad de polímero soluble.

Puesto que tal dispersión coloidal de polímero esponjado en agua puede ser hecha sencilla y directamente a bajo coste a partir de un látex de un polí-



5 mero sintético que tenga esas características, se pre-
fieren en la práctica del invento y serán del tipo de
polímeros principalmente descritos y caracterizados en
la Memoria Descriptiva. En la condición de no esponjados,
tal como se fabrican, tales látexes de polímero se des-
cribirán como "esponjables o hinchables en agua" o sim-
plemente "esponjables o hinchables", mientras que des-
pués de haber sido esponjados se describirán como "espon-
10 jaños o hinchados en agua" o simplemente "esponjados
o hinchados".

Cuando se desee, pueden usarse en cambio
ya sea polímeros de origen natural o ya sean otros po-
límeros sintéticos que puedan ser formados en el medio
acuoso del invento en dispersiones coloidales equivalen-
15 tes a las obtenidas de los látexes de polímeros sintéti-
cos. Ejemplos de polímeros de origen natural que pueden
ser usados en ciertas condiciones de polimerización son
el agar-agar, algas Carrageen (musgo de Irlanda) tratadas
con bórax, algina o alginatos de formaldehído reticula-
20 dos. Ejemplos de otros polímeros sintéticos que pueden
usarse bajo condiciones adecuadas son los polímeros de
condensación, los polímeros de adición fabricados en ma-
sa, en solución o en suspensión, o polímeros fabricados
por polimerización iónica.

25 Pueden prepararse látexes esponjables en
agua adecuados para este invento por copolimerización en
emulsión en un medio acuoso de:

- 1.- Un compuesto orgánico o una mezcla de
compuestos orgánicos no saturados etilé-
licamente que se pueden polimerizar fá-
cilmente con radicales libres para for-
30 mar un polímero o un copolímero esencial



mente no reticulado juntamente con,

2.- Un compuesto orgánico o una mezcla de compuestos orgánicos no saturados etilénicamente que contienen grupos hidrófilos, o bien solamente aniónicos o bien solamente catiónicos que, análogamente, se polimerizan fácilmente con radicales libres, y,

3.- Un compuesto orgánico no saturado polietilénicamente que puede polimerizarse fácilmente con radicales libres para formar un polímero reticulado.

Normalmente, el componente principal del polímero de látex esponjable en agua es el compuesto orgánico o la mezcla de compuestos orgánicos no saturados etilénicamente que forman polímeros o copolímeros esencialmente no reticulados y que, por consiguiente, se denominan "monómero (o monómeros) principal (o principales)" en el resto de la Memoria Descriptiva. Ejemplos ilustrativos de monómeros que corresponden a esta descripción y que pueden ser usados son: compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, vinil tolueno, alfa-cloroestireno, alfa-metil estireno, y similares; ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico tales como el metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato y similares; ésteres dialcohólicos de ácidos dicarboxílicos no saturados etilénicamente tales como: dietil fumarato, dibutil maleato, dimetil itaconato y similares; nitrilos vinílicos tales como: acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y similares; ésteres vinílicos tales como: vinil acetato,



vinil octoato, vinil estearato y similares; éteres vinílicos tales como: etil vinil éter, butil vinil éter y similares, cetonas vinílicas tales como metil vinil cetona, metil isopropenil cetona y similares, y halogenuros vinílicos tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, y similares.

5

Considerados igualmente dentro de esta categoría de monómeros, están los compuestos no saturados dietilénicamente conjugados de 4 a 8 átomos de carbono tales como; los butadieno, isopreno, 2,3-dimetil butadieno, piperileno, 2-cloro butadieno, 2,3-dicloro butadieno, 2-bromo butadieno, 2-fluoro butadieno, 2,3-difluoro butadieno y similares, cuando la polimerización en emulsión es llevada a cabo bajo condiciones que hacen mínima su propensión a comportarse como monómeros difuncionales y a formar polímeros reticulados. Las condiciones de polimerización que hacen mínima la reticulación de monómeros de dienos conjugados son bien conocidas en la técnica y por consiguiente no es preciso analizarlas aquí detenidamente. Brevemente, algunas de tales condiciones que pueden ser usadas son, el uso de bajas temperaturas de polimerización, como por ejemplo de 0 a 20°C, que limitan la conversión de monómeros a polímero a un valor del orden del 50 al 70 % de conversión, y la utilización de modificadores de la polimerización, tales como los alcohol mercaptanos.

10

15

20

25

También pueden usarse compuestos orgánicos no saturados mono o poli etilénicamente, que no se polimerizan fácilmente con radicales libres, tales como:

30



etileno, propileno, isobutileno, 1,5-hexadieno, y similares, cuando están copolimerizados con los monómeros antes enumerados vinílicos y de dienos conjugados, de fácil polimerización.

5 La cantidad de ese monómero o mezcla de monómeros principal o principales empleada para fabricar el látex esponjable en agua depende de las cantidades de los otros dos tipos de monómeros que se requieren, y variarán usualmente entre aproximadamente 60 a 90 moles por ciento.

10 El monómero o la mezcla de monómeros usada se elegirán en general de modo que el polímero de látex esponjable en agua resultante sea compatible con la aplicación final que se prevé para el látex final producido por el procedimiento del invento. Así, si se desea producir un látex

15 final de un polímero flexible, los monómeros seleccionados serán aquellos que proporcionen un polímero de látex esponjable que sea igualmente flexible. Alternativamente, cuando se deseen látexes de tipos de polímeros duros y rígidos, los monómeros elegidos para producir el látex esponjable serán también de preferencia los que proporcionen

20 polímeros duros y rígidos. Como regla general, el monómero o mezcla de monómeros principal se selecciona de la misma clase de monómeros que se utilizan para producir el látex final. Por ejemplo, cuando se utilizan dienos conjugados para hacer un látex final de un polímero flexible, el látex esponjable se produce de un modo similar

25 con un monómero de dienos conjugados; cuando se usa cloruro de vinilo o metil metacrilato para producir un látex final de un polímero rígido, el látex esponjable sería producido normalmente de un modo similar con una parte

30



principal de cloruro de vinilo o de metil metacrilato.

El segundo tipo de monómero requerido en el polímero de látex esponjable en agua es un compuesto o mezcla de compuestos orgánicos no saturado etilénicamente que contiene o bien solamente grupos hidrófilos aniónicos o bien solamente grupos hidrófilos catiónicos y que se polimeriza fácilmente con radicales libres. Ejemplos ilustrativos de monómeros no saturados etilénicamente aniónicos que pueden usarse para producir un látex aniónico esponjable son: ácido acrílico, ácido metacrilico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 1-propeno-2-fosfónico, ácido finiletano-2-fosfónico, ácido estireno sulfónico, ácido metil alil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido etileno sulfónico. Ejemplos ilustrativos de monómeros no saturados etilénicamente catiónicos, que pueden ser empleados para producir un látex catiónico esponjable son: dietil-aminoetil metacrilato, metacrilato de ter-butilaminoetilo, y tipos similares de aminoacrilatos metacrilatos, tales como los descritos en las Patentes para los EE.UU. Número 2.138.031 y 2.138.763; para dimetil-amino estireno, vinil piridina, vinil quinolina, y aminas cuaternarias no saturadas etilénicamente, tales como la sal cloruro de beta-trimetilaminoetil metacrilato, la sal cloruro de beta-trimetilaminoetil metacrilamida, el bromuro de 1-metil-2-vinil piridinio y el metosulfato de 1-2-dimetil-5-vinil piridinio.

La cantidad de monómero hidrófilo ya sea catiónico o ya sea aniónico empleada en la preparación



5 del látex esponjable variará dependiendo de: la cantidad
de látex esponjable que haya de ser usada en el procedi-
miento de polimerización del invento, la característica
de esponjamiento del polímero de látex esponjable bajo las
condiciones finales de polimerización utilizadas como
se describe más detalladamente en lo que sigue, y el
número (n) de grupos hidrófilos iónicos presentes en el
monómero. En general, se requiere que haya presentes en
el polímero de látex esponjable al menos $0,5 \times 10^{-3}/n$
10 moles y no más de $3 \times 10^{-3}/n$ moles de monómero por gra-
mo de polímero de látex esponjable para que la polimeri-
zación final sea satisfactoria. Los límites preferidos
están entre $1 \times 10^{-3}/n$ moles y $2,5 \times 10^{-3}/n$ moles de
monómero, ya sea catiónico o ya sea aniónico, por gra-
15 mo de polímero de látex esponjable en agua para obtener
el margen preferido de esponjamiento bajo las condiciones
de polimerización generalmente utilizadas en el procedi-
miento del invento.

20 En lugar de usar monómeros que contienen
un grupo ya aniónico o ya catiónico, pueden usarse monó-
meros que, después de ser polimerizados, puedan ser
tratados químicamente o modificados para formar grupos
hidrófilos ya aniónicos o ya catiónicos y obtener una
dispersión ya sea esponjable en agua o ya sea esponjada
25 en agua. Así, por ejemplo, podrían obtenerse grupos
carboxilo polimerizando un monómero de acrilonitrilo
o éster de acrilato e hidrolizando luego el polímero
resultante. Podrían obtenerse grupos de ácido fosfórico
haciendo reaccionar ácidos fosfóricos con látices de
30 polímero conteniendo grupos 1,2-epoxi. Podría producir



5 se una dispersión de polímeros esponjados con grupos de
sal amónica cuaternaria haciendo reaccionar un látex con
un contenido de grupos 1,2-epoxi en su polímero con amina
terciarias y ácidos como se ha ilustrado en la Patente
10 para los EE.UU. Número 2.676.166. En general, sin embargo,
tales modificaciones químicas posteriores no representan
un método tan satisfactorio, eficaz o económico de situar
grupos hidrófilos ya aniónicos o ya catiónicos en polí-
meros de látex, como el de empezar por un monómero anióni-
co o catiónico y formar directamente el polímero con los
15 grupos hidrófilos iónicos contenidos en el mismo. Por
consiguiente, éste constituye el método preferido de
formar los látexes hidrófilos aniónicos o catiónicos es-
ponjables en agua utilizados de preferencia en el proce-
dimiento de este invento, y éste es el método que se des-
cribe y se ilustra principalmente en la Memoria Descripti-
va.

20 El tercer componente requerido del políme-
ro de látex esponjable en agua es un compuesto o mezcla
de compuestos orgánico no saturado polietilénicamente,
el cual puede ser polimerizado con radicales libres para
formar un polímero reticulado. Para mayor claridad, este
compuesto será denominado el "monómero de reticulación"
en la Memoria descriptiva. Dos de las clases principales
25 de monómeros de reticulación que pueden emplearse son:

- 1.- Compuestos orgánicos no saturados dieti-
lénicamente conjugados que tienen de 4 a
8 átomos de carbono, y,
- 2.- Compuestos orgánicos que tienen dos
30 grupos de vinilideno unidos a un radical



orgánico divalente, el cual activa a los grupos de vinilideno para hacerlos polimerizables con radicales libres.

5 Ejemplos ilustrativos de los monómeros no saturados dietilénicamente conjugados que pueden ser usados, son: butadieno, isopreno, 2,3-dimetil butadieno, 2-cloro butadieno, 2,3-diclorobutadieno, 2-fluorobutadieno, y similares. Como puede verse, esta clase de monómeros de reticulación difuncionales es idéntica a algunos de
10 los monómeros principales. El que esos monómeros no saturados dietilénicamente conjugados actúen en la preparación del látex de burbujas esponjable en agua como el monómero de reticulación, como el monómero principal, o simultáneamente con ambas capacidades, depende de la
15 presencia y cantidad de agente de transferencia de la cadena de polimerización y/o de utilización de condiciones de polimerización que inhiban su propensión a la reticulación. Se prefiere usar agentes de transferencia de la cadena de polimerización debido a que estos permiten
20 una más rápida polimerización y/o conversiones más altas, haciendo así mínimo el coste. Dado que los mercaptanos alifáticos tales como el dodecil mercaptano son agentes de transferencia de cadena bastante eficaces para dienos conjugados, son los que se emplean normalmente. En algunos
25 casos, dependiendo de las condiciones de la polimerización y de los comonómeros empleados con el monómero dieno, puede no ser necesario agente alguno de transferencia de cadena.

30 La segunda clase de monómeros de reticulación se ha ilustrado mediante compuestos tales como los:



5 etileno bisacrilamida, etileno bis-metacrilamida, diacri-
lato de etileno, el bis-acrilato de dietilenglicol, el
bis-acrilato de dipropilénglicol, el dimetacrilato de te-
tracrilato de tetrametileno, el metacrilato de vinilo, el
divinil , el benceno, el alil metacrilato, el éter dialí-
lico, el ftalato divinílico, y el adipato dialílico. Pues-
to que estos son mas económicos, se prefiere emplear monó-
meros de reticulación de bis-vinilideno de más bajos pesos
moleculares, tales como el divinil benceno, el vinil me-
10 tacrilato, la etilen bis-acrilamida, el diacrilato de
etileno y el bis-acrilato de dietilenglicol. Con esta cla-
se monómeros de reticulación, normalmente sólo son nece-
sarias pequeñas cantidades para lograr el grado de reticu-
lación requerido en el polímero de látex esponjable para
15 que este presente el grado deseado de esponjamiento en la
polimerización final. En general, dependiendo de sus gra-
dos de reactividad, es suficiente aproximadamente de 0,01
a un mol por ciento del total de monómeros cargados. En
los casos , sin embargo, en que se usen monómeros de bis-
20 vinilideno lentos, tales como los compuestos dialil sus-
tituidos, puede ser necesario cargar cantidades mayores,
tales como desde uno hasta cinco o incluso hasta diez mo-
les por ciento del total de monómeros cargados.

25 Cuando solamente se usa monómero o monó-
meros de reticulación de dienos conjugados, la cantidad
aproximadamente mínima que puede emplearse es de aproxi-
madamente diez moles por ciento del total de monómeros
cargados. Cuando se usan ambas clases de monómeros de reti-
culación para formar el polímero de látex esponjable, se
requerirán menores cantidades de cada uno pues cada uno
30 de ellos contribuirá a la reticulación.



El látex esponjable se produce por procedimientos usuales de polimerización en emulsión, usando iniciadores de radicales libres y agentes activos de superficie (o tensioactivos) adecuados, en cantidades suficientes para producir un látex estable.

5

Como es sabido, la elección del agente activo de superficie depende de si el látex esponjable es aniónico o catiónico. Para producir un látex aniónico se emplea o bien un agente activo de superficie aniónico o bien un agente activo de superficie no iónico, o mezclas de los mismos. Para producir un látex catiónico es necesario emplear o bien un agente activo de superficie catiónico o bien un agente activo de superficie no iónico, o mezclas de los mismos. La cantidad de agente activo de superficie requerido depende, como es sabido, de una serie de variables, tales como la naturaleza y la eficacia del agente activo de superficie, el tipo de monómeros que están siendo polimerizados, las condiciones de polimerización y el tamaño de partículas de látex deseado. Para producir látexes finales que contienen una cantidad mínima de ingredientes hidrófilos y que, por consiguiente, presentan máxima resistencia al agua, solamente deberá usarse la cantidad de agente activo de superficie requerida para producir un látex esponjable estable.

10

15

20

25

Analogamente, la elección del iniciador de radical libre para la preparación del látex esponjable es la usual. Entre los iniciadores de polimerización típicos que pueden usarse se incluyen los persulfatos, perboratos y percarbonatos, el peróxido de hidrógeno, los

30

29-3-68



peróxidos orgánicos y compuestos de azonitrilo, tales como los descritos en la Patente para los EE.UU. número 2.471.959. Cuando se desean bajas temperaturas de polimerización los catalizadores del tipo de peróxido pueden ser activados con agentes reductores para proporcionar tipos de sistema de iniciador de reducción-oxidación. Cuando se desea un máximo de insensibilidad al agua en la composición de látex final, deberán usarse iniciadores que sean fugaces o hidrófobos.

10 Puesto que el látex esponjable es a continuación diluído en agua, su contenido total en sólidos no es crítico, aunque para la máxima economía es deseable tener un contenido en polímeros sólidos tan alto como sea posible.

15 Para producir el látex esponjable, se cargan los monómeros de acuerdo con los procedimientos de la práctica corriente. Así, todos o algunos de los monómeros pueden ser cargados en su totalidad o en parte al principio de la polimerización, y , cualquier resto puede ser cargado ya individualmente o ya en combinación, por incrementos o continuamente, durante la polimerización. Como es sabido, el método de carga de monómeros suele venir impuesto por las relaciones de reactividad relativa y/o por la solubilidad en agua de los diversos monómeros que están siendo copolimerizados. Así, cuando un monómero o una mezcla de monómeros se polimeriza a una velocidad mucho mayor que la de los otros monómeros que constituyen el polímero de látex esponjable, o bien es muy soluble en agua, sería necesario cargar tal monómero o mezcla de monómeros a una concentración inferior al principio, y



añadir el resto durante la polimerización, para asegurar una composición uniforme en el polímero de látex esponjable en agua. Por ejemplo, en la preparación de un polímero de látex esponjable consistente en butadieno, estireno y ácido metacrílico, se obtiene un polímero más homogéneo que tiene características de esponjamiento uniforme cuando se añade el ácido metacrílico en dos o más incrementos durante la polimerización. Otro método que favorece la homogeneidad de las composiciones de polímeros consiste en usar un comonomero cuya relación de reactividad con los monómeros de polimerización más rápida o más lenta, origina una distribución más uniforme de los monómeros en el polímero final. Así, en el ejemplo anterior de terpolímero de butadieno, estireno y ácido metacrílico, el ácido metacrílico se distribuye más uniformemente cuando se emplea un cuarto monómero, tal como acrilonitrilo, en la relación de aproximadamente 5 a 15 partes por 100 partes del total de monómero cargado. Otro ejemplo de un monómero compatibilizador es el uso de ácido metacrílico en la preparación de látexes de polímeros esponjables de butadieno, estireno y ácido fumárico, para vencer la tendencia del ácido fumárico a copolimerizarse lentamente.

Aunque el látex esponjable empleado en el procedimiento de este invento se utiliza en una condición de esponjado en agua, la viscosidad y el contenido total de sólidos del látex final vienen influenciados por su tamaño de partículas medio original, no esponjado. Para obtener el máximo tamaño medio de partículas en el látex final, juntamente con la consiguiente viscosidad mínima o alto contenido total en sólidos, es necesario emplear un



"látex de siembra" esponjable en agua que tenga un tamaño medio de partículas de aproximadamente 1500 a 2000U.A. o mayor en el estado no esponjado. Utilizando ese látex pueden obtenerse látexes finales que tienen: un tamaño medio de partículas de aproximadamente 4000 U.A. o mayor, un contenido total de sólidos que alcanza hasta el 60 ó el 65%, y viscosidades aceptables. Cuando no se requiere un contenido total en sólidos alto o viscosidades mínimas, es posible usar látexes esponjables de un tamaño medio de partículas más pequeño, y obtener látexes finales que tienen aproximadamente del 45 al 55% de total de sólidos y viscosidades aceptables.

Para la máxima economía, es deseable llevar a término la polimerización del látex esponjable. Cuando está incompleta, por ejemplo del 80 al 95%, pero con el monómero hidrófilo iónico polimerizado esencialmente todo, el látex esponjable resultante puede ser usado si los monómeros residuales no han de afectar perjudicialmente al látex final. Cuando si lo van a afectar, deberán eliminarse primero los monómeros residuales. En general, no es deseable utilizar una látex esponjable que contenga cualesquiera cantidades apreciables de monómero iónico residual, debido a que pueden afectar perjudicialmente a la distribución de partículas por tamaños en el látex final.

Aunque un polímero de látex esponjable que aumenta en volumen del 50 al 600% constituye los límites mínimo y máximo de esponjamiento adecuado para el procedimiento del invento, se prefiere normalmente utilizar un látex esponjable en el cual el polímero aumenta solamente del 100 al 500% aproximadamente en volumen, bajo



condiciones que simulan el procedimiento del invento. Cuando el polímero de látex esponjable se esponja sensiblemente menos que el 100%, el látex final, aunque está notablemente libre de formación de coagulos o prefloculación*, presenta viscosidades demasiado elevadas para muchas aplicaciones. Recíprocamente, cuando el polímero de látex esponjable se esponja más del 500%, aunque el látex final presenta una viscosidad mínima, presenta excesiva prefloculación que se manifiesta en forma de una estructura granular que lo hace inadecuado para ciertas aplicaciones.

Además de estas limitaciones en la esponjabilidad, es necesario para la producción de látexes finales satisfactorios, que el polímero de látex esponjable contenga poco o nada de polímero soluble bajo las condiciones de polimerización empleadas en el procedimiento del invento. En general, la fracción de polímero soluble no deberá exceder del 2%, y preferiblemente deberá ser del 1% o menor, del polímero de látex. Una elevada fracción de polímero soluble (por ejemplo, de más del 2%)

*prefoculación o formación de coagulos - sólidos dispersos finos de gran tamaño de partículas. Se mide normalmente como la cantidad de sólidos no filtrables del látex. Hace que un látex sea de aspecto granular y presente malas características de filtrado a través de una tela de algodón tejida apretadamente en cuadro.



5 lleva normalmente asociada dispersiones de polímero muy esponjadas (por ejemplo, que están esponjadas más del 500-600%) y al igual que estas tienden a producir látexes finales que presentan excesiva prefloculación y que por consiguiente no pueden ser fácilmente filtrados y/o tratados posteriormente.

10 La característica de esponjamiento y la fracción de polímeros soluble en el polímero de látex esponjable bajo condiciones que simulan a las usadas en el procedimiento del invento, y por consiguiente su conveniencia en el procedimiento del invento, pueden ser determinadas sumergiendo una película delgada, (de aproximadamente 0,025 a 0,125 mm. de grueso) de los sólidos del látex esponjable en una solución acuosa del agente activo de superficie bihidrófilo y o bien ácido o bien base, a 15 las concentraciones, al pH y a la temperatura utilizados en la polimerización del látex final. Cuando la película alcanza un estado de equilibrio, se determinan el aumento de volúmen y la fracción de polímero soluble.

20 El aumento de volúmen puede ser determinado por cualquiera de una serie de métodos, como resultará evidente para los expertos en la técnica. Dos métodos que se han usado con resultados satisfactorios consisten en medir o bien el cambio dimensional o bien el aumento de peso de la muestra de ensayo de película de sólidos 25 de látex (tal como un rectángulo de 25,4 x 50,8 mm.) y calcular el aumento de volúmen por las fórmulas siguientes:



La fracción de polímeros solubles puede ser determinada ya sea a partir del peso corregido de la película esponjada después de desecar, o ya sea a partir del peso corregido del extracto presente en la solución de esponjamiento, usando las fórmulas siguientes:

5

% de polímeros soluble (basado en el peso de película esponjada después de secar)

10

$$= \frac{W_i - (W_d + W_n)}{W_i - W_n} \times 100$$

% de polímero soluble (basado en el peso de extracto)

15

$$= \frac{W_e - (W_n + W_a)}{W_i - W_n} \times 100$$

donde:

20

W_i = peso de la muestra de película inicialmente

W_d = peso de la muestra de película después de inmersión y secado

W_n = peso de ingredientes no volátiles solubles en agua presentes en el polímero de látex esponjable (agentes activos de superficies, electrolitos, etc.)

25

W_e = peso de extracto

W_a = peso de ácido o base no volátil y agente activo de superficie

30

bihidrófilo usado en la solución de esponjamiento.



Generalmente, la inmersión de la película de sólidos de látex durante un período de aproximadamente 16 a 24 horas es suficiente para asegurar un grado de equilibrio del esponjamiento y la solubilidad del polímero. Para garantizar la determinación de valores confiables del esponjamiento y de la solubilidad, la película de sólidos de látex a ser sumergida deberá estar sustancialmente seca (es decir deberá contener menos del 1% de agua) y deberá ser continua. Cuando los sólidos de látex esponjables no coalescen para dar películas continuas, puede ser necesario incluir un plastificante fugaz para ayudar a la coalescencia, el cual, por supuesto, deberá ser esencialmente eliminado de la película de ensayo antes de ensayar.

Aunque sólo se emplea usualmente un polímero de "látex de siembra" esponjable en el procedimiento del invento, pueden usarse dos o incluso más polímeros esponjables diferentes, cada uno de ellos de la naturaleza descrita en lo que antecede, si se requiere, para producir látexes finales que tengan propiedades especiales.

AGENTE ACTIVO DE SUPERFICIE BIHIDROFILO

El agente activo de superficie bihidrófilo empleado en el procedimiento del invento contiene al menos dos tipos diferentes de grupos hidrófilos, uno de los cuales, bajo las condiciones de polimerización, puede reaccionar iónicamente o asociarse con los grupos hidrófilos iónicos presentes en el polímero de látex esponjado en agua. Así, dependiendo de si el polímero de látex esponjable contiene grupos aniónicos o contiene grupos catiónicos, el agente activo de superficie bihidrófilo



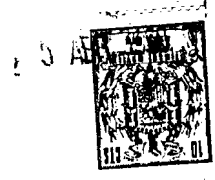
debe tener un grupo hidrófilo iónico de carga opuesta. Por ejemplo, un agente activo de superficie bihidrófilo usado con un polímero de látex esponjable en agua aniónico, debe tener un grupo hidrófilo catiónico. Recíprocamente, cuando el polímero de látex esponjable en agua es catiónico, el agente activo de superficie bihidrófilo debe poseer un grupo hidrófilo aniónico. El segundo grupo hidrófilo o bien es un grupo hidrófilo iónico de carga opuesta a la necesaria para reaccionar con el grupo hidrófilo iónico del polímero de látex esponjable (dicho con otras palabras, de la misma carga iónica que el grupo hidrófilo iónico presente en el polímero de látex esponjable), o bien es un grupo hidrófilo no iónico.

Se ha observado generalmente que un agente activo de superficie bihidrófilo que actúe satisfactoriamente en el procedimiento de polimerización del invento tiene usualmente una o más de las siguientes características generales:

1. Su parte hidrófoba tiene un total de al menos 8 átomos de carbono los cuales están sustituidos con solamente átomos de hidrógeno y/o de halógeno.

2.- Tiene un valor de HLB (balance de hidrófilo-lipófilo) de 2,7 ó mayor.

3.- En el caso de agentes activos de superficie bihidrófilos, que contienen un grupo hidrófilo no iónico, los derivados de la condensación del óxido de etileno tienen un promedio de al menos 5 grupos de óxido de etileno condensados, mientras los que dependen de sustituyentes OH tienen 3 ó más grupos OH en el segmento hidrófilo.



4.- Es dispersable a la concentración empleada en un medio acuoso que simula el ambiente de polimerización final.

5 Se considera necesario que la parte hidrófoba del agente activo de superficie bihidrófilo contenga al menos 8 átomos de carbono cuyas valencias, a parte de las unidas a los grupos hidrófilos, estén sustituidas con solamente átomos de hidrógeno y/o de halógeno (Fl, Cl o Br) de modo que o bien pueda solvatar a los monómeros de látex final, o bien pueda ser solvatado por ellos. Los átomos de carbono así unidos a hidrógeno y/o halógeno están enlazados entre sí usualmente en un segmento sencillo (siendo la excepción los agentes activos de superficie catiónicos que tienen dos o más segmentos unidos a N) sin que haya heteroátomos intermedios tales como de O o de S. Los segmentos pueden ser radicales alcohilo, cicloalcohilo o arilo, o cualquier combinación de esos radicales, y pueden estar saturados o no saturados.

20 La observación de que el agente activo de superficie bihidrófilo posee un valor HLB de al menos 2,7 se considera que es un mínimo para los agentes activos de superficie que pueden ser utilizados con resultados satisfactorios en la práctica de este invento. HLB es una abreviatura de la expresión "Hydrophile-lipophile balance" ("balance de hidrófilo-lipófilo") y es un valor arbitrario, determinado ya sea por cálculo o ya sea empíricamente. El cálculo de HLB está basado en la estructura del agente activo de superficie que no está asociado con los grupos hidrófilos del polímero de látex

29 ABR



Esponjado en agua, y disponible por tanto para actuar como agente activo de superficie en el procedimiento de polimerización en emulsión. Este cálculo se hace sumando los números de grupo para cada componente estructural del agente activo de superficie por el método descrito en las páginas 430 y 431 de la publicación "Gas/Liquid and Liquid Interfaces, Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity" ("Caras de contacto de gas/líquido y de líquidos, Memorias del Segundo Congreso Internacional de Actividad de Superficie"), publicado por la Butterworth's Scientific Publications, 1957. De acuerdo con el creador de este concepto, J.T. Davies, el valor HLB es igual a 7 más la suma de los números de grupos hidrófilos menos la suma de los números de grupos asignados a cada átomo de carbono unido a hidrógeno. Tal como se utiliza en este contexto, el valor de los números de grupo que se usan para calcular los números de HLB de agentes activos de superficie adecuados para la práctica de este invento son:

	<u>Grupos Hidrófilos</u>	<u>Número de Grupo</u>
	-SO ₄ - Na ⁺	38,7
	-COO - K ⁺	21 ,1
	-COO - Na ⁺	19,1
	-N(amina terciaria)	9,4
25	-COOH	2,1
	-OH	1,9
	-O-	1,3
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C - O -} \end{array}$	2,4
30	-CH ₂ - CH ₂ - O -	0,33



Grupos Lipófilos

=CH-	0,475
=CH ₂	0,475
-CH ₃	0,475

5

Se ha observado que puede aplicarse el mismo valor de número de grupos de 0,475 a grupos de carbono lipófilo parcial o totalmente unidos a átomos de halógeno (Br, Cl o F) en lugar de a hidrógeno, y por consiguiente puede usarse ese valor en los cálculos del HLB.

10

15

Para hacer este cálculo, el grupo hidrófilo iónico puede asociarse con el grupo hidrófilo del polímero de látex esponjado se excluye en el cálculo, pues se considera que no puede disponerse de ese grupo para determinar el carácter tensioactivo del agente activo de superficie y su conveniencia para el procedimiento del invento. Así, con agentes activos de superficie bihidrófilos iónicos/no iónicos, solamente se considera el grupo hidrófilo no iónico en el cálculo del valor de HLB, mientras que con agentes activos de superficie anfóteros, solamente se usa en el cálculo el grupo iónico que tiene la misma carga que el grupo iónico hidrófilo del polímero de látex esponjado.

20

25

Un segundo método para determinar el valor HLB de los agentes activos de superficie bihidrófilos de posible empleo cuando las estructuras químicas son desconocidas y no puede por tanto obtenerse un valor calculado, está basado en una modificación del método desarrollado por N. C. Griffin y comunicado en

30



la publicación J. Soc. Cosmetic Chemists 1, 311 (1949) y
5, 249 (1954). Sus métodos están modificados hasta el
punto de que las condiciones experimentales de tempera-
tura y de pH están ajustadas para duplicar las empleadas
en la polimerización final.

5

La observación de que los agentes activos de
superficie bihidrófilos iónicos/no iónicos derivados de la
condensación de óxido de etileno contienen un promedio de
al menos 5 moles de óxido de etileno condensadas con cada
mol de agente activo de superficie, está basada en el des-
cubrimiento de que cuando hay menos presentes, no operan
satisfactoriamente en el procedimiento del invento, debido
al parecer a insuficiente carácter hidrófilo para poseer
propiedades tensioactivas. De un modo similar, se observa
una situación análoga con los grupos no iónicos derivados
de los compuestos polihidroxílicos. Solamente los agentes
activos de superficie iónicos/ no iónicos bihidrófilos de
este tipo que tienen tres o más grupos OH unidos al segmen-
to hidrófilo son eficaces en el procedimiento del invento.
Ejemplos ilustrativos de segmentos adecuados polihidroxi-
licos serían los derivados del pentaeritritol y de los anhidro-
sorbitoles.

10

15

20

La observación de que los agentes activos de
superficie bihidrófilos adecuados sean generalmente dis-
persables en un medio acuoso que simula al utilizado en
la polimerización final está basado en el uso de condicio-
nes de temperaturas y de pH en presencia de todos los
ingredientes de la receta excepto los monómeros y el lá-
tex esponjable. En tales condiciones, los agentes acti-
vos de superficie adecuados forman al menos dispersiones
deficientes en las concentraciones usadas en la receta

25

30



de polimerización final.

Son ejemplos ilustrativos de grupos ani-
nicos presentes en agentes activos de superficie anfóteros
y aniónicos/no iónicos empleados en la práctica de este
5 invento los grupos: carboxilo (-COOH), sulfato (-OSO₃H),
sulfónico (-SO₃H), fosfórico



o fosfónico



Son ejemplos ilustrativos de grupos catióni-
cos presentes en agentes activos de superficie anfóteros
y catiónicos/no iónicos usados en el procedimiento del
20 invento los grupos amina (ya sea primaria, secundaria o
terciaria) o los grupos de amonio cuaternario que pueden
tener como sustituyentes (que no sean los átomos de hi-
drogeno presentes en las aminas primarias y secundarias)
cualquier radical no ácido de caracter alifático, cicloali-
25 fático o aromático que esté sustituido o no sustituido,
saturado o no saturado y que contenga enlaces o bien de
C-a-C, o bien de C-a-heteroátomo (O, S,N), teniendo en
cuenta el requisito de que haya presentes una o más par-
tes hidrófobas que tengan al menos 8 átomos de carbono
30 unidos a átomos de H,Cl, Br, o F.



En los agentes activos de superficie anfóteros o en los iónicos/ no iónicos deberá haber presente solamente un grupo iónico de una carga opuesta a la del grupo iónico que hay en el polímero de látex espon-
5 jable con el cual se usa en el procedimiento de polimerización del invento. Por ejemplo, los agentes activos de superficie bihidrófilos que tengan solamente un grupo cationi-
10 co deberán usarse con látexes aniónicos, mientras que los agentes activos de superficie bihidrófilos que tengan solamente un grupo aniónico deberán usarse con látexes ca-
15 tiónicos.

En el procedimiento de polimerización de este invento, el grupo hidrófilo iónico asociado con el grupo iónico del polímero de látex esponjado en agua se cree que está presente principalmente en una configura-
15 ción iónica asociada. Con los agentes activos de superficie anfóteros se cree que el otro grupo hidrófilo iónico está presente en un estado no asociado ionizado bajo las condiciones de polimerización del invento.

En contraposición con el requisito de solamente un grupo iónico asociado único, puede haber más de uno de los grupos hidrófilos no asociados, ya sea iónicos, ya sea no iónicos o ya sea de una y otra clase, en agentes activos de superficie bihidrófilos adecuados
20 para el invento. En la práctica, sin embargo, tales tipos no son corrientes ni pueden sintetizarse económicamente, por lo que los agentes activos de superficie bihidrófilos
25 usados normalmente tienen solo dos grupos hidrófilos.

Son típicos de los agentes activos de superficie anfóteros que pueden usarse en el procedimien-
30



to de este invento los compuestos que tienen las fórmulas:

5 (1) $R_1 - \overset{R_2}{\underset{|}{N}} - R_3 - x$, donde; x es un grupo - COOH, - SO₃H, ó - OSO₃H; R₁ es un grupo orgánico que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, hidrógeno y/o halógeno- sustituidos; R₂ es hidrógeno o un grupo orgánico que tiene 1-18 átomos de carbono sustituidos por hidrógeno y/o halógeno y R₃ es un grupo hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono.

10 (2) $R_2 - \overset{R_1}{\underset{R_3}{\underset{|}{N}}} - R_4 - x$ donde; x es un grupo - COOH, -SO₃H, ó -OSO₃H; R es un grupo orgánico de 8 a 18 átomos de carbono que tienen sustitución de hidrógeno - y/o halógeno; y R₂, R₃ y R₄ son grupos orgánicos que tienen cada uno de uno a 30 átomos de carbono estando el total de átomos de carbono de los cuatro grupos limitado al número que da todavía un agente activo de superficie que tiene dispersibilidad en agua en el procedimiento de polimerización del invento.

20 Ejemplos de estos y otros agentes activos de superficie anfóteros adecuados son: N-dodecilglicina, N-Hexadecil-beta- alanina, ácido N-coco amino butírico; N, N-dimetil-N-decil glicina; 2-octadecil imidazolina glicina, B-(N, N-dimetil-N-nonil) amonio etil fosfonato, N, 25 N-dibencil-N-metil taurina, y 2-(N-dodecil-bencil-N, N-dimetil amonio) - etil sulfato.

30 Son ejemplos ilustrativos de agentes activos de superficie bihidrófilos catiónicos/no iónicos que pueden ser usados los compuestos:



1. Los productos de condensación de un mol de una amina - grasa que tiene de 12 a 18 átomos de carbono con 5 o más moles de óxido de etileno.

5 2. Los productos de condensación de un mol de una amina de resina con 5 o más moles de óxido de etileno.

10 3. Las sales amónicas cuaternarias obtenidas por la reacción de un monocloruro hidrocarbonado con las aminas grasas de polietenoxi o la amina de resina descritas en 1 y 2.

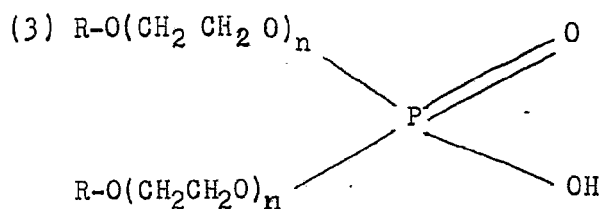
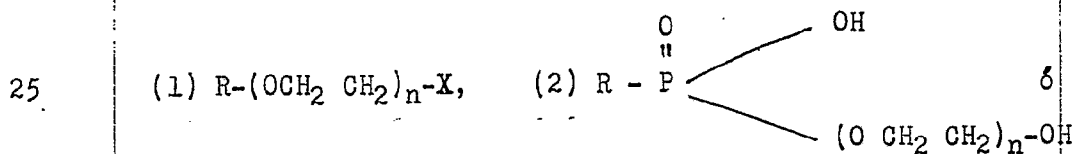
Son ejemplos de estos y otros agentes activos de superficie adecuados catiónicos/no iónicos:

15 1. El producto de reacción de 5 moles de óxido de etileno con un mol de decilamina.

2. El producto de reacción de 10 moles de óxido de etileno con un mol de dodecilamina, o

3. El producto de reacción de cloruro de metilo con N-propil-tridecil-amina condensado con 15 moles de óxido de etileno por mol de la amina.

20 Son ejemplos ilustrativos de agentes activos de superficie bihidrófilos del tipo aniónico/no iónico, que pueden ser usados, los compuestos que tienen la fórmula general





donde R es un grupo alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo o alcoholilo orgánico que tiene al menos 8 átomos de carbono, x es un grupo -SO₃H ó -OSO₃H, y n es un número igual a 5 ó mayor. Son ejemplos específicos de agentes activos de superficie adecuados de esta descripción el lauril polieteno-
5 xi éter sulfato (que tiene un promedio de 6 grupos de óxidos de etileno condensados por molécula), el octil fenil polieteno-
10 xi éter sulfonato (que tiene un promedio de 10 grupos de óxido de etileno condensados por molécula), el polieteno-
xi semiéster de ácido octadecanofosfónico (que tiene un promedio de 6 grupos de óxido de etileno condensados por molécula).

Aunque solamente se usa normalmente un agente activo de superficie bihidrófilo en el procedimiento del invento, pueden emplearse dos o más agentes
15 activos de superficie bihidrófilos, si se desea, en tanto que cada uno de ellos sea elegido de acuerdo con los principios descritos en lo que antecede.

DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION

20 El procedimiento de polimerización en emulsión de este invento es en general usual por lo que se refiere a los parámetros usuales en el procedimiento, tales como iniciadores de polimerización, modificadores, interruptores, temperaturas, presiones, agitación, ambientes de polimerización, métodos de cargar monómeros y
25 otros ingredientes de receta, etc. Por consiguiente, en la puesta en práctica del procedimiento del invento, son de aplicación normalmente las mismas consideraciones que las corrientemente aplicadas por los expertos en la técnica en la realización de los procedimientos de polimerización
30



en emulsión usuales.

Así, en el procedimiento del invento se utilizan normalmente iniciadores de polimerización usuales, tales como persulfatos, perboratos, percarbonatos, peróxido de hidrógeno, peróxido orgánicos, y compuestos azoicos y diazoicos. Cuando es deseable conducir la polimerización a temperaturas bajas o moderadas, pueden usarse los bien conocidos sistemas de iniciación de reducción oxidación, en los cuales se emplean compuestos de oxidación y reducción para formar radicales libres a temperaturas bajas o moderadas. Para obtener máxima resistencia al agua en los polímeros de látex final, deberán usarse iniciadores de polimerización que den productos de "desasociación" que sean fugaces o que tengan poca o ninguna solubilidad en agua, tales como peróxidos orgánicos, peróxido de hidrógeno, o los iniciadores del tipo azoico.

De un modo similar y especialmente en la polimerización de monómeros de dienos conjugados, pueden emplearse modificadores de la polimerización para evitar una reticulación excesiva y/o limitar el peso molecular del polímero de látex resultante. Análogamente, puede ser deseable incluir agentes interruptores tales como el dimetilditiocarbamato sódico en relaciones de conversión determinadas para preparar polímeros de látex final que tienen un grado particular de polimerización y ausencia de reticulación.

Asímismo, la temperatura, la presión y el método de agitación no son factores críticos, y siguen en general las prácticas de las polimerizaciones en emulsión usuales.



El método de cargar monómeros es igualmente usual. Así, puede usarse cualquiera de las muchas formas puestas en práctica en la técnica, tal como cargar todos los monómeros al principio, intermitentemente o continuamente durante el curso de la polimerización, dependiendo de factores tales como del tipo de polímero deseado en el látex final, tal como de copolímeros al azar, injertados o en bloques, de las relaciones de reactividad de los monómeros, y de las características de distribución de los monómeros entre las fases de monómero-polímero y las acuosas. Generalmente, como en las polimerizaciones en emulsión usuales, es deseable llegar a una conversión de monómero a polímero tan alta como sea posible en la producción de látexes por el procedimiento de polimerización de este invento. En ciertos casos, tal como cuando se usan monómeros de dienos conjugados, la polimerización puede hacerse terminar antes cuando se desean polímeros de peso molecular limitado, poco ramificados o no reticulados. Cuando la conversión es casi completa, los monómeros no polimerizados o bien pueden ser eliminados o bien puede permitirse que permanezcan, dependiendo de su efecto sobre el látex final y del uso a que se prevea que vayan a destinarse. Por supuesto, cuando hay presente una cantidad apreciable de monómero residual, es necesario eliminarlo. En general, el grado de conversión y la necesidad de eliminar monómeros residuales se corresponden con la práctica usada en los procedimientos de polimerización en emulsión usuales.

Aunque el procedimiento del invento se lleva a cabo normalmente sólo en un medio acuoso, cuando



se usan temperaturas muy bajas puede haber presentes disolventes miscibles en agua, tales como el metanol, en pequeñas cantidades, para rebajar el punto de congelación. Cuando se desean látexes de alto contenido total en sólidos (del 50 al 65 por ciento de no volátiles) soia-
5 mente se usa agua suficiente para producir látexes estables de ese contenido en sólidos y de niveles de viscosidad aceptables. Cuando no se requiere un alto contenido en sólidos, se usará generalmente agua suficiente en la
10 polimerización para obtener látexes finales que tengan de un 35 a un 50 por ciento de contenido de no volátiles.

El procedimiento del invento difiere principalmente de los procedimientos de polimerización en emulsión usuales en su utilización del sistema de agente activo de superficie único, que consiste esencialmente
15 en los polímeros de látex esponjables en agua y en los agentes activos de superficie bihidrófilos antes descritos.

La cantidad del polímero de látex esponjable requerida en el procedimiento del invento depende principalmente de dos factores: la concentración de los grupos iónicos hidrófilos en el polímero, y el grado de esponjamiento del polímero bajo las condiciones de polimerización utilizadas. La cantidad mínima del
20 polímero de látex esponjable que se ha comprobado que es satisfactoria proporciona, por cada 100 gramos del monómero cargado para producir el látex final, al menos
25 4×10^{-3} moles del grupo iónico hidrófilo en el sistema de polimerización. Se ha observado generalmente que esa
30



concentración mínima es más satisfactoria cuando se emplea en sistema de polimerización en los cuales el polímero de látex esponjable presenta un alto grado de esponjamiento, tal como de aproximadamente el 500 al 600%. Al nivel preferido de esponjamiento de aproximadamente el 100% al 500% , se obtienen los mejores resultados con una concentración de polímeros de látex esponjable que proporcione aproximadamente de 6 a 30×10^{-3} moles del grupo iónico hidrófilo. La concentración máxima que se considera práctica desde el punto de vista tanto del coste como de las propiedades que comunica al látex final, proporciona aproximadamente 50×10^{-3} moles de grupo iónico hidrófilo, y se usa generalmente en sistema de polimerización en los cuales el polímero de látex esponjable se esponja solamente desde aproximadamente el 50 al 100%.

Dependiendo de los moles de grupo iónico hidrófilo presentes en el polímero de látex esponjable, sería necesario usar, por cada 100 gramos de los monómeros cargados en el procedimiento del invento, las cantidades en peso de polímero de látex esponjable que se dan en la Tabla I.

TABLA I

Moles de grupo iónico hidrófilo requeridos	Moles de grupo iónico presentes en cada gramo de polímero de látex esponjable	Peso (en gramos) de polímero de látex esponjable requerido
	Mínimo $0,5 \times 10^{-3}$	8
Mínimo 4×10^{-3}	Margen preferido 1 a $2,5 \times 10^{-3}$	4 a 1,6
	Máximo 3×10^{-3}	1,3
Margen preferido 6 a 30×10^{-3}	Mínimo $0,5 \times 10^{-3}$	12 a 60
	Margen preferido 1 a $2,5 \times 10^{-3}$	A concentración de 1×10^{-3} de 6 a 30.
	Máximo 3×10^{-3}	A concentración de $2,5 \times 10^{-3}$ de 2,4 a 12
		2 a 10



TABLA I (cont.)

Moles de grupo iónico hidrófilo requeridos	Moles de grupo iónico pre-sentes en cada gramo de látex esponjable	Peso (en gramos) de polímero de látex esponjable requerido
Máximo 50×10^{-3}	Mínimo $0,5 \times 10^{-3}$	100
	Margen preferido de 1 a $2,5 \times 10^{-3}$	50 a 20
	Máximo 3×10^{-3}	16,6





Además de elegir la cantidad de polímero de látex esponjable en agua basada en sus características de esponjamiento y concentración de grupos iónicos, es generalmente deseable, por razones de tipo económico y práctico, que la cantidad no sea inferior a aproximadamente 2 partes, ni superior a aproximadamente 30 partes, y preferiblemente deberá ser de aproximadamente 4 a 20 partes del polímero de látex esponjable por cada 100 partes de los monómeros de látex final cargados en el procedimiento de polimerización del invento. Como puede verse de la tabla, cuando se usan concentraciones muy bajas o muy altas de grupos iónicos, que son provistos con polímeros de látex esponjables que tienen concentraciones muy altas o muy bajas de grupos iónicos respectivamente, la cantidad de polímero de látex esponjable requerida quedará fuera de esos límites mínimo y máximo más prácticos y deseables. Aunque tales cantidades pequeñas y grandes de polímero de látex esponjable actúan en el procedimiento del invento, no se prefieren y en general lo mejor es evitarlas. Normalmente, el polímero de látex esponjable deberá ser sintetizado con una concentración de grupos iónicos de modo que el margen de grupos iónicos preferido para producir el látex final puede ser provisto mediante desde aproximadamente 4 hasta 20 partes del polímero de látex esponjable. Cuando se usan menos de dos partes, el látex final empieza a mostrar signos de inestabilidad, tales como prefloculación, mientras que cuando se emplean mas de 30 partes, es difícil obtener un látex final de tamaño de partículas grande, y las consecuencias económicas son desfavorables.



El segundo componente principal del sistema de agente activo de superficie o tensioactivo empleado en el procedimiento de polimerización del invento es el agente tensioactivo bihidrófilo antes descrito.

5 Se ha descubierto que incluso pequeñas cantidades de tales agentes tensioactivos bihidrófilos actúan hasta un grado limitado en el procedimiento del invento. Como

10 mínimo práctico, sin embargo, se requiere emplear al menos 0,2 gramos de agente tensioactivo bihidrófilo por cada 100 gramos de monómero final cargado. En general, no obstante, se prefiere emplear cantidades incluso ma-

15 yores que ésta, tales como de alrededor de 0,4 a 1,5 gramos por cada 100 gramos de monómero final cargado, para alcanzar la velocidad máxima de polimerización y la coagulación mínima del látex. La cantidad máxima de agente tensioactivo bihidrófilo viene impuesta por la consideración

20 de que, bajo las condiciones de polimerización elegidas, no deberá estar presente en una cantidad que sea suficiente para formar cantidades apreciables de micelas no asociadas con el polímero de látex esponjado en agua. Ese

25 máximo puede ser determinado valorando el látex esponjado en agua. con el agente o los agentes tensioactivos bihidrófilos bajo las condiciones de polimerización que han de utilizarse, y midiendo después que el sistema se ha equilibrado la cantidad de agente tensioactivo no

30 asociado mediante ensayos tales como el de tensión superficial o el de conductancia eléctrica. Puesto que en la fase acuosa deberá haber poco o nada de agente tensioactivo bihidrófilo no asociado, la tensión superficial deberá ser superior al mínimo observado cuando el agente



activo de superficie bihidrófilo está presente en exceso. Como regla práctica, se prefiere que la cantidad máxima de agente tensioactivo bihidrófilo que puede ser usada es aquella cantidad que no disminuirá la tensión superficial del medio de polimerización por debajo de aproximadamente 40 a 45 dinas/cm bajo las condiciones de polimerización utilizadas. No es posible definir de un modo absoluto este máximo, pues depende de una serie de factores relacionados entre sí, tales como el carácter de esponjamiento del polímero de látex esponjable, de la concentración de grupos hidrófilos en el látex esponjable, del pH del sistema de polimerización, y del carácter del agente tensioactivo bihidrófilo según viene determinado por su estructura, por su peso molecular y por el tipo de grupo iónico hidrófilo presente. En general, sin embargo, se ha observado que la cantidad máxima de agente tensioactivo bihidrófilo que puede usarse variará desde aproximadamente 0,3 hasta 0,5 moles por mol del grupo iónico hidrófilo presente en el polímero de látex esponjable.

Un tercer requisito principal del procedimiento del invento es que el medio de polimerización acuoso tenga un margen de pH particular. En la polimerización empleando un polímero de látex aniónico esponjable y un agente tensioactivo bihidrófilo que contenga un grupo hidrófilo catiónico, el medio acuoso deberá tener un pH de al menos 8,0 y, de preferencia, un pH comprendido en un margen desde 8,5 hasta 10,5 aproximadamente. En general, no es deseable que el pH sea muy superior a aproximadamente 11,0, ya que por encima de ese



valor se cree que la base o las bases utilizadas desplazan el agente tensioactivo bihidrófilo asociado con el polímero de látex esponjado en agua, originando la formación de micelas libres donde puede producirse polimerización, contrarrestando así los objetos y ventajas del invento. Normalmente, para obtener ese pH alcalino se prefiere usar bases fuertes tales como hidróxido potásico, hidróxido sódico e hidróxidos cuaternarios amónicos solubles en agua, como por ejemplo el hidróxido tetrametil amónico. Alternativamente, pueden usarse bases más débiles exclusivamente o sólo en parte, tales como hidróxido amónico y amina soluble en agua como, por ejemplo, trimetilamina, dietilamina, morfolina, butilamina, etc., pero éstas no son tan deseables por cuanto se requieren más para obtener el pH requerido. En muchos casos, sin embargo, cuando se requiere el máximo de resistencia al agua en los productos derivados de los látexes producidos por el procedimiento del invento, es necesario emplear bases más débiles tales como la morfolina, el hidróxido amónico, la etil amina, etc., debido a su naturaleza fugaz en los productos.

En la polimerización empleando un polímero de látex catiónico esponjable y un agente tensioactivo bihidrófilo que tenga un grupo aniónico, el medio acuoso debe tener un pH de al menos 6,0 y, preferiblemente, un pH comprendido en un margen desde aproximadamente 5,5 hasta 3,5 . Casi el pH más ácido que puede ser tolerado es un pH de aproximadamente 3,0 ya que por debajo de ese valor se considera que el agente tensioactivo bihidrófilo está insuficientemente asociado con el políme-



ro de látex esponjado en agua para producir solamente la estructura de micela compleja que es a la que se atribuyen los resultados deseables del invento. Los ácidos que pueden ser usados para obtener ese pH ácido, son ácidos tales como el ácido clorhídrico, el ácido acético, el ácido fórmico, etc. Cuando se desea máxima resistencia al agua, deberá emplearse ácidos fugaces tales como el ácido acético, el ácido fórmico, y similares.

Para evitar la coagulación en el látex final, es necesario utilizar solamente ácidos o bases monofuncionales para proporcionar el pH requerido. Deberán por tanto evitarse las bases polifuncionales tales como el hidróxido cálcico, el hidróxido bórico, la etilendiamina, etc., y los ácidos polifuncionales tales como el ácido sulfúrico, el ácido malónico, etc.

En general, no es ventajoso incluir electrolitos tales como el cloruro sódico o el fosfato tripotásico en el procedimiento de polimerización del invento, pues usualmente no hay razón para ello y pueden afectar perjudicialmente a la estabilidad del látex final. En los pocos casos en que pueden usarse tales electrolitos, solamente deberán utilizarse electrolitos monovalentes tales como cloruro sódico, y en cantidades tan pequeñas como sea posible.

Es satisfactorio cualquier método de cargar el látex esponjable, el agente tensioactivo bihidrófilo y ya sea el ácido o ya sea la base, que permita que el polímero de látex esponjable se esponje en el grado deseado y llegue a asociarse con el agente tensioactivo bihidrófilo antes de la polimerización de cualesquiera



cantidades apreciables de los monómeros. Un método satisfactorio consiste en disolver el agente tensioactivo bihidrófilo en agua, y añadir, con agitación, primero el látex esponjable en agua y luego el ácido o la base, usualmente diluída en agua a aproximadamente el 10 al 20 por ciento, y añadido lentamente para hacer mínima la coagulación. Después de un intervalo de tiempo suficiente para permitir que los componentes tensioactivos alcancen un estado de equilibrio, se cargan del modo usual los demás ingredientes de la polimerización, usando las técnicas conocidas. Alternativamente, como se ha ilustrado en los ejemplos, puede añadirse el iniciador de polimerización en parte o en su totalidad, antes de o simultáneamente con el agente tensioactivo bihidrófilo. Usualmente, se lleva la temperatura de la dispersión acuosa del agente tensioactivo bihidrófilo y el polímero de látex esponjado en agua hasta la que ha de ser empleada antes de la iniciación de la polimerización, o próxima a ella.

Un método alternativo de cargar el sistema tensioactivo del invento, que se ha comprobado de utilidad para producir látices de dienos conjugados que tienen muy buenas propiedades físicas y que son especialmente adecuados para aplicaciones de caucho esponjado, implica, como se ha ilustrado en el Ejemplo II, mantener apartado de la carga inicial algo del agente tensioactivo bihidrófilo, del látex esponjable en agua ya sea del ácido o ya sea de la base; formar una solución acuosa de éstos y cargar esta solución en uno o más incrementos subsiguientes durante el curso de la polimerización. Aunque no se sabe exactamente la razón, se cree que este



método produce un látex final que tiene un margen de tamaños de partículas que favorece la coalescencia del polímero en los productos fabricados producidos del látex resultante.

5 Normalmente no se usan otros agentes tensioactivos usuales juntamente con el polímero de látex esponjado y el agente tensioactivo bihidrófilo en el procedimiento de polimerización de este invento. En ciertos casos en que se requiere máxima estabilidad coloidal, pueden añadirse pequeñas cantidades de tales agentes tensioactivos durante la polimerización si se añaden de tal manera que su concentración no exceda apreciablemente de aquella a la cual se formarían las micelas bajo las condiciones de polimerización que están siendo utilizadas.

10 Usualmente, cuando se hace así, lo mejor es añadirlos después de haber sido cargados todos los monómeros y de que la conversión haya llegado a ser del 50 por ciento o superior.

20 Cuando se requiere máxima estabilidad coloidal en el látex final para soportar esfuerzos mecánicos extremos de cizalladura, para comunicar resistencia a la congelación y descongelación, o para estabilizar el látex contra los pigmentos de tipo coagulante, pueden añadirse agentes tensioactivos post-estabilizadores o coloides protectores, después de esencialmente completada la polimerización.

25

Puede apreciarse que cualquier cantidad considerable de agente tensioactivo usual añadida ya sea durante o ya sea después de la polimerización del látex final, aumenta su sensibilidad al agua y no permite la pro

30



controlada. Se purgó el aire del recipiente haciendo el vacío y volviendo a llenar con N_2 . Luego se metió a presión el butadieno con N_2 , se puso en funcionamiento el agitador, y se elevó la temperatura del agua del baño a 60° C. Se continuó la polimerización a 60° C. durante 12 horas, y después de transcurrido ese tiempo se descargó el látex resultante. El látex esponjable producido tenía las siguientes propiedades:

	Contenido no volátil	40 %
10	pH a 25° C	3,52
	Viscosidad a 25° C	15,5 centipoises
	Tensión superficial a 25° C	53,4 dinas/cm.
	Margen de tamaños de partículas	500-800 U.A.

Este látex esponjable se usó luego para la síntesis de un látex de copolímero final usando la siguiente receta:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
	Agua desionizada	1.130
20	Persulfato potásico	4
	Butirato Beta-N-dodecil-amino sódico (solución en agua al 40%)	14
25	Hidróxido potásico (85% de pureza)	4
	Látex esponjable	150
	Estireno	650
	Dodecil terciario-mercaptano (disuelto en estireno)	3
30	Butadieno	350



Todos los ingredientes, excepto el butadieno, fueron cargados en el orden en que se han relacionado en el mismo recipiente de presión de 3,78 litros descrito en lo que antecede, se sacó todo el aire y se llenó el reactor con N₂. Luego se cargó el butadieno, se puso en marcha el agitador y se aumentó la temperatura del baño a 80°C. Después de 8 horas, con aproximadamente el 90 por ciento de conversión, se inyectaron en el recipiente 0,5 gramos de persulfato potásico adicional disueltos en 15,0 gramos de agua desionizada. Se continuó la polimerización del látex durante 4 horas más, y después de transcurrido ese tiempo la reacción estaba esencialmente completa, como lo evidenciaba un contenido de no volátiles del 48,5 por ciento. Las propiedades del látex final resultante eran:

5	Contenido de no volátiles	48,5 %
	pH a 25°C	9,4
	Viscosidad a 25°C	86 centipoises
	Tensión superficial a 25°C	46 dinas/cm
10	Aspecto de la película colada del látex	transparente, flexible, brillante
	Margen de tamaños de partículas de látex	3.500-7.000 U.A.
15	Pérdida por coágulos*	menos del 1%

$$* \text{ pérdida por coágulos} = \frac{\text{peso seco de coágulo}}{\text{peso de la producción teórica de sólidos}} \times 100$$



Cuando se llevó a cabo la polimerización en ausencia del agente tensioactivo anfótero, fueron necesarias 42 horas para lograr el 90% de conversión, y la pérdida por coágulos fué del 22%.

5 El látex final (208 partes) se hizo intervenir en una fórmula de una pintura de alta calidad, mezclándolo primero con dos partes de Tergitol NPX (condensado de nonil fenol-óxido de etileno) disuelto en cuatro partes de agua, y, segundo, una dispersión de pigmento previamente dispersa por medio de un molino de piedras, consistente en:

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Titanox RA-50 (dióxido de titanio rutilo)	175,0
15	Duramite (carbonato cálcico precipitado)	82,0
	ASP-400 Clay (arcilla de caolín)	78,1
	Pentaclorofenolato sódico (fungicida)	1,5
	Pirofosfato tetrapotásico	4,7
20	Tributil fosfato (agente antiespumante)	4,7
	Methocel 65 4.000 centipoises (éter metil hidroxipropil de celulosa)	4,7
	Agua desionizada	339,0

25 La pintura resultante tenía las siguientes propiedades:

	Viscosidad	81 unidades Krebs
	Aptitud para ser aplicada con brocha	Satisfactoria
30	Uniformidad de la capa o nivelación	Satisfactoria



Posibilidad de limpieza y
ensayo de frotamiento

Supero la especificación
federal (EE.UU.) TTF00-29A

5 Este ejemplo ilustra que puede producirse una
buena pintura a partir de un látex hecho polimerizando bu-
tadieno y estireno empleando el procedimiento mejorado de
este invento.

EJEMPLO II

10 Se preparó un látex esponjable aniónico uti-
lizando las siguientes mezclas previas de ingredientes y
el procedimiento que se indica:

<u>Mezcla previa de ingredientes</u>	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
A	Agua desionizada	1.400,0
	Persulfato potásico	1,0
	Sulfato éter dodecil dife- nil sódico (solución acuosa al 45%)	44,0
	Estireno	400,0
B	Acrilonitrilo	50,0
	Acido metacrilico	140,0
	Dodecil terciario-mercaptano	12,0
C	Butadieno	410,0
D	Agua desionizada	50,0
	Hidróxido amónico (al. 28%)	13,0
E	Agua desionizada	5,0
	Persulfato potásico	0,5
	Sulfonato dodecil benceno sódico	5,0

20
25
30 Las mezclas de ingredientes previas A y B fue-
ron cargadas en un recipiente de presión de 3,78 litros



(cont.)

	Mezcla previa de <u>ingredientes</u>	Ingredientes	Gramos
	C	Butadieno	420,0
5	D	Agua desionizada	143,0
		Butirato beta-N-dodecil ami no sódico (solución acuosa al 45%)	12,0
		Hidróxido potásico	3,1
10		Oleato potásico (solución acuosa al 20%)	60,0
		Látex esponjable aniónico	110,0
	E	Estireno	180,0
		Azobisisobutironitrilo	2,4
15		Dodecil terciario-mercaptano	0,6
	F	Butadieno	420,0

Las mezclas de ingredientes previas A y B fueron cargadas en el mismo recipiente de presión de 3,78 litros. Después de sustituir el aire del reactor por N₂, como antes, se cargó butadieno (C) y se aumentó la temperatura a 80°C. Después de aproximadamente 4 horas, la presión en el reactor había disminuido a 4,9 Kg/cm², y el contenido de no volátiles de la mezcla de reacción había aumentado al 51,0%. Después de enfriar la mezcla de reacción a 30°C, se puso fuera de funcionamiento el agitador y se inyectaron las mezclas de ingredientes previas D, E y F, en el recipiente, desde botellas de carga, usando presión de nitrógeno. Se volvió a poner en funcionamiento el agitador y se hizo volver la temperatura de la mezcla de reacción a 80°C.

29 AB



Después de transcurridas 19 horas la presión del reactor había disminuído hasta 0,35 kg/cm², y había terminado la reacción. Se obtuvo un látex final con las siguientes propiedades:

5	Contenido de no volátiles	62,1%
	pH a 25°C	10,2
	Viscosidad a 25°C	1280 centipoises
	Tamaño de partículas	2.000-10.000 U.A.

10 Este látex se usó para producir un caucho celular de la siguiente composición:

	<u>Material</u>	<u>Granos</u>
	Látex final	159,0
15	Oleato potásico (solución en agua al 20%)	2,0
	Dietilditiocarbamato de zinc (dispersión en agua al 50%)	2,0
	Azufre (dispersión en agua al 50%)	4,0
20	Sal de zinc de mercaptobenzotiazol (dispersión en agua al 50%)	2,0
	Fenol estirenado (emulsión en agua al 65%)	1,5
	Trietil trimetileno triamina (solución en agua al 50%)	2,0
25	Silicofluoruro sódico (dispersión en agua al 50%)	5,0

Los anteriores materiales fueron mezclados a fondo con una mezcladora de tipo doméstico usual. Después de convertir la mezcla en espuma y gelificarla, fue curada en vapor de agua y secada en un horno de aire caliente circulante para obtener un material celular que

30

29.3.68



5 tenía una densidad de aproximadamente 176 gramos por litro y una estructura celular muy uniforme, era elástica y de color claro, y tenía propiedades comparables a los materiales celulares de látex de caucho natural comerciales. Esto constituye un ejemplo de la utilidad de los látexes fabricados por el procedimiento de este invento para obtener productos de caucho celular de gran calidad.

10 Se repitió el Ejemplo II excepto en que se omitió el agente tensioactivo anfótero, y se obtuvo incluso después de 64 horas un látex que solamente tenía un contenido de no volátiles del 52%, y coágulos considerables.

EJEMPLO III

15 Este ejemplo ilustra la producción de un látex final de polibutadieno usando un látex esponjable aniónico y un agente tensioactivo bihidrófilo catiónico/no iónico.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
20	Agua desionizada	300,0
	Agente tensioactivo* catiónico/no iónico	2,5
	Persulfato potásico	0,6
	Hidróxido potásico (solución acuosa al 10%)	15,0
25	Látex esponjable aniónico del Ejemplo I (40% de no volátiles)	75,0
	Butadieno	200,0

30 * El agente tensioactivo bihidrófilo es el producto de reacción de un mol de dodecilamina y 35 moles de óxido de etileno.



Todos los ingredientes, excepto el butadieno, fueron cargados en una botella de vidrio de 0,95 litros. Después de sustituir el aire residual por N_2 se cargó un exceso de butadieno. Después que se hubo evaporado por ebullición el exceso de butadieno, se tapó la botella, se puso en un baño de agua mantenido a $50^{\circ}C$ y se sometió a volteo durante 18 horas. Se obtuvo un látex final con un contenido de no volátiles de 39,8% (equivalente a una conversión de monómero en polímero de 96,4%) que estaba libre de coágulos. El látex tenía las siguientes propiedades:

Contenido de no volátiles	39,8%
pH a $25^{\circ}C$	9,4
viscosidad a $25^{\circ}C$	11,2 centipoises
tensión superficial a $25^{\circ}C$	52,4 dinas/cm
Margen de tamaños de partículas (diámetro)	2.000-5.000 U.A.

El látex de polibutadieno producido de acuerdo con este ejemplo puede ser usado para la producción de plásticos de gran resistencia al impacto polimerizando estireno y acrilonitrilo en mezcla con aquel.

Un segundo látex de polibutadieno preparado usando los mismos ingredientes y el mismo procedimiento, excepto en que se omitió el agente tensioactivo bihidrófilo, solamente alcanzó una conversión del 63%, después de 72 horas, demostrando también su papel crítico en el procedimiento de este invento.

EJEMPLO IV

Se preparó un látex esponjable catiónico,



con los siguientes ingredientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
	Agua	140,0
	Producto de condensación de un mol de nonil fenol con 30 moles de	
5	óxido de etileno	1,5
	Cloruro octadecil dimetil bencil - amonico	1,5
	Mezcla { Dodecil terciario-mercaptano	1,2
	dos { Estireno	45,0
10	Previa { Acrilonitrilo	10,0
	mente { Dimetil aminoetil acrilato	10,0
	{ Diisopropil benceno hidro-peróxido	0,3
	Butadieno	35,0

15 Todos los anteriores ingredientes, excepto el butadieno, fueron cargados en el orden en que se han relacionado en una botella de vidrio de 0,95 litros. El aire residual en la botella fue sustituido por N₂, y se añadió un exceso de butadieno. Después que se hubo evaporado por ebullición el exceso de butadieno, se tapó

20 la botella y se volteó durante 23 horas en un baño de agua mantenido a 60°C, al cabo de las cuales la presión había disminuido hasta casi la atmosférica, y la conversión de monómero a polímero era de 94,5%, como lo evidenciaba un contenido de no volátiles del 41,2%.

25 Este látex esponjable catiónico fue luego usado en la preparación de dos látexes diferentes, denominados A y B.

<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>	
	A	B
Agua desionizada	130,0	130,0



(cont.)

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>	
		A	B
	Butirato Beta-N-dodecilamino		
	sódico (solución acuosa		
5	al 40%)	0	2,5
	Látex esponjable catiónico	37,5	37,5
	Solución acuosa de ácido		
	clorhidrico al 10%	6,0	5,8
	{ Estireno	66,0	66,0
10	Mez- { Dodecil terciario-mercaptano	0,2	0,2
	cla { Hidroperóxido de diisopropil benceno	0,4	0,4
	dos { Butadieno	34,0	34,0
	pre- {		
	via- {		
	mente {		

Todos los ingredientes, excepto el butadieno, fueron cargados en el orden en que son relacionado en botellas de 0,95 litros y el aire residual en las botellas fue sustituido por N₂. Se cargó butadieno en exceso, y después que se hubo evaporado por ebullición el exceso, se taparon las botellas y se voltearon durante 24 horas en un baño a temperatura constante de 60°C. Al cabo de este tiempo el látex A tenía todavía una presión de 2,45 kg/cm² lo que indicaba una reacción incompleta, y el látex se había coagulado. El látex B, por otra parte, estaba libre de coágulos y tenía un contenido de no volátiles del 46,5%, indicando una conversión de casi el 100%. El látex B tenía un margen de tamaños de partículas de 3.500 a 6.000 U.A. un pH de 3,5 y una tensión superficial de 50,5 dinas por centímetro.

Este ejemplo ilustra el empleo satisfactorio de látexes esponjables catiónicos en el procedimiento de este invento.



EJEMPLO V

El látex esponjable del ejemplo I fué lim-
piado a fondo con vapor de agua hasta que el estireno re-
sidual dejó de ser detectable. Ese látex limpiado fué
luego usado en la preparación de látexes de cloruro de
vinilo usando las fórmulas siguientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	Agua desionizada	100,0	100,0	100,0
	Butirato Beta-N-dodecil amino sódico (solución acuosa al 40%)	0	1,0	0
15	Agente tensioactivo* catiónico/no iónico	0	0	0,5
	Hidróxido potásico (so- lución acuosa al 10%)	5,6	5,6	5,6
20	Látex esponjable del Ejemplo I (40% de no volátiles)	25,0	25,0	25,0
	Peróxido de lauroilo	0,2	0,2	0,2
	Cloruro de vinilo	50,0	50,0	50,0

* Producto de reacción de un mol de octadecilamina y
60 moles de óxido de etileno.



5 Todos los ingredientes excepto el cloruro de vinilo fueron cargados en el orden en que se han relacionado en botellas de vidrio de 0,95 litros, el aire residual en las botellas fue sustituido por N₂ y se añadió un exceso de cloruro de vinilo. Después que el exceso de cloruro de vinilo hubo sido evaporado por ebullición, se taparon las botellas y se voltearon durante 21-1/2 horas en un baño de agua mantenido a 50°C. Los datos de polimerización y las propiedades obtenidas en los látexes resultantes fueron los siguientes:

10

	Presiones después de 21 -1/2 horas, kg/cm ²	7,14	3,15	0
	% de conversión	61,	92	96,0
	% de no volátiles	21,2	32,0	34,0
15	pH a 25°C	8,7	8,7	8,7
	Tamaño de partículas, U.A.	3500-4000	3500-4500	3500-4500

Este ejemplo demuestra que la composición del polímero de látex esponjable puede ser bastante diferente de la del polímero de látex final, sin dejar por ello de comportarse satisfactoriamente en combinación con ambos agentes tensioactivos bihidrófilos el anfótero y el iónico/no iónico, en el procedimiento del invento.

TEORIA Y USOS DEL INVENTO

25 En el procedimiento de polimerización en emulsión de este invento, se admite teóricamente que al ser esponjado el látex esponjable en el medio acuoso ácido o básico apropiado, forma con el agente tensioactivo bihidrófilo, por asociación iónica, una serie de estructuras similares a micelas en el interior y sobre las superficies



5

5

10

15

20

25

30

29-3-68

de las partículas de polímero de látex esponjadas. Estas estructuras similares a micelas, que se han definido como "micelas complejas", se cree que proporcionan los puntos o centros en que se produce la polimerización. Difieren de las micelas sencillas formadas por los agentes tensioactivos de polimerización usuales en que son mantenidas por asociación iónica del agente tensioactivo biónico con los grupos iónicos con carga opuesta del polímero de látex esponjado en agua. Así, mientras los agentes tensioactivos usuales producen látexes que tienen una multitud de partículas de polímero que pueden moverse libremente, el sistema tensioactivo de micela compleja de este invento produce partículas de polímero ligadas dentro de y sobre cada partícula de polímero de látex esponjado. Puesto que la velocidad de polimerización en emulsión es proporcional al número de puntos de micela, en lugar del al número de partículas de polímero de látex, la polimerización según el invento avanza rápidamente para producir un látex final de gran tamaño medio de partículas, en contraposición con los procedimientos de polimerización de "látex de siembra" usuales, que son muchas veces menos rápidos.

Además, el procedimiento de este invento produce látexes que son diferentes de los obtenidos por los procedimientos de la técnica anterior. En particular, en lugar de ser esféricas las partículas de látex, son agrupaciones de forma irregular de partículas de polímero. Otra diferencia es que los látexes pueden ser hechos prácticamente libres de ingredientes solubles en agua (que pueden representar tan sólo el 0,3% o menos) sin



dejar por ello de tener buena estabilidad coloidal. Esta característica es sumamente ventajosa debido a que se favorece la coalescencia y la adhesividad del látex, y pueden hacerse productos derivados del látex que tiene muy buenas propiedades físicas y excelente resistencia para el agua. Por consiguiente, los látexes de este invento son sumamente útiles para revestimientos de papel, saturadores de papel, revestimientos de hormigón, pinturas, esponjas de látex y adhesivos. La forma irregular de las partículas de látex puede contribuir también, según se cree, a las excelentes propiedades de coalescencia y de adhesividad del látex y a las buenas propiedades físicas observadas en los productos hechos con el mismo.

La descripción que antecede se ha hecho a manera de ejemplo y no de limitación, y se comprenderá, que, de acuerdo con lo establecido en las leyes que regulan la propiedad industrial, pueden efectuarse variaciones y modificaciones de las composiciones específicas, de los productos y de los procedimientos aquí descritos, sin desviarse del espíritu del invento. En las reivindicaciones que siguen debe entenderse además que, aunque el invento se ha definido en singular, también debe considerarse incluido el plural cuando se describe su uso en la Memoria Descriptiva.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 10 de marzo de 1967, bajo el N° 622073, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

29-3-68



1958

- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presenta para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien
tes:

10 1.- Un procedimiento de polimerización por
emulsión de un monómero o mezcla de monómeros no satura
do o no saturados etilénicamente, para fabricar un látex
de polímero sintético, caracterizado por la mejora que
comprende efectuar la polimerización en un medio esencial
mente acuoso que contiene:

15 a. una dispersión coloidal de un polímero
o mezcla de polímeros que tiene esencialmente solo grupos
aniónicos o sólo grupos catiónicos y que, bajo con
diciones que simulan a las usadas en el procedimiento
de polimerización por emulsión se hincha del 50 al 600%
de su volumen original;

20 b. Un agente activo de superficie bihidró
filo o una mezcla de agentes tensoactivos bihidrófilos
que tienen un grupo iónico de carga opuesta a la presen
te en el polímero; y

25 c. o bien una base o bien una mezcla de ba
ses monofuncionales en una cantidad suficiente para dar
un pH de 8 a 11 cuando el polímero o la mezcla de polí
meros tiene grupos aniónicos, o un ácido o mezcla de
ácidos monofuncionales en una cantidad suficiente para
dar un pH de 6 a 3 cuando el polímero o mezcla de po
límeros tiene grupos catiónicos.



2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en que se usan de 2 a 50 partes del polímero o mezcla de polímeros dispersos coloidalmente por 100 partes de monómero o mezcla de monómeros.

5 3.- El procedimiento según la reivindicación 1, en que el polímero o mezcla de polímeros dispersos coloidalmente no contienen más de 2% de polímero que sea soluble bajo las condiciones que simulan a las usadas en el procedimiento de polimerización en emulsión.

10 4.- El procedimiento según la reivindicación 1, en que el polímero o mezcla de polímeros dispersos coloidalmente contiene, por gramo, de $0,5 \times 10^{-3}$ a 3×10^{-3} moles de grupos aniónicos o de grupos catiónicos.

15 5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en que la dispersión coloidal de polímero es derivada de un látex de un polímero sintético, y la dispersión coloidal de una mezcla de polímeros es derivada de una mezcla de látexes de polímeros sintéticos.

20 6.- El procedimiento según la reivindicación 5, en que se usan, por cada 100 gramos de monómero o mezcla de monómeros, de 4 a 20 g. de un polímero de látex sintético o de una mezcla de polímeros de látex sintéticos que proporcionan de 6×10^{-3} a 30×10^{-3} moles, ya sea de grupos aniónicos o ya sea de grupos catiónicos.

25 7.- El procedimiento según la reivindicación 5, en que se usande 2 a 30 partes de polímero de látex sintético o de mezcla de polímeros de látex sintéticos por cada 100 g. de monómero.

30 8.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que el látex de polímero sintético o la mezcla de



látexes de polímeros sintéticos, tiene un tamaño de partículas medio mayor de 1500 U.A.

5 9.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que el pH es de 8,5 a 10,5 cuando se usa un polímero de látex sintético o una mezcla de polímeros de látex sintéticos que contiene grupos aniónicos, y de 5,5 a 3,5 cuando se usa un polímero de látex sintético o una mezcla de polímeros de látex sintéticos que contienen grupos catiónicos.

10 10.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que el polímero de látex sintético o la mezcla de polímeros de látex sintéticos se hincha del 100 al 500% de su volumen original.

15 11.- El procedimiento según la reivindicación 10, en que al menos el 10% en peso del monómero no saturado etilénicamente polimerizado, es un dieno conjugado de 4 a 8 átomos de carbono.

20 12.- El procedimiento según la reivindicación 11, en que el dieno conjugado es butadieno, isopreno o cloropreno.

25 13.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que la cantidad de agente tensoactivo bihidrófilo, o de mezcla de agentes tensoactivos bihidrófilos usada, es de al menos 0,2 partes por cada 100 partes de monómero y no superior a aquella cantidad que hace que la tensión superficial del medio acuoso sea inferior a 40 dinas/cm.

30 14.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que el polímero de látex sintético o la mezcla de polímeros de látex sintéticos tiene grupos aniónicos $-CO_2H$,



5 -PO₃H₂ ó -SO₃H, y el agente tensoactivo bihidrófilo o la mezcla de agentes tensoactivos bihidrófilos tiene en cada molécula de agente tensoactivo un solo grupo catiónico y al menos un segundo grupo hidrófilo que o bien es aniónico o bien es no iónico.

10 15.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que el polímero de látex sintético o la mezcla de polímeros de látex sintéticos tiene grupos catiónicos amino o amino cuaternario, y el agente tensoactivo bihidrófilo o la mezcla de agentes tensoactivos bihidrófilos tiene en cada molécula de agente tensoactivo un solo grupo aniónico y al menos un segundo grupo hidrófilo que o bien es catiónico o bien es no iónico.

15 16.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que el agente tensoactivo bihidrófilo o la mezcla de agentes tensoactivos bihidrófilos, tiene en cada molécula de agente tensoactivo una parte hidrófoba de al menos 8 átomos de carbono cuyas valencias, excluyendo las unidas a las partes hidrófilas, están sustituidas solamente con átomos de hidrógeno, flúor, cloro y bromo.

20 17.- El procedimiento según la reivindicación 16, en que el agente tensoactivo bihidrófilo tiene un grupo hidrófilo no iónico derivado de la condensación de al menos un promedio de cinco moléculas de óxidos de etileno por molécula del agente tensoactivo.

25 18.- El procedimiento según la reivindicación 17, en que el agente tensoactivo bihidrófilo tiene un valor calculado de HLB (balance de hidrófilo-lipófilo) de al menos 2,7.



19.- Un procedimiento de polimerización por emulsión de un monómero o mezcla de monómeros no saturado o no saturados etilénicamente.

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

Esta Memoria consta de setenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

F 5 ABR. 1938

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzabera
P. A. *Alto*

29-3-68