

354971

P.-38.677

U.S. 655.707 ICB (AMS)
Pat Of add to Pat No.
313.691

Memoria descriptiva



para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL N° 313.691, expedida el 13 de Enero de
1966 por: "Un procedimiento para producir un copo-
límico secuencial elastómero"
(Clase Internacional D01d C08f)

6.9.68

- 1 -

**POOR
QUALITY**



Este invento se refiere a nuevos materiales elásticos; a estructuras configuradas, es decir, a películas e hilos, preparados a partir de éstos; y al método de preparar dichos materiales y sus productos configurados.

Durante algún tiempo, se han efectuado extensas investigaciones para desarrollar materiales que tengan la elasticidad del caucho combinada con el mayor módulo, la mayor resistencia a la tracción y otras propiedades necesarias para producir un hilo elástico de alta calidad.

Son conocidos un cierto número de polímeros elásticos basados en diversos monómeros acrílicos y vinílicos. Aunque algunos de los polímeros elásticos derivados de tales materiales tienen resistencia a los disolventes, fragilidad, características de envejecimiento y resistencia a los ultravioletas mejoradas comparado con las fibras spandex, hasta la fecha, los polímeros preparados a partir de dichos materiales han sido muy inadecuados en lo que se refiere a las propiedades esenciales de resistencia a la tracción, módulo de retorno o recuperación y características de deformación.

En la Patente número 313.691 (Case 372.476) se describe un material elastómero sintético que comprende:

A: Aproximadamente 50 a 90% en peso de una composición elastómera de base que comprende:

1) aproximadamente 75 a 99,9% en peso de la cadena fundamental de al menos un monómero polimerizable para dar un polímero cauchoide y seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alcohol (C₂-C₈) y sus mezclas entre ellos y con hasta un peso igual de un monómero selec-



cionado del grupo que consiste en etileno, propileno ó isobutileno; y

5 2) al menos 0,5% en peso de la cadena fundamental de al menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado copolimerizable con (A) (1) y que contiene al menos un radical eficaz para reticular dicha cadena fundamental por una reacción de condensación; y

10 B. Aproximadamente 50 a 10% en peso de un material de refuerzo para la composición elastómera de base y dispersado por toda dicha composición elastómera de base, que consiste en un polímero de

15 1) al menos un monómero de halogenuro insaturado seleccionado del grupo que consiste en cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, fluoro-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo, y

 2) hasta aproximadamente 12% en peso de la mezcla de al menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero de halogenuro insaturado.

20 Se ha encontrado ahora que se puede lograr una mejora por medio de un material elastómero sintético que comprende:

25 A. Aproximadamente 50 a 90% en peso de una composición elastómera de base en calidad de "cadena fundamental" o componente principal formado copolimerizando una mezcla que comprende:



1) aproximadamente 75 a 99,9% en peso de la composición de base de al menos un monómero polimerizable para dar un polímero cauchoide y seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alcohol (C₂-C₈) y sus mezclas entre ellos y con hasta una cantidad ponderal igual de etileno, propileno o isobutileno; y

2) desde al menos 0,1% hasta menos de 0,5% en peso de la composición de base de al menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con (A) (1) y que contiene al menos un radical eficaz para reticular dicha composición de base por una reacción que es activada separadamente de la reacción de polimerización; y

B. Aproximadamente 50 a 10% en peso de un material de refuerzo para la composición de base y dispersado por toda la composición de base que consiste en un polímero de (1) al menos un monómero halogenado seleccionado de grupo que consiste en cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, fluoro-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; y

2) hasta aproximadamente 6% en peso de la mezcla de al menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado copolimerizable con (B) (1).

La cadena fundamental es reticulada en virtud de la reacción de los radicales del monómero (A) (2) para hacer insoluble frente a los disolventes a la cadena fundamental. La expresión "monómero polimerizable para dar un polímero cauchoide" se utiliza para excluir los acrilatos de alcohol tales como acrilato de ter-butilo que se polimerizan para dar polímeros no elastoméricos y duros. Los acrilatos de alcohol preferidos, particularmente pa-



ra películas y fibras, son acrilato de etilo, de n-propilo, de isopropilo, de iso-butilo y de n-butilo. Cuando el material elastomérico se ha de utilizar en espumas o artículos moldeados o colados, son útiles los acrilatos de alcohol superiores tales como acrilato de 2-etilhexilo.

Entre los materiales de refuerzo, se ha encontrado que el cloruro de vinilideno es único en la extensión y naturaleza de su acción de refuerzo. Se cree que esto es debido a su desusada combinación de alta cristalinidad con una temperatura vitrea muy baja, Además, el punto de fusión del poli(cloruro de vinilideno) es tal que las partículas poliméricas cristalinas pueden ser fundidas y recristalizadas con la cadena fundamental cauchoi- de reticulada sin dañar a la cadena fundamental.

Para facilitar la descripción del invento, todas las partes y porcentajes de la memoria están en peso salvo que se indique otra cosa, Los materiales elastómeros del invento están caracterizados por buena deformación por compresión y buena resistencia a la tracción mientras que los materiales preferidos utilizados para fibras y películas están caracterizados por buenos módulos, alargamientos y deformaciones dinámicas. Todas las composiciones del invento son resistentes a los blanqueadores clorados y tienen buena estabilidad frente a la luz. Los materiales preferidos, particularmente para utilizar en fibras, comprenden de 60 a 80% de la cadena fundamental y, correspondientemente, de 40 a 20% de material de refuerzo; el monómero o monómeros cauchoides constituyen de 85 a 99,9% de la cadena fundamental; el monómero cauchoide es como anteriormente solo o con 25 a 40% de etileno; y el monómero



halogenado es cloruro de vinilideno.

Igual que en la solicitud anterior, los materiales elastómeros del invento se preparan a partir de una dispersión acuosa de una mezcla de la composición de base y del material de refuerzo coagulando la dispersión. En una realización, dicha mezcla es preparada mecánicamente por mezcla física de dispersiones separadas de la composición de base y del material de refuerzo. Se prefiere preparar el material elastómero sintético por una polimerización en sucesión en que una mezcla de los monómeros utilizados para preparar el material de refuerzo es polimerizada en una dispersión acuosa de la composición de base, formandose de esta manera una "mezcla química".

Si se desea, se pueden llevar a cabo con la misma dispersión polimerizaciones sucesivas. Así, si se desea, después de la preparación de la mezcla de látices por polimerización en sucesión o por mezcla física tal como se describe, una porción de nueva aportación de los monómeros de A puede ser polimerizada sobre el látex seguido, si se desea, por una porción de nueva aportación de los monómeros de B. En dichas polimerizaciones sucesivas, las condiciones pueden ser hechas variar para producir productos de diferente peso molecular tales como, por ejemplo, una fase A de peso molecular intermedio y una fase A que tiene el mismo contenido monomérico pero que tiene un peso molecular muy alto. Además de llevar a cabo dichas polimerizaciones sucesivas utilizando los monómeros abarcados en A y en B, otros monómeros pueden ser polimerizados sobre el látex en una subsiguiente polimerización (a saber terciaria o ulterior) además de, o en lugar de, dichos mo



números para comunicar a estas propiedades específicas. Así, un monómero o monómeros que contienen grupos hidroxilo, sulfónico, carboxilo, amino, ureido u otros grupos funcionales, pueden ser polimerizados sobre ellos para comunicar tingibilidad u otras propiedades específicas, sin apartarse del alcance del invento.

Tal como se indica en la solicitud anterior, en el caso de los copolímeros en sucesión, se cree que se forma algún tipo de unión química entre la cadena fundamental y los monómeros subsiguientemente polimerizados sobre ella. Posiblemente, la mezcla de monómeros polimerizada en sucesión puede ser enlazada o unida a los copolímeros de cadena fundamental por injerto o estratificación, o puede formar un copolímero en bloque con los mismos. Una ventaja importante de los polímeros en sucesión es que las fibras producidas a partir de estos son transparentes con buena claridad.

Cadena fundamental. La cadena fundamental es responsable de la elasticidad de los productos poliméricos del invento. La cadena fundamental comprende una cantidad predominante de uno o más "monómeros caucoideos", una cantidad muy pequeña de un agente reticulador y, opcionalmente, un endurecedor o un diluyente o ambos a la vez. Las cantidades, la naturaleza y la función de cada uno de estos materiales están descritas a continuación. El término "monómero caucoide" es algo inadecuado aplicado a los monómeros, por el hecho de que es el polímero el que es caucoide. Sin embargo, con esta calificación el término "monómero caucoide" se utiliza aquí para designar al monómero o a los monómeros responsables de la elasticidad,



es decir, de las propiedades cauchoides del producto final. Igual que en la solicitud anterior, los monómeros cauchoides utilizados en el presente invento son ésteres alcohólicos de ácido acrílico que tienen de 2 a 8 átomos de carbono en el grupo alcohol o mezclas de uno o más de dichos ésteres entre ellos o con hasta una cantidad ponderal igual de etileno, propileno y/o isobutileno, el cual monómero o mezclas de monómeros producen un polímero o copolímero no cristalino y cauchoide. El monómero cauchoide constituye desde 75 a 99,9% en peso de la cadena fundamental y preferiblemente de 85 a 99,9%. La cadena fundamental propiamente dicha constituye de 50 a 90% de toda la composición polimérica y preferiblemente de 60 a 80%.

Diluyente. Si se desea, una pequeña porción del monómero cauchoide puede ser reemplazada por un monómero apropiado copolimerizable con éste y que no interfiera con su elasticidad. Generalmente, dichos monómeros son a su vez acrilatos o metacrilatos cuyos homopolímeros despliegan alguna elasticidad. Así, si se desea, una pequeña cantidad, a saber de aproximadamente 5% del acrilato de alcohol principal, puede ser reemplazada por acrilato de metilo o metacrilato de 2-etilhexilo, etc. sin apartarse del invento. Dichos monómeros actúan como diluyentes.

Endurecedor. Opcionalmente, el copolímero de cadena fundamental contiene uno o más monómeros alfa,beta-monoetilénicamente insaturados, los cuales monómeros son eficaces para aumentar la temperatura de transición vítrea del copolímero. (Para el método de determinar la temperatura de transición vítrea de un polímero, vease D.C. Barnerman y L.E. Magat, página 288 en Polymer Processes, C.E.



Schildknecht, ed., Interscience Publishers, Inc., 1.956).
Los monómeros que tienen este efecto sobre el copolímero
son denominados "endurecedores". Se puede utilizar cual-
quier monómero cuyo homopolímero sea duro y no elástico a
5 50^oC. Así, se incluyen los monómeros cuyos homopolímeros
son muy cristalinos y poseen un alto punto de fusión, ta-
les como poli(cloruro de vinilideno), y también los monó-
meros cuyos homopolímeros poseen una alta temperatura de
transición vítrea. Endurecedores apropiados incluyen clo-
10 ruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, vi-
nilpiridina, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo,
viniltolueno, metacrilato de etilo, ácido acrílico, ácido
metacrílico y ácido itacónico. El endurecedor preferido
es acrilonitrilo. En las composiciones preferidas del in-
15 vento utilizadas como fibras, se ha encontrado que el
acrilonitrilo no solamente "endurece" al copolímero (es
decir aumenta la temperatura de transición vítrea), sino
también "refuerza" al copolímero, (es decir, aumenta la
tenacidad con la carga de rotura y el alargamiento de ro-
20 tura.

Algunos de los monómeros útiles como reticula-
dores son también eficaces como endurecedores. Cuando se
utiliza un reticulador en calidad de endurecedor, debe ser
uno que requiera un activador separado para su acción re-
25 ticuladora. De acuerdo con una realización del invento,
dichos monómeros se utilizan para preparar los copolíme-
ros de cadena fundamental en cantidades muy por encima de
las necesarias para lograr la reticulación. Ato seguido,
la reacción de reticulación es controlada de manera que
30 solo una porción de las unidades monoméricas reticulado-



ras disponibles sean utilizadas para dicha reticulación, siendo retenida en el polímero la porción de las unidades monoméricas no utilizadas en la reticulación para actuar como un endurecedor. Además de actuar como endurecedoras, 5 dichas unidades monoméricas residuales pueden mejorar también la tinción y, en algunos casos, aumentar la estabilidad de los copolímeros en sucesión resultantes. Además, cuando el nuevo látex del invento se utiliza en una composición de recubrimiento, dichas unidades monoméricas 10 pueden mejorar la adherencia de los recubrimientos a una variedad de sustratos. La acrilamida es un ejemplo de un reticulador que puede ser utilizado de esta manera ya que requiere un activador tal como formaldehído para su acción reticuladora.

15 La cantidad de endurecedor que puede ser utilizado para preparar el copolímero de cadena fundamental variará con la naturaleza del endurecedor o endurecedores del monómero o monómeros cauchoides, y de las propiedades deseadas en el producto. En general, el endurecedor no 20 deberá constituir más de aproximadamente 20% en peso del copolímero de cadena fundamental, y preferiblemente no más de aproximadamente 15%. En el caso de acrilonitrilo no es deseable generalmente utilizar más de 15%, y preferiblemente se utiliza de 1 a 10%. En el caso de los endurecedores 25 ácidos, no se deberá utilizar más de 5% del ácido. Cuando el monómero cauchoide propiamente dicho produce un copolímero de cadena fundamental que tiene una temperatura de transición vítrea suficientemente alta, no necesita utilizarse endurecedor. Así, cuando se utiliza acrilato 30 de etilo para el monómero cauchoide, no se necesita gene-



5 ralmente endurecedor. Se puede utilizar una mezcla de endurecedores. Así, se pueden utilizar endurecedores no ácidos tales como acrilonitrilo, cloruro de vinilideno o metacrilato de metilo con uno o más endurecedores ácidos para dar el deseado contenido total de endurecedor.

10 Reticulador. Los monómeros utilizados para reticular los copolímeros de cadena fundamental comprenden desde 0,1 hasta menos de 5% del copolímero aunque solo se puede utilizar parte en la reacción de reticulación. La utilización de cantidades en exceso del monómero reticulador (a saber, mayores de aproximadamente 0,5%) que tomarán parte en otras reacciones además de la reticulación para preparar el copolímero de cadena fundamental puede ser ventajosa, sin embargo, para hacer posible un curado más rápido para proporcionar grupos reactivos en el producto resultante que mejoren la receptividad de color y otras propiedades del polímero, y que actúen como endurecedores tal como se describe anteriormente. Cuando el reticulador constituye más de aproximadamente 0,5% en peso de la cadena fundamental, el reticulador debe ser seleccionado para controlar el grado de reticulación con el fin de impedir una excesiva reticulación que sería perjudicial para la elasticidad de los copolímeros. Este control se ejerce utilizando como reticulador un monómero o monómeros que requieren un activador de manera que se utilice como tal menos de 0,5% del reticulador. Los monómeros eficaces como reticuladores son monómeros insaturados copolimerizables con los acrilatos de alcohol y que contienen uno o más grupos reactivos cuya reactividad es activada separadamente de la reacción de polimerización. Una clase preferida de tales grupos reactivos es la de los que son capaces de ex-



perimentar una reacción de condensación, tales como grupos amida, hidroxilo alcohólico, ácido carboxílico, ureido, epoxi, etc.

5 Otro tipo de monómero que puede utilizarse en calidad de reticulador en la cadena fundamental es uno que contiene 1 (y solamente 1) enlace insaturado de carbono a carbono con reactividad suficiente para permitir copolimerización con el o los otro(s) monómero(s) en la cadena fundamental y uno o más enlaces insaturados de carbono a carbono adicionales que tienen una reactividad demasiado baja para experimentar dicha copolimerización. Cuando se forma un copolímero utilizando dicho monómero, los enlaces insaturados de baja reactividad serán unidos a la cadena polimérica como grupos colgantes, es decir, no serán parte de la cadena polimérica propiamente dicha. Dichos enlaces insaturados colgantes de baja reactividad pueden ser utilizados para reticular las cadenas poliméricas tal como por un procedimiento de vulcanización, que utiliza azufre, peróxido de dicumilo, o curados con resinas. Dichos procedimientos son particularmente aplicables a la materia prima para láminas y a composiciones de moldeo. Ejemplos de tales reticuladores son crotonato de vinilo y metacrilato de 2-butenilo. Con la excepción de este tipo de reticulador (es decir uno que da sólo enlaces insaturados colgantes en el copolímero), todos los otros monómeros utilizados como reticuladores son monoetilénicamente insaturados.

15 Una lista detallada de monómeros reticuladores apropiados está dada en la solicitud anterior.

25 Se pueden utilizar otros sistemas reticuladores del tipo de condensación, tales como sulfuro de metoxime-



12 SEP 1968

tilvinilo, metacrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de isocianatoetilo en bloque y, 2-(omega-alquenil) guanaminas, tal como se describen en la solicitud de patente USA Serial nº 455.613, presentada el 13 de Mayo de 1965, etc.

5

Estos monómeros pueden utilizarse solos o en combinación. Combinaciones apropiadas de monómeros reticuladores reactivos dan como resultado un copolímero que es auto-curable; es decir, los dos tipos de grupos reactivos presentes en el copolímero reaccionan entre ellos para curar el polímero. Si se desea, se puede utilizar un único monómero reticulador, lo que requiere que el copolímero sea tratado con un reaccionante químico adicional para efectuar el curado. En este caso, el reaccionante químico adicional deberá ser miscible con la emulsión.

10

Se pueden utilizar materiales formadores de polímeros que contienen formaldehído miscibles con la emulsión, tales como los condensados de urea metilada-formaldehído, de melamina y formaldehído o de fenol y formaldehído de bajo peso molecular. También se puede utilizar un único monómero que sea auto-condensable. También se pueden utilizar combinaciones del mismo tipo de monómero reactivo.

15

También se pueden utilizar combinaciones de sistemas reticuladores mixtos con una mezcla mecánica de látices para la cadena fundamental. La utilización de compuestos monoetilénicamente insaturados que contienen grupos reactivos para efectuar la reticulación hace posible una adecuada reticulación sin la introducción de enlaces de carbono a carbono insaturados dentro de la cadena copolimérica.

20

25

30



Material de refuerzo.-

El material de refuerzo contiene al menos un halogenuro alfa,beta-monoetilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en cloruro de vinilideno, 5 fluoruro de vinilideno, fluorocloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo (citado a continuación como el "halogenuro insaturado") y opcionalmente, cualquier monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado copoli-
10 merizable (denominado a continuación el "modificador"). Aunque no es crítica la naturaleza del modificador, es muy importante la concentración del modificador. El margen deseable de concentración varía con la naturaleza del monómero modificador. En general, el modificador constituye aproximadamente o a 6% de la mezcla combinada de ha-
15 logenuro insaturado y de modificador, y preferiblemente desde aproximadamente 0 a 3%. Cuando se utiliza un monómero ácido (por ejemplo, ácido acrílico o metacrílico) en calidad de único modificador, se prefiere utilizar desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 1% de modifica-
20 dor en peso. La función principal del modificador se cree que es la modificar sin eliminar la cristalinidad del poli(cloruro de vinilideno). La utilización de un modificador es menos importante para los otros halogenuros insaturados.

25 El polímero de la mezcla de halogenuro insaturado y modificador sirve como material de carga de refuerzo para mejorar las propiedades del elastómero de acrilato aunque no es conocido el mecanismo exacto por el que efectúa esto. El hecho de aumentar la cantidad de modificador



disminuye a la vez el grado de cristalinidad y el punto de fusión de las partículas.

No es conocida la importancia de orientación en los cristalitos, aunque se cree que no es necesaria orientación para la eficaz acción de refuerzo del material de carga, ya que se observa refuerzo en materiales que no son curados con estirado, mientras que solo se observa orientación después de curar con estirado. Un contenido de modificador demasiado grande dará como resultado un producto indeseable. Así, según aumenta la cantidad de modificador por encima del margen dado, se degradan las propiedades físicas (particularmente la resistencia a la tracción) del copolímero en sucesión resultante. Con menores concentraciones de modificador, los polímeros tienen mejoradas propiedades de endurecimiento térmico. Un monómero o una mezcla de monómeros pueden ser utilizados para el modificador.

Monómeros apropiados que sirven en calidad de modificadores de cloruro de vilinideno están enumerados en la solicitud anterior. En general, se prefieren modificadores más altamente polares tales como acrilonitrilo para utilizarse con los monómeros de fluoruro. Para los monómeros de cloruro, se prefiere utilizar el monómero de monómeros residuales de la cadena fundamental en calidad del modificador.

Condiciones de polimerización.-

Las construcciones o estructuras textiles requieren propiedades de primera clase de las fibras. Cuando los



materiales elastoméricos del invento han derivado a ser hilados a la forma de fibras, se prefiere prepararlos por polimerización en sucesión. En este caso, tal como se describe en la solicitud anterior, el orden de polimerización es crítico para desarrollar composiciones que tengan las propiedades deseadas. Para preparar el copolímero en sucesión elastomérico, los monómeros para el copolímero de cadena fundamental son primeramente copolimerizados en emulsión utilizando un catalizador de radicales libres y posiblemente un emulsificador.

10 El catalizador de radicales libres puede ser soluble en agua o soluble en aceite, y catalizadores apropiados están dados en la solicitud anterior.

La carga de catalizador, emulsificador y monómero puede ser añadida toda ella inicialmente, o uno o más de ellos pueden ser añadidos a incrementos según avanza la polimerización. Generalmente, los monómeros utilizados en la fase particular, es decir, la cadena fundamental o el reforzador, son mezclados (excepto, desde luego, cuando uno de ellos es gaseoso y el otro es líquido), y la mezcla es utilizada como carga de monómero. Sin embargo, si se desea, los monómeros pueden ser añadidos separadamente y con una velocidad diferente, por ratificar un ejemplo, en el caso de la cadena fundamental, parte del reticulador puede ser disuelta en el monómero cauchoide y toda la mezcla puede ser cargada al reactor añadiéndose la parte restante del reticulador a incrementos, según avanza la polimerización, o todo el reticulador puede ser cargado inicialmente con parte del monómero cauchoide mientras que el monómero cauchoide remanente es añadido a incrementos, o el endurecedor puede ser añadido a incrementos, etc.

12



Un tipo de catalizador y/o de emulsificador puede ser utilizado en la polimerización del copolímero de cadena fundamental, y un diferente catalizador y/o emulsificador puede ser utilizado para la subsiguiente polimerización sobre aquella de la mezcla de halogenuro insaturado y de modificador, o el mismo catalizador y/o emulsificador puede ser utilizado para ambas polimerizaciones, según se desee.

La temperatura de polimerización no es crítica y puede ser hecha variar a elección del operario.

Se prefiere que cualquier monómero residual que quede después de la primera polimerización esté en una cantidad mínima, y métodos para efectuar esto se encuentran en la solicitud anterior. Después de completar la polimerización del copolímero de cadena fundamental, los componentes de la mezcla de halogenuro insaturado y modificador, opcionalmente junto con catalizador y/o emulsificador adicionales, son cargados en el látex formado por el copolímero de cadena fundamental, ya sea en una única carga, en dos o más etapas, o a incrementos según avanza la polimerización y se completa la polimerización. El peso molecular de la cadena fundamental (antes de reticular) es desde aproximadamente 100.000 a 10.000.000 o más mientras que el reforzador tiene un peso molecular generalmente desde aproximadamente 20.000 a 1.000.000 o superior.

Cuando el contenido de monómero residual es conocido con exactitud, puede comprender la totalidad o parte del contenido de modificador para el halogenuro insaturado. En este caso, el monómero residual no será eliminado después de completarse la polimerización del copolí-



mero de cadena fundamental.

Invirtiendo la sucesión la polimerización, es decir, utilizando el halogenuro insaturado como cadena fundamental, se obtienen como resultado propiedades dinámicas disminuidas. Correspondientemente, tal como se ha indicado anteriormente, para describir esta realización, para alcanzar propiedades óptimas es importante, al preparar los copolímeros configurados del presente invento, preparar en primer lugar el copolímero de cadena fundamental cauchoide y después polimerizar subsiguientemente la mezcla de halogenuro insaturado y modificador, sobre esta cadena fundamental cauchoide.

Con la excepción del papel de monómero residual, las mismas consideraciones y condiciones generales son aplicables a la preparación de látices separados de la composición de base y del material de refuerzo, que aco seguido son mezclados mecánicamente tal como se describe.

El copolímero de cadena fundamental lo constituye desde aproximadamente 50 a 90% de la composición polimérica total. Según disminuye la cantidad de copolímero de cadena fundamental, la composición se hace más rígida y menos elástica. Inversamente, según aumenta la cantidad de copolímero de cadena fundamental, la composición se hace más blanda y tiene menor resistencia y módulo de tracción. Se prefiere que el copolímero de cadena fundamental constituya desde aproximadamente 60 a 80% del material elastomérico. El monómero cauchoide preferido para la cadena fundamental es acrilato de butilo, y el halogenuro insaturado preferido es cloruro de vilinideno. Para impedir cualquier deshalogenación indeseable



del polímero de halogenuro, el pH de la segunda etapa durante la polimerización no deberá ser mayor de aproximadamente 6,5, mientras que para obtener hilatura apropiada con los emulsificadores aniónicos utilizados de manera acostumbrada, el pH del látex para hilatura no deberá ser inferior a aproximadamente 2.

Utilizaciones.-

Los nuevos polímeros del invento tienen una variedad de útiles aplicaciones. Así, pueden ser utilizados como: recubrimientos protectores para madera, metal, etc.; recubrimientos para papel, cuero, textiles, etc.; juntas de estanqueidad; artículos mecánicos; aglutinantes para productos textiles no tejidos; y otras aplicaciones en que se han encontrado útiles los látices de caucho. Son muy útiles en la preparación de espumas elastoméricas. La resistencia a la tracción y elasticidad excelentes de los productos del invento unidas con su superior resistencia a los disolventes, a los blanqueadores de cloro y de peróxido, a los rayos ultravioletas, etc., caracterizan a estos productos como materiales superiores para tales utilizaciones.

Hilatura.-

Los látices preparados tal como se describe son particularmente apropiados para la preparación de estructuras configuradas. Por el término "estructura configurada" se entienden estructuras que entienden al menos una



5 dimensión muy pequeña, de manera que el término está limitado a fibras y películas. Para describir los procedimientos utilizados para preparar estructuras configuradas, sólo se discutirán fibras, pero se ha de entender que la misma técnica general puede ser utilizada para producir películas.

Después de la preparación del látex, la emulsión resultante es acto seguido hilada, coagulada y curada. Antes de hilar, el látex puede ser modificado por ejemplo
10 ajustando el pH; desionizando o dializando el látex; añadiendo jabones para mejorar la aptitud para ser hilados; añadiendo agentes dispersantes, o pacificadores, colorantes, pigmentos, etc.; añadiendo reticuladores activados para reticuladores tales como formaldehído; cremando
15 o batiendo el látex utilizando espesadores de alto peso molecular, etc. Se pueden añadir pequeñas cantidades de polímeros en forma de soluciones o látices para mejorar la viscosidad, la tingibilidad, etc.

La hilatura y la coagulación se llevan a cabo
20 en una única etapa. El procedimiento de hilatura en emulsión está descrito en las patentes USA 2.869.977; 2.914.376 y 2.972.511, y las descripciones de estas patentes están incorporadas aquí. Aunque la selección de un procedimiento de hilatura específico dependerá de la naturaleza de
25 la emulsión, por razón de su rápida penetración y volatilidad para eliminar de esta manera cualquier problema de residuos indeseables, se prefiere utilizar ácido clorhídrico para el baño de coagulación. Para este ácido, el baño de coagulación deberá contener desde aproximadamente
30 9 a 37% de ácido clorhídrico en peso. Si se desea, se



puede añadir una sal tal como cloruro de sodio o cloruro de calcio al baño ácido para ayudar a la acción coaguladora. Aunque el invento se describirá en términos de un baño de cogaulación ácido, se sobrenetiende que el procedimiento no está limitado a éste, y que se pueden utilizar sistemas alcalinos o todos los sistemas salinos, tal como se describe en las patentes antes citadas, aunque se debe observar el debido cuidado con sistemas alcalinos (a saber en términos de temperatura y concentración) para impedir la deshalogenación del polímero de halogenuro.

Aunque se prefiere hilar las emulsiones dentro de un baño de coagulación tal como se describe, las emulsiones pueden ser también hiladas en seco, tal como se describe en la Patente británica 853.483. Para impedir degradación térmica, se prefiere utilizar temperaturas inferiores a las normales para la hilatura en seco y extruir las fibras sobre un soporte adhesivo calentado tal como una cinta de acero recubierta con poli(tetrafluoroetileno) o sobre una superficie o superficie de contacto líquida calentada o dentro de un líquido calentado.

Los materiales elastoméricos del invento no necesitan auxiliar de fusión, ni plastificante, ni etapa de caldeo, para activar la fusión de las partículas en una etapa de fusión separada tal como es convencional en látices para hilaturas de materiales poliméricos sintéticos. La coalescencia o fusión según se seca el látex, avanza. Así, un látex de los materiales elastómeros del invento es similar al latex de caucho natural a este respecto. El baño de hilatura y de coagulación es mantenido



a una temperatura entre aproximadamente 0°C y 100°C y preferiblemente entre aproximadamente 25° y 70°C . Para trayectorias de desplazamiento de hilo muy cortas, se pueden utilizar incluso temperaturas superiores.

5 Tratamiento posterior a la hilatura.-

Al dejar el baño de hilatura y de coagulación, la fibra es lavada tal como se describe en la solicitud anterior. Cuando el coagulante es un ácido volátil tal como HCl, se puede omitir el lavado.

10 El curado ("curado", tal como se utiliza aquí, es sinónimo de reticulación) se logra calentando la fibra o película generalmente en la presencia de un catalizador (estando determinada la naturaleza del catalizador por la reacción de reticulación, aunque generalmente se utilizan
15 catalizadores ácidos), a una temperatura desde aproximadamente 75 a 220°C durante desde aproximadamente 3 horas hasta unos pocos segundos, correspondiendo el tiempo más largo a la temperatura inferior y el tiempo más corto a la temperatura superior de curado. El tiempo y la tempe-
20 ratura exactos dependerán de las propiedades deseadas del producto final, de la naturaleza de los monómeros utilizados para preparar el material elastomérico, de la necesidad de evitar el desprendimiento de vapor de agua a una velocidad que crearía burbujas en la fibra, del número y tipo de unidades monoméricas de reticulación en la
25 cadena fundamental, y de la concentración y naturaleza de los catalizadores dispuestos para la etapa de curado.

De acuerdo con una realización, se obtienen pro-



5 propiedades óptimas de las fibras llevando a cabo el curado
en dos etapas: la fibra es curada parcialmente, después
es estirada y se completa el curado mientras la fibra es
mantenida en estado estirado. En la realización preferida
10 el curado es completado, después la fibra es estirada des-
de 0 a 300% y es calentada hasta una temperatura suficien-
te para fundir el material de refuerzo (la sucesión de fu-
sión y estirado no es crítica, es decir, la fibra puede
ser calentada y después estirada, o estirada y después ca-
15 lentada, o calentada y estirada simultáneamente, o se pue-
de omitir enteramente el estirado), y finalmente el mate-
rial de refuerzo vuelve a solidificar. La fibra se hace
algo pegajosa durante la etapa de fusión, de manera que
se debe tener cuidado para manipular la fibra al menos has-
20 ta que haya avanzado suficientemente la resolidificación
para reducir la pegajosidad. Generalmente, se utiliza una
mayor concentración de reticulador cuando se pretende uti-
lizar el procedimiento de curado de dos etapas que lo que
sería el caso con el curado de una única etapa. También
es conveniente tener una etapa de fusión y recristaliza-
ción en el procedimiento de curado de dos etapas. General-
mente, esto se efectúa llevando a cabo el segundo curado
a una temperatura suficientemente alta para fundir el ma-
terial de refuerzo.

25 Cuando el halogenuro insaturado es cloruro de
vinilideno y el material elastomérico es preparado mezclan-
do mecánicamente látices de la composición de base y del
material de refuerzo, la fibra debe ser calentada hasta
temperaturas por encima de aproximadamente 160°C con el
30 fin de desarrollar las propiedades deseadas. Esto puede



ser una etapa de fusión separada o la fusión puede tener lugar llevando a cabo el curado final a esta temperatura tal como se describe anteriormente. La naturaleza muy cristalina del polímero producido a partir de cloruro de vinilideno resulta ser un factor importante en este fenómeno ya que resulta que la temperatura mínima necesaria para desarrollar las propiedades deseadas varía (dentro de límites) inversamente con la cantidad de modificador en el polímero de cloruro de vinilideno. Se cree que a estas temperaturas el poli(cloruro de vinilideno) funde y, después de enfriar, recristaliza. Mientras que esta etapa de fusión resulta ser crítica para mezclas utilizadas para fibras, es deseable hacer lo mismo en el caso de los polímeros en sucesión con el fin de desarrollar propiedades óptimas. La utilización de halogenuros insaturados que dan productos menos cristalinos, tales como cloruro de vinilo, en mezclas mecánicas no muestra esta propiedad (es decir, propiedades óptimas solo después de una etapa de fusión), ni lo hacen los copolímeros en sucesión incluso cuando el halogenuro insaturado es cloruro de vinilideno.

Tal como se describe, el curado puede llevarse a cabo en etapas. Así, la fibra o película puede ser curada parcialmente para aumentar la resistencia mecánica de la fibra o película para permitir la manipulación del material durante las operaciones de estirado y curado final. El curado parcial resulta ser importante para obtener los resultados óptimos de un curado con estirado final aunque este no necesita ser llevado a cabo como una etapa separada, sino que puede ser la parte inicial de un procedimiento continuo de curado. El curado con estirado logra una cier

12 Jan. 1968



ta estabilización mínima de orientación en las cadenas copoliméricas de cadena fundamental, lo que ayuda a la acción del copolímero de halogenuro insaturado y modificador para mejorar la resistencia y módulo de tracción. Como las condiciones de curado tienden a provocar desorientación es evidente que las mejores propiedades para una utilización particular partiendo de un sistema dado requieren cuidadoso control del curado previo, del estirado y del curado final. Un curado parcial adecuado para lograr esto puede efectuarse durante entre 30 minutos y 0,1 minutos o menos, a una temperatura desde aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 150°C. Nuevamente, el tiempo más largo se utiliza para la temperatura más baja mientras que un tiempo más corto se utiliza para el límite superior de temperatura. Con el margen superior de temperatura, se debe tener cuidado de que la temperatura y duración de la etapa de caldeo no sean tales que provoquen descoloración. El secado con aire de la fibra a la temperatura ambiente logra el adecuado curado parcial, aunque son necesarios tiempos más largos. Preferiblemente, el curado parcial se logra desde unos pocos segundos hasta 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 75 a 150°C. Acto seguido, la fibra o película es estirada aproximadamente de 50 a 300% o más y, mientras es mantenida en el estado estirado, el curado es completado. El estirado en chorro, es decir, el estirado arrancando la fibra desde el chorro de hilatura, resulta que cambia solo el denier y puede ser utilizado para obtener el denier deseado. Nuevamente, el curado final puede llevarse a cabo en desde aproximadamente 3 horas a segundos, de 75 a 220°C. (Todas las temperaturas



especificadas en esta descripción del curado se refieren a la temperatura del medio que rodea a las fibras, la cual temperatura no es necesariamente la temperatura de las fibras). La operación final de curado con estirado puede llevarse a cabo enrollando la fibra sobre una bobina bajo una tensión suficiente para comunicar el deseado grado de estirado, y el curado puede llevarse a cabo sobre la bobina.

Tal como será evidente para los técnicos en la materia, se pueden utilizar una gran variedad de operaciones de estirado. Las fibras pueden ser estiradas al mismo tiempo que pasan desde la polea guía a la salida desde el baño de coagulación sobre los rodillos de secado. Generalmente, se prefiere estirar desde 50 a 250% en este punto. El curado puede tener lugar sobre los rodillos de secado o mientras se está tirando a través de una cámara de vapor de agua u otro dispositivo de caldeo. En el caso del curado de dos etapas, el curado con estirado aumentan significativamente la resistencia a la tracción de los productos resultantes.

En la realización preferida, la etapa de fusión se lleva a cabo generalmente poniendo en contacto la fibra con un rodillo que tiene una temperatura de superficie de 180-240°C durante desde 1 minuto hasta 0,1 minutos. Las condiciones particulares para esta etapa están descritas en la solicitud anterior. Después de recristalización, se puede utilizar una etapa de relajación. En la etapa de relajación, la fibra es calentada a 100-150°C durante 60-1 minutos, mientras es mantenida a tensión nula o casi nula. Aunque al llevar a cabo la fusión y recristalización mien-



5 tras la fibra es estirada proporciona resistencia a la tracción óptima, las propiedades de tracción son mejoradas simplemente curando, fundiendo y recristalizando sin ningún estirado. Las etapas de fusión y recristalización preferiblemente bajo estirado son muy importantes cuando el material de refuerzo es cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilideno. No resultan ser importantes para materiales de refuerzo de los otros halogenuros insaturados.

10 Los látices producidos por el invento pueden ser hilados a través de un único chorro filamentosos para producir un monofilamento. Monofilamentos de gran diámetro pueden producirse hilando aproximadamente 10 a 100 o más filamentos separados en un chorro multifilamentoso y reuniendo o coalesciendo los filamentos separados para formar
15 un único filamento de gran denier. Así, se pueden producir, según se desee, filamentos desde aproximadamente 10 a 3.000 denier. El látex puede ser hilado también a través de un chorro multifilamentoso para producir una estopa multifilamentosa. La fibra puede ser cortada a la forma
20 de fibras cortadas en la cual forma puede ser mezclada con fibras cortadas no elásticas (tanto naturales como sintéticas) y puede ser hilada.

25 Las fibras elastoméricas producidas de acuerdo con el invento tienen propiedades físicas muy superiores a las que se pueden obtener hasta ahora con cauchos acrílicos y que igualan o sobrepasan a las fibras de caucho natural y a las fibras spandex en muchas propiedades. Al mismo tiempo, mientras poseen tales propiedades físicas grandemente mejoradas, las fibras elastómeras acrílicas
30 del invento retienen las propiedades de primera calidad



de estabilidad, color, etc, asociadas con los elastómeros acrílicos. Como resultado de sus excelentes propiedades físicas, las fibras de los elastómeros acrílicos del invento pueden ser utilizadas en cualquiera de las aplicaciones asociadas hasta ahora con fibras de caucho natural o con fibras spandex. Así, las fibras del invento son útiles generalmente para tejer en telar y para tejer de punto; para producir tejidos de tricot y ligamentos largos; y para producir fibras cubiertas tales como las descritas en las patentes USA 3.038.295 ó 3.011.302. Las fibras pueden ser utilizadas también para producir una fibra plegada tal como se describe en las patentes USA 3.234.724 de M. Storti, y en la patente USA 3.234.725 de M. Storti.

Fibras elastómeras rizadas pueden ser producidas secando y curando la fibra después de hilar, fundiendo acto seguido el poli(cloruro de vinilideno) haciendolo pasar a través de un rodillo mantenido justamente en, o cerca del, punto de fusión del poli(cloruro de vinilideno), estirando acto seguido hacia la bobina, enfriando sobre la bobina, retirando la fibra de la bobina y relajándola. La fibra rizada de esta manera puede ser cortada a la forma de fibras cortadas y puede ser mezclada con fibras no elastómeras, o puede ser utilizada como multifilamento continuo.

Los copolímeros en sucesión en que el cloruro de vinilideno es el componente de halogenuro insaturado en el material de refuerzo son preferidos particularmente. Estos copolímeros son transparentes con buena claridad y ofrecen propiedades físicas de primera clase. Aunque las composiciones del invento ofrecen generalmente es-



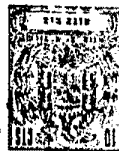
tabilidad a los ultravioletas, resistencia a los blanqueadores, aptitud para ser limpiadas en seco, propiedades de retardo de la combustión, etc, combinadas con el módulo, el alargamiento y la resistencia a la tracción útiles en fibras elásticas, los copolímeros en sucesión preferidos son particularmente sobresalientes por el hecho de que los copolímeros óptimos poseen una excepcional combinación de módulo, alargamiento y resistencia a la tracción sin sacrificio de las otras propiedades deseables.

10 En los ejemplos:

La resistencia a la tracción de todas las muestras de fibras son determinadas sobre un Aparato de Ensayo Instron y es medida en kilogramos por centímetro cuadrado.

15 Alargamiento significa alargamiento en la rotura. Es medido colocando marcas de referencia a 2 cm. de distancia sobre una muestra cortada uniformemente y estirándola hasta que se rompe. Entonces, el porcentaje de alargamiento es la distancia entre las marcas en el fallo menos 2, dividido por 2 y multiplicado por 100.

20 La deformación es el estiramiento no recuperado después que un elastómero es estirado y dejado relajarse libremente. Es determinada colocando marcas de referencia sobre la muestra a 2 cm. de distancia y estirándola hasta 25 300% y manteniéndola durante 10 minutos. Cuando la muestra es estirada más o menos de 300%, la cantidad de estiramiento es indicada específicamente. La muestra es liberada y medida después de 10 minutos. La deformación es registrada como la longitud de la muestra en la medición de 10 minutos, menos 2, dividido por 2 y multiplicado por 100.



El módulo de retorno es la tensión en el ciclo de retorno después de que se ha impuesto una deformación mayor que la del punto medido. Para determinar el módulo de retorno, la muestra es colocada en el Aparato de ensayo Instron, es alargada hasta un punto por debajo del alargamiento en la rotura, el cabezal es devuelto a la posición de reposo y es sometida al ciclo de esta manera durante seis ciclos. En el sexto ciclo, se registra el módulo de retorno en kilogramos por cm^2 a menos que se especifique otra cosa.

El término "curado con estirado" tal como se utiliza aquí indica el procedimiento en que la fibra es primero curada parcialmente y después mantenida en un estado estirado durante el completamiento del curado, o es primeramente curada y después estirada mientras el poli(cloruro de vinilideno) es fundido y recristalizado. En los ejemplos, el "curado con estirado" es la cantidad de estiramiento (como un porcentaje de la longitud de la fibra relajada) mantenido durante el completamiento del curado o la recristalización.

La tenacidad es la resistencia a la tracción con la carga de rotura de la fibra en gramos por denier.

Para ayudar a los técnicos en la materia a practicar el presente invento, se sugieren los siguientes modos de trabajo a título de ilustración. Un aparato de hilatura apropiado está descrito en la solicitud anterior.

Ejemplo 1

Una solución de 3 partes de la sal de sodio de un alcohilarilpoliéter sulfonato (NaAAPS) (27% de sólidos)



y 3 partes de la sal de sodio de un alcohol sulfato rami-
ficado en 300 partes de agua desionizada desoxigenada con
68,6 partes de una mezcla de 504 partes de acrilato de
etilo (AE) y 40,8 partes de acrilonitrilo (AN) y 1,4 par-
5 tes de metil-acrilamida es cargada en un recipiente de
reacción purgado con nitrógeno y enfriado, equipado con
un agitador. Después de 15 minutos de agitación se añaden
1 parte de una solución de 1 parte de persulfato de amonio
(PSA) en 9 partes de agua y 2 partes de una solución de
10 2 partes de formaldehido sulfoxilato de sodio (FSS) en 98
partes de agua. En un corto tiempo tiene lugar desprendi-
miento de calor, y una hora después del máximo de despren-
dimiento de calor se añade una mezcla emulsificada de 100
partes de agua, 15 partes de cada uno de los agentes ten-
15 sioactivos utilizados en la carga inicial, 240,1 partes
de la mezcla de acrilato de butilo y acrilonitrilo (ABAN)
previamente preparada, 4 partes de 2-metil-5-vinilpiridina,
4,9 partes de MAM y 2 partes de solución de APS al 10%.
Después de 15 minutos, se añaden 4 partes de la solución
20 al 2% de FSS y después de 10 a 20 minutos tiene lugar un
desprendimiento de calor. Una hora después del máximo de
desprendimiento de calor se añade una mezcla previamente
emulsificada de 100 partes de agua, 4 partes de cada uno
de los agentes tensioactivos, 240,1 partes de la mezcla
25 AB/AN, 4,9 partes de MAM y 2 partes de APS al 10%. Después
de 15 minutos, se añaden 4 partes de solución al 2% de FSS,
entonces tiene lugar un desprendimiento de calor y se con-
tinúa la agitación durante 3 horas. Se añade un agente de
expulsión que consiste en 8 partes de FSS al 2% y 0,4 par-
30 tes de hidroperóxido de butilo terciario (HPT-B). Después



de 3 horas, el contenido de sólidos es de 49,8% (98% de la teoría) y el AB residual, determinado por medio de cromatografía de líquido y gas, es menor de 0,5% con relación al polímero.

5 Una mezcla previamente emulsificada de 200 partes de agua, 15 partes de cada uno de los agentes tensioactivos, 240 partes de VCl_2 , 1 parte de ácido acético al 10%, 0,4 partes de HPT-B, es añadida al recipiente y es agitada durante 15 minutos, acto seguido se añaden 8 partes de FSS al 2% y se mantiene la agitación hasta 2 horas
10 después que se interrumpe el desprendimiento de calor, en cuyo momento la emulsión está dispuesta para la utilización.

15 La emulsión es filtrada a través de una almohadilla de filtro de 5 micras y después se añaden a la dispersión 0,16 partes por 100 partes de polímero de la sal de sodio de un ácido naftaleno sulfónico condensado con formaldehído (NSF), 2 partes de anatasa dispersada en 3 partes de agua por 100 partes de polímero y 0,1 partes de
20 formaldehído por 100 partes de agua. Esta es hilada dentro de HCl acuoso al 20%, es lavada en una solución al 0,1% de formaldehído para eliminar HCl en exceso, es secada por lámparas infrarrojas al mismo tiempo que es soportada sobre una cinta móvil, después es estirada hasta 75% hasta
25 una serie de rodillos mantenidos a $210^{\circ}C$ y se utilizan ciclos suficientes para dar un tiempo de contacto de 30 segundos. Acto seguido la fibra es lubricada con una emulsión al 7% de aceite de poli(metilsiloxano) de 50 cps en agua y es enrollada sobre una bobina. La fibra tiene una
30 tenacidad de 0,42 g/denier, un alargamiento de 400% y pue-



de ser teñida a matices sólidos brillantes con colorantes ácidos.

Ejemplo 2

Una solución que contiene 20 partes de MAM, 0,002 partes del éter metílico de hidroquinona, 20 partes de carbonato de sodio al 0,9% en agua, y 0,98 partes de formaldehído al 36% en 158,04 partes de agua es preparada y calentada a 50°C durante 1 hora. Se prepara también una mezcla de 900 partes de AE y 80 partes de AN.

A un recipiente de resina purgado con nitrógeno mantenido a 30°C se añaden 500 partes de agua, 7 partes de la NaAAPS (27% de sólidos), 7 partes de la sal de sodio de un alcohol sulfato ramificado (28% de sólidos) 122,5 partes de la mezcla AB/AN, 25 partes de la solución de MAM y 0,1 partes de FSS disuelto en 4,9 partes de agua. Después de 15 minutos de agitación se inyectan 0,25 partes de APS disueltas en 12,25 partes de agua y comienza la polimerización en un espacio de 15 minutos.

El resto de las mezclas AB/AN y MAM es emulsificado en 211 partes de agua con 29 partes de cada uno de los agentes tensioactivos antes utilizados y 0,25 partes de FSS. Esto es añadido a la velocidad de 217 partes por hora al recipiente, comenzando 60 minutos después de la iniciación de la polimerización de la primera parte. Una mezcla de 0,72 partes de APS en 35,28 partes de agua es añadida concurrentemente a la velocidad de 6 partes por hora. 2 horas después de completarse las adiciones, se añaden 0,2 partes de FSS en 9,8 partes de agua y 0,5 partes de HPr-B y se continúa la agitación durante 12 horas. En



este momento la concentración de monómero, residual, por análisis cromatografico de gas y líquido, es menor de 0,4, con relación al polímero.

5 El látex es enfriado hasta 20°C, y se añade una mezcla emulsificada de 340 partes de agua, 18 partes de cada uno de los agentes tensioactivos antes utilizados, 428,5 partes de VCl_2 y 14 partes de solución de 2 partes de FSS en 98 partes de agua. Después de 15 minutos de agi-
10 tación se añaden 1,4 partes de HPT-B, y después de 4 ho- ras la conversión es de más de 98% de sólidos.

A 900 partes de la anterior emulsión se añaden 7,2 partes de una solución al 10% de FNS y 22,5 partes de una dispersión con 40% de sólido de anatasa en agua. Acto
15 seguido, la dispersión es hilada en HCl acuoso al 20%, es lavada en un baño de agua para eliminar el HCl en exceso, es secada por lámparas de infrarrojos al mismo tiempo que
20 está soportada sobre una cinta móvil, y es estirada hasta 75% hacia una serie de rodillos poligonales calentados hasta 210°C con un tiempo de contacto de 30 segundos y des-
pués es lubricada con la emulsión de aceite de silicona del ejemplo 2-3 y es enrollada sobre una bobina. La fibra
tiene una tenacidad de 0,42 g/denier, un alargamiento de 370% y menos de 5% de deformación permanente después de
25 haber sido alargada hasta 200% durante 3 horas.

Ejemplo 3

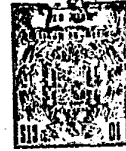
Un reactor de alta presión equipado con un agitador, sistema de control de calor, sistema de puesta a presión con etileno, y 2 bombas inyectoras, es cargado con



1.450 partes de agua, 10 partes de una solución de 2,25 partes de persulfato de sodio en 47,75 partes de agua y 92,7 partes de una mezcla de 450 partes de AE y 13,5 partes de MAM y 6,75 partes de dodecil benceno sulfonato de sodio. El reactor es cerrado, comienza la agitación y se aplica una presión de etileno (E) de 350 kg/cm^2 manométricos, mientras que la temperatura es elevada hasta 60°C . Después de 1 hora a esta temperatura comienza la adición del resto de la mezcla AE/MAM y de solución de persulfato de sodio a una velocidad que completa la adición en 3,5 horas. Al final de la adición, el reactor es enfriado y evacuado a la atmósfera, la emulsión resultante es sometida a separación en vacío para eliminar el AE residual. El polímero tiene una composición de 76,3/21, 3/2,4 de AE/E/MAM por análisis de C, H, y N.

A 542 partes de emulsión sometida a separación (33,17% de sólidos) se añade una mezcla de emulsión previa de 25 partes de una mezcla de la NaAAPS y alcohilsulfato (27,5% de sólidos), 25 partes de agua, 75 partes de VCl_2 , 1,3 partes de AE y 2,6 partes de FSS al 4% en agua. Después de agitar durante 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno se añaden 0,26 partes de HPT-B y tiene lugar un desprendimiento de calor. Después de 3 horas, la emulsión es filtrada y se encuentra que tiene un contenido de sólidos de 37,7% (conversión de 97% de los monómeros).

A 600 partes de la emulsión anterior se añaden 4,7 partes de una solución de 1 parte de PNS en 9 partes de agua, 15 partes de una solución al 37% de formaldehído, y 4,8 partes de anatasa dispersadas en 7,2 partes de agua. Esta mezcla es dejada envejecer durante 1 día a 22°C , y des



pués es extruida a través de un tubo capilar de 0,5 mm dentro de ácido clorhídrico concentrado, es lavada, es secada hasta 1% de humedad, es estirada hasta 50%, es calentada hasta 200% sobre una serie de rodillos poligonales y finalmente es lubricada con la emulsión de aceite de silicona del ejemplo 1 y es enrollada sobre una bobina.

La fibra tiene una resistencia a la tracción de 0,3 g/denier, un alargamiento de 410% y un módulo de retorno, para un retorno del 100% desde el 200%. de 0,008 g/denier. El material es ligeramente más cauchoiide que un polímero preparado a partir de AB/AN 90/8, tal como se evidencia por un mayor módulo de retorno con altas velocidades de retorno.

Ejemplo 4

Se prepara una emulsión polimérica como en el ejemplo 2 excepto que la mezcla de monómeros AB/AN utilizada consiste en 950 partes de AB y 30 partes de AN. La emulsión es tratada e hilada de la misma manera que la emulsión del ejemplo 24 para producir fibras con una tenacidad de 0,40 g/denier, un alargamiento de 390% y un módulo de retorno de 0,009 g/denier.

Ejemplo 5

Se prepara una fibra tal como anteriormente a partir de una emulsión preparada utilizando 980 gramos de AB en lugar de la mezcla de monómeros AB/AN. La fibra tiene una tenacidad de 0,37 g/denier, un alargamiento de 400% y un módulo de retorno de 0,008 g/denier.



Ejemplo 6

Se prepara una solución de 2,8 partes de lauril sulfato de sodio (LSS) y 140 partes de agua desionizada. Se añade, con agitación, una mezcla de 88 partes de acrilato de butilo (AB), 10,00 partes de acrilonitrilo (AN), 1,8 partes de metacrilamida (MAM) y 0,2 partes de N-metilolmetacrilamida (MMA). La mezcla es agitada durante 30 minutos mientras es purgada con nitrógeno y enfriada hasta 20°C. Se añade acto seguido una solución de 0,1 partes de APS en 2 partes de agua seguido por la adición de 0,04 partes de formaldehído sulfoxilato de sodio (FSS) en 2 partes de agua. Se continúa la agitación durante toda la reacción. En un corto tiempo, la temperatura pasa a 52°C, donde es mantenida por un baño de enfriamiento a 20°C. Cuando la temperatura ha descendido hasta 40°C, se añade una solución de 0,05 partes de APS en 1 parte de agua seguido por la adición de 0,02 partes de HPT-B. Después de 4 horas se añade una mezcla de 29,4 partes de VCl₂, 0,6 partes de acrilato de etilo (AE) y 60 partes de agua. Después de 15 minutos se añaden 0,1 partes de APS en 2 partes de agua, 0,06 partes de FSS en 3 partes de agua y 0,02 partes de HPT-D. La temperatura sube rápidamente hasta 35-37°C y después de una hora la reacción está completa: El rendimiento total es de 98 a 100°C.

Una mezcla de 80 partes (sólidos) de la anterior látex y 20 partes (sólidos) de una dispersión comercial de poli(fluoruro de vinilideno) es preparada e hilada como en el Ejemplo 1 de la solicitud anterior, excepto que después de salir del baño de lavado la muestra A es secada con aire y curada durante 5 minutos a 140°C, la muestra B



5 es calentada a 166°C durante 60 segundos después de curar y la muestra C es estirada a 200% y es calentada a 166°C durante 60 segundos después de curar seguido por envejecimiento durante 16 horas a la temperatura ambiente antes de retirar la tensión. Las propiedades de la fibras producidas están indicadas en la Tabla I:

<u>TABLA I</u>	<u>Muestra A</u>	<u>Muestra B</u>	<u>Muestra C</u>
Tenacidad (g/denier)	0,08	0,25	0,23
Alargamiento	90	605	475

10 De una manera similar, se puede producir una fibra reforzada con poli(fluoruro de vinilo) con propiedades similares.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 14 de Junio de 1967, con el número 655.707, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 313.691, expedida el 13 de Enero



de 1966, por: Un procedimiento para producir un copolí-
mero secuencial elastómero, caracterizadas por las eta-
pas de: (A) preparar un latex de un copolímero de cade-
na fundamental de (1) aproximadamente 75 a 99,9% en peso
5 de al menos un monómero polimerizable para dar un poli-
mero cauchoide que consiste en acrilatos de alcoholo
(C₂-C₈) o mezclas de los mismos entre ellos, o con hasta
una cantidad en peso igual de un monómero que consiste
en etileno, propileno o isobutileno; (2) con al menos
10 0,1% hasta menos de 0,5% en peso del copolímero de al
menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente insatura-
do copolimerizable con el monómero cauchoide y eficaz pa-
ra reticular dicho copolímero por una reacción de con-
densación activada separadamente de la reacción de poli-
15 merización; y (3) desde 0 hasta aproximadamente 20% en
peso de al menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente
insaturado; eficaz para aumentar la temperatura de tran-
sición vitrea del copolímero; (B) preparar, separadamen-
te o por polimerización "in situ" en dicho látex del co-
20 polímero de cadena fundamental, un látex de copolímero
de refuerzo de una mezcla de (1) al menos un monómero de
halogenuro insaturado que consiste en cloruro de vinili-
deno, fluoruro de vinilideno, fluorocloruro de vinilide-
no, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y (2) hasta 6%,
25 en peso del polímero de refuerzo, de al menos un monóme-
ro alfa,beta-monoetilénicamente insaturado copolimeriza-
ble con el monómero de halogenuro insaturado; siendo la
proporción en peso del copolímero de cadena fundamental
a la mezcla desde 1:1 hasta 9:1 cuando dicho copolímero
30 de refuerzo se prepara "in situ", y siendo mezclado dicho

2 OCT



5 látex del copolímero de cadena fundamental con dicho látex de copolímero de refuerzo, cuando el último es preparado separadamente para dar una proporción en peso de copolímero de cadena fundamental al copolímero de refuerzo desde 1:1 hasta 9:1.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el látex del copolímero de esqueleto se prepara por polimerización en presencia de un catalizador de radicales libres.

10 3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por las etapas de: (A) polimerizar, en la presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de radicales libres, una emulsión de: (1) acrilato de etilo y/o acrilato de butilo; (2) desde 0,1 hasta menos de 0,5% en peso de monómero reticulador; y (3) hasta aproximadamente 15% en peso de al menos un monómero alfa, beta-monoetilénicamente insaturado eficaz para aumentar la temperatura de transición vítrea del copolímero, produciendo de esta manera un látex de un copolímero de cadena
15 fundamental; (B) añadir a dicho látex una mezcla de (1) cloruro de vinilideno, y (2) desde aproximadamente 0,5 a 6% en peso de la mezcla de al menos un monómero alfa, beta-monoetilénicamente insaturado copolimerizable con el cloruro de vinilideno; y (C) polimerizar la mezcla
20 sobre el copolímero de cadena fundamental en la presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de radicales libres, constituyendo el copolímero de cadena fundamental desde aproximadamente 60 a 70% en peso del polímero total.

30 4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones



ciones 1 a 3, caracterizada porque el latex final resultante es extruido dentro de un baño de coagulación a través de un orificio para producir una estructura perfilada coagulada que se cura a continuación.

5

5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que la estructura perfilada coagulada es estirada antes de curar dicha estructura perfilada.

10

6.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que la estructura perfilada coagulada es curada parcialmente, es estirada, y es curada completamente mientras la estructura perfilada es mantenida en estado estirado.

15

7.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que se aplica un grado continuo de estirado a la estructura perfilada coagulada durante el curado.

20

8.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizadas porque las fibras curadas secadas son calentadas para fundir parcialmente el material de refuerzo, y acto seguido la temperatura es reducida de manera que el material recristaliza.

25

9.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 313.691, expedida el 13 de Enero de 1956 por: "Un procedimiento para producir un copolímero secuencial elastómero".

30

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



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

Madrid,

2 OCT. 1969

P.A.

Alberto de Elizaburo
Por Poder

28.9.69

JJV/BDG.