

376148



28 FEB. 1948

376148

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Docket T-4212, div.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <i>C-08</i>
SUBCLASE <i>E</i>

*Memoria Descriptiva*

sobre:

Perfeccionamientos en la polimerización en emulsión.

=====

*Solicitante:* UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en  
 1230 Avenue of the American, New York, New York 10020,  
 EE.UU. de A.

=====

La presente invención se refiere a un procedi-  
 miento de polimerización en emulsión. De un modo más  
 específico, el invento se refiere a oligómeros que  
 tienen un esqueleto de átomos de carbono y grupos po-  
 5. lares colgantes. Los oligómeros del invento pueden

BAD ORIGINAL



utilizarse como agentes tensioactivos, emulsificantes o espesadores.

Los oligómeros del invento son compuestos terminados en alquilsulfóxido o alquilsulfona con un esqueleto de 4 a 100 átomos de carbono además de los del grupo alquilo. Enlazados a los átomos de carbono de los oligómeros hay grupos polares colgantes. Por lo menos se encuentra presente un grupo polar por cada dos átomos de carbono en la cadena. Los oligómeros son en general hidrosolubles, bien por sí mismos o en forma de las sales alcalinas correspondientes.

El presente invento se refiere al uso de los oligómeros terminados en alquilsulfuro o alquilsulfona como emulsificantes en la polimerización en emulsión, o polimerización de adición de materiales monómeros para producir látices de goma y plástico de los que se pueden obtener polímeros sólidos.

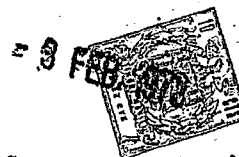
En la polimerización en emulsión, el emulsificante juega un papel principal, no solamente en la propia polimerización, sino también en el acabado del látex y en sus propiedades resultantes. Debido a la necesidad de tener que utilizar los recursos existentes de la forma más eficaz posible, la velocidad de polimerización es un factor de máxima importancia. Es asimismo muy conveniente que el emulsor forme un látex que sea: (1) bajo en discontinuidades macroscópicas, como es el grano, coágulo, o microfóculos, que producen dificultades de manufactura y reducen la utilidad del producto; (2) bajo en formación de espuma puesto que de este modo se evitaría la necesidad de utilizar agentes antiespumantes; (3) de pequeño tamaño



- de partícula o de baja turbidez, puesto que esto aumenta la productividad y también supone un beneficio para su uso final; (4) de baja viscosidad, puesto que esto facilita la transferencia sin pérdidas por aglomeración; (5) de elevada concentración de sólidos látex, puesto que esto aumenta la productividad y disminuye los costos de transporte; y (6) de buena estabilidad mecánica, dando por ejemplo valores bajos en la prueba S-1, puesto que el látex debe resistir el deterioro en almacenamiento, transporte, mezcla, y uso. (En la prueba S-1, el látex se agita a una velocidad normal de 15.000 rpm durante 30 minutos, utilizando un mezclador Hamilton Beach Mixer. Al dejar de agitar la mezcla, se filtra el látex a través de una criba de malla 100 y el coágulo retenido se seca y se pesa. La estabilidad mecánica S-1 de un látex se registra como porcentaje de coágulo seco encontrado durante el agitado, basado en el peso del látex).

- La polimerización en emulsión del presente invento puede aplicarse a la preparación de una amplia variedad de polímeros de adición. Estos polímeros se forman mediante la polimerización de : (1) monómero de insaturación monoetilénica copolimerizables y (2) monómeros diolefínicos conjugados. Entre los polímeros y copolímeros diolefínicos conjugados se encuentran materiales polímeros de butadieno, butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo, butadieno-cloruro de vinilideno, butadieno-metacrilonitrilo y otros. Los polímeros y copolímeros de monómeros de insaturación monoetilénica comprenden materiales polímeros de estireno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilonitrilo, acrilato de etilo, acrilato de etilo-acetato de vini-

- 4 -  
376148



lo, acrilato de etilo-metacrilato de metilo, acrilato de etilo-estireno, acrilato de etilo-acrilato de butilo, acrilato de butilo-acrilonitrilo y otros.

- Los polímeros de adición producidos por la polimerización en emulsión del presente invento pueden ser
5. del tipo del caucho o del tipo del plástico y por consiguiente sus emulsiones pueden denominarse látex de caucho o látex de plástico. El caucho puede definirse como un material capaz de recuperarse desde grandes deformaciones rápidamente y con fuerza y que pueden ser modificados (o ya lo han sido) a un estado en el que sean esencialmente insolubles (pero que pueden hincharse) en disolvente hirviente tal como benceno, metiletilcetona y azeotropo de etanoltolueno u otros.
  10. El caucho en su estado modificado, libre de diluentes, se contrae en el espacio de un minuto hasta alcanzar menos de 1,5 veces su longitud original después de haber sido estirado a la temperatura del ambiente (20-27°C) hasta alcanzar dos veces su longitud y después de haberse mantenido durante un minuto con esa longitud antes de soltarse.
  15. El plástico puede definirse como un material que contiene como componente esencial una sustancia orgánica de gran peso molecular, es sólido en su estado acabado, pero en alguna etapa de su manufactura o en su elaboración en artículos acabados puede recibir forma por fluencia.
  20. Para los fines del presente invento son particularmente preferidos los materiales polímeros del tipo de diolefina conjugada carboxilada. Estos comprenden interpolí-
  - 25.
  - 30.



376148

meros de butadieno y estireno o butadieno y acrilonitrilo con ácidos orgánicos tales como el ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cinnámico, ácido vinilacético, ácido etacrílico, ácido 2-etil-3-propilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido sórbico y otros.

5.

Las cantidades relativas de los monómeros mencionados varían ampliamente, siendo las proporciones bien conocidas por los expertos en la materia. Cuando se trata de látices de butadieno-estireno carboxilados, la cantidad de butadieno y estireno polimerizados varía de un 40 % a un 60 % en peso, aproximadamente, basado en el peso total del látex (v.g., 40 % a 60 % de sólidos polímeros) y la cantidad de componente carboxilo oscila generalmente desde un 0,5 a un 5 %, aproximadamente, del total de monómeros polimerizados.

10.

15.

La solución en emulsión, v.g., la solución acuosa del oligómero, que puede estar o no parcial o completamente neutralizada, contiene de un 20 % a un 50 % de sólidos y tiene una viscosidad sorprendentemente baja, v.g., 1-10 cps con un 10 a un 20 % de sólidos. En general se introducen 100 partes en peso del monómero por cada 4 o 5 partes de sólidos en la solución emulsora a una temperatura de aproximadamente 50°C y a una presión de 2,46-3,10 kg/cm<sup>2</sup> relativos. Estas condiciones son típicas y pueden variarse dentro de amplios límites de acuerdo con la tecnología de la polimerización en emulsión conocida.

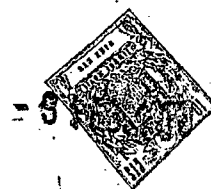
20.

25.

En la tabla que sigue se expone la gama de recetas típicas de polimerización en emulsión y condiciones de reacción.

30.

376148  
T A B L A



Gama de polimerización típica en emulsión

Recetas y condiciones de reacción

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>	
	<u>General</u>	<u>Preferido</u>
Monómero	100	100
Agua	70-240	90-180
Emulsor	2-8	3-6
Modificador	0-1,0	0-0,5
Iniciador	0,2-2,0	0,3-1,5
Electrolito	0-2,0	0-0,8
Agente de Quelación	0-0,1	0-0,07
<u>Condiciones de reacción</u>		
Temperatura °C	-25 a 100	30 a 70
Tiempo, horas	100 - 200	15 - 36

Los diversos modificadores, iniciadores, electro-  
litos y aditivos empleados son de tipo tradicional y son  
bien conocidos por los expertos en la materia. Vease, v.  
g., Whitby, Synthetic Rubber, John Wiley & Sons, Inc. New  
5. York, 1954, páginas 224-283, cuyo contenido se incorpora  
en la presente a título de referencia.

Como modificadores, se suelen emplear más comúnmen-  
te mercaptanos alifáticos. Los iniciadores comprenden  
sistemas de reducción-oxidación, que generan radicales li-  
10. bres, con o sin agentes complexantes, e iones metálicos  
de valencia variable. Son iniciadores comunes los persul-  
fatos, peróxidos, hidroperóxidos, ferricianuros, peroxami-  
nas y compuestos diazoicos como es el diisobutilonitrilo  
diazoico.

15. Después de conseguirse aproximadamente de un 95 a

376148



- un 100 % de conversión de monómero a polímero, se aumenta el pH de la emulsión a 8,5-9,5 con una base como puede ser el hidróxido de amonio. Cualquier monómero sin reaccionar puede separarse burbujeando vapor de agua a través del sistema. Esta operación de separación es
5. lenta y difícil cuando se trata de látices preparados con emulsores tradicionales a causa de la formación de espuma que impide la destilación de monómeros y agua y exige colectores o eliminadores de espuma y una marmita
10. de destilación, tan solo parcialmente llena para evitar la pérdida de látex por arrastre de la espuma. Por el contrario, los látices preparados con los emulsores oligómeros del presente invento pueden separarse rápidamente de una marmita casi llena sin el uso del colector o
15. eliminador de espuma, puesto que forman muy poca espuma o nada. Este comportamiento de los látices emulsionados con oligómeros tiene una significación evidente. A pesar de que se pueden utilizar agentes antiespumantes con látices de emulsores tradicionales, estos agentes se suman
20. al costo y pueden deteriorar las propiedades del polímero apareciendo dicho polímero como una fase separada. Como la separación diluye el látex, se concentra finalmente hasta alcanzar aproximadamente un 50 % de sólido. Esta operación se ve también enormemente facilitada por la ausencia de espuma en los látices emulsores de oligómeros
25. y puede realizarse rápidamente eliminando el agua del látex por destilación en una marmita de destilación. Los látices emulsores tradicionales pueden concentrarse solamente en un aparato que exponga una delgada película del
30. látex, como puede ser un concentrador de discos múltiples,

376143



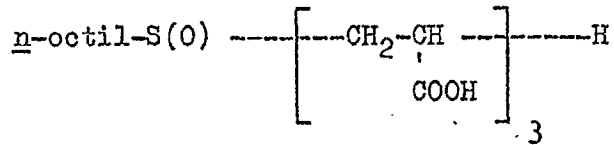
debido a las características espumosas del látex.

EJEMPLO I

Parte A

Para realizar la polimerización de emulsión, se

5. dotaron a una serie de botellas de soda con una capaci-  
dad de 70,96 cc de cápsulas metálicas que tenían un pe-  
queño orificio en el centro. Se dotó a las cápsulas me-  
tálicas de una junta de goma de autohermetización de  
forma que, al añadir materiales o sacar muestras por me-  
10. dio de una jeringuilla hipodérmica, la cápsula quedara  
herméticamente cerrada. Se imprimió rotación en una  
pluralidad de estas botellas, a modo de los rayos de  
una rueda, en un baño con termostato a 50°C y a once re-  
voluciones por minuto. Antes de encapsular las botellas  
15. se purgaron de oxígeno introduciendo un ligero exceso de  
butadieno que se dejó evaporar. El emulsificante utili-  
zado tenía la fórmula:



Siendo este un emulsificante de nuestra preferencia. Se  
disolvió en agua y se añadió suficiente hidróxido de po-  
20. tasio para neutralizar un 67 % de los grupos ácidos.

Los componentes de polimerización, indicados en  
la tabla 1, se depositaron en las botellas, en cantidades  
en gramos iguales al doble de las cifras indicadas.

376148



T A B L A 1

Receta de polimerización en emulsión para un látex de butadieno estireno carboxilado.

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	40.
Estireno	59
Acido itacónico	1
Persulfato de potasio	1
Oligómero	4
Carbonato sódico	0,4
Tetraacetato de etilendiamina tetrasódica	0,05
Mercaptano de dodecilo terciario	0,15
Agua	105

- Al cabo de 22 horas a 50°C la conversión de monómero a polímero resultó virtualmente completa, según se pudo demostrar por un vacío en el interior de la botella cuando se introdujo una aguja hipodérmica a través del orificio en la cápsula. El pH del látex se elevó a 9,2 con amonisco acuoso. Entonces se colocó el látex en un separador y se calentó con agitación pero sin vacío a 90°C. Se burbujeó vapor de agua a 100°C a través del látex. Se separaron por destilación agua y monómero residual hasta que se recogió aproximadamente 100 g. Entonces se dejó de introducir vapor de agua y se practicó el vacío para concentrar más el látex. Durante estas operaciones de acabado prácticamente no se formó espuma, de forma que estas operaciones pudieron realizarse rápidamente sin colectores o separadores de espuma. No se formó coágulo, lo cual indicó que el látex era estable a las fuerzas térmicas y mecánicas. El látex tenía la composi-
- 5.
- 10.
- 15.

376148



ción y propiedades que siguen:

No se formó microfóculo granular o coágulo; 52,5 % de sólidos; pH 6,2; tensión superficial 73 d/cm; viscosidad de Brockfield 180 cps; turbidez 0,53.

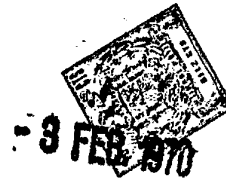
5. Las propiedades anteriores demuestran claramente que se formó un látex muy conveniente. La turbidez no es demasiado elevada para una utilización óptima, y aún así la viscosidad es de un valor satisfactorio para una transferencia eficiente. El contenido de sólidos es su-
10. ficientemente elevado para una producción y transporte económico. La elevada tensión superficial, que facilita las operaciones de acabado y elimina la necesidad de utilizar agentes antiespumantes, puesto que el látex no forma espuma, va acompañado por una buena estabilidad en el
15. separador.

- El látex anterior es considerablemente superior a los obtenidos utilizando emulsores tradicionales, como son los sulfonatos de alquilbenceno, a un 50 % de sólidos, tienen una tensión superficial de 30-40 d/cm y forman fácilmente espuma al ser agitados, cuya espuma interfiere en el acabado y uso.
- 20.

#### Parte B

- Empleando el oligómero descrito en la parte A de este ejemplo, con diferentes niveles y con diferentes
25. grados de neutralización con hidróxido de potasio como emulsor de polimerización en la receta de la tabla 5, las propiedades de látex variaron dentro de una amplia región de la zona satisfactoria. En la tabla 6 se exponen los datos de nueve experimentos diferentes.

- 11 -  
376148



T A B L A 2

Comportamiento de polimerización y propiedades de látex utilizado n-Octil-S(O)-(ácido acrílico)<sub>3</sub>-H a diversos niveles y % de neutralización, como emulsificante

Experimento Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Partes de oligómero	3	4	5	3	4	5	3	4	5
% de Neutralización	10%	10%	10%	31%	31%	31%	53%	53%	53%
Horas hasta un 100% de conversión	21	21	16	21	16	16	21	21	21
Coágulo por ciento de monómero	0,1	0,0	0,0	0,37	0,3	0,3	0,6	0,4	0,5
Tensión superficial d/cm	60	56	54	64	64	64	64	66	67
Turbidez	1,0	0,7	0,5	0,7	0,3	0,2	1,0	0,4	0,3
Viscosidad de Brookfield, cps a 48-50 % de sólidos	60	56	54	64	64	64	64	66	67
Latex pH	4,5	4,4	4,4	5,0	5,1	5,0	5,3	5,4	5,5

Los datos anteriores demuestran que a pesar de las variaciones habidas en la cantidad y grado de neutralización del oligómero, el tiempo de reacción es corto, el coágulo y viscosidad del látex son siempre bajos y la tensión superficial es elevada. Estas son las tendencias que se

5. desean obtener con cada uno de estos parámetros. La turbidez del látex varía de 0,21 a 1,02, lo cual se encuentra dentro de una región satisfactoria, de forma que este oligómero tiene la cualidad deseada de dar un buen comportamiento y buenas propiedades de látex dentro de una amplia gama de variables impuestas.
- 10.

- La estabilidad de los látices producidos por los experimentos 2, 3, 5 y 6 quedó demostrada añadiendo a 100 partes de los sólidos de látex 300 partes de carbonato cálcico seco. El pH del látex se elevó a 9 con amoníaco y se añadió suficiente agua para que los sólidos de la mezcla
- 15.



formaran 68 %. Otras materiales en el sistema fueron un espesador de poliacrilato para elevar la viscosidad y, para conseguir estabilidad, una parte de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mas una parte de sal sódica de ácidos naftalensulfónicos condensados. En esta prueba ninguno de los látices produjo coágulo. Así, demostraron poseer una estabilidad satisfactoria para uso comercial con materiales de relleno.

5.

La estabilidad con el material de relleno sin utilizar  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  y la sal sódica de ácido naftalensulfónico condensado se consiguió aumentando el nivel de ácido itacónico de 1 a 1,5 y disminuyendo el estireno de 59 a 58,5 y empleando 5 partes del oligómero, que se neutralizó en un 25 %, en la receta de polimerización de la parte A. El látex mostró solamente 0,1 parte de coágulo

10.

15.

por 100 partes de monómero, tenía 0,29 de turbidez y a un nivel del 52 % de sólidos tenía solamente una viscosidad de 110 cps. Estas son propiedades sobresalientes para un látex. Se elevó el pH del látex a 7 con KOH, se calentó a una temperatura superior a  $90^\circ\text{C}$  en un aparato de destilación y se introdujo vapor de agua atmosférico en el látex para destilar conjuntamente monómeros residual con el agua.

20.

25.

En estas condiciones, un látex preparado empleando un emulsor tradicional de alquilbenzeno sulfonado formará espuma, por lo que el flujo de vapor de agua se mantiene bajo para evitar que esta espuma penetre en el recipiente. El flujo lento de vapor de agua y el largo tiempo de permanencia necesario para separar los monómeros residuales diluye el látex desde un 50 % de sólidos a tan solo un 20 % de sólidos. Para la prueba de estabilidad al mate-

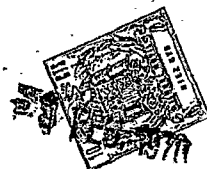
30.

376 148



- rial de relleno es necesario concentrar la mezcla a un mayor contenido de sólidos. Por el contrario, con el látex del invento se efectúa un flujo rápido de vapor de agua puesto que prácticamente no se forma espuma, y
5. cómo la separación de monómero residual se realiza en un corto espacio de tiempo, el látex se diluye solamente hasta un 45 % de sólidos partiendo del valor original del 50 %. Con este nivel de sólidos el látex se utiliza en la prueba de estabilidad al material relleno sin concen-
10. tración, aún después de elevar el pH a 9 con KOH. El sistema es estable sin el uso de los adyuvantes mencionados anteriormente. Como estos adyuvantes son hidrófilos se considera que la resistencia al agua del producto final es mejor sin los mismos.
15. Parte C
- Mas adelante se exponen datos para demostrar que el oligómero del invento forma un látex el cual, para un valor dado de turbidez y contenido de sólidos, tiene una viscosidad mas baja que un látex preparado utilizando el
20. oligómero  $n$ -octil-S-(acrilonitrilo)<sub>8</sub>-(ácido acrílico)<sub>8</sub>-H. Se observará que a medida que disminuye la turbidez, v.g. a medida que disminuye el tamaño de partícula del látex un tipo de látex dado a un cierto porcentaje de sólidos muestra un aumento en viscosidad. Es importante que un
25. látex sea fluido para evitar pérdidas por retención en la transferencia, por lo que se considera que una viscosidad inferior es una propiedad de gran utilidad y ventaja. En la tabla 3 los látices fueron preparados utilizando la receta dada en la parte A de este ejemplo. Los datos para el oligómero, R-S-(O)-(ácido acrílico)<sub>3</sub>, proceden
- 30.

376148



de la tabla 2. Todos los contenidos de sólidos se encuentran dentro de la escala 48-50 %.

T A B L A 3

Viscosidad de látices preparados utilizando oligómeros de n-Octil-S(O)-(ácido acrílico)<sub>3</sub>-H o n-Octil-S-(acrilonitrilo)<sub>8</sub>-(ácido acrílico)<sub>8</sub>-H a diversos niveles de turbidez

<u>Turbidez</u>	<u>Viscosidad de Brookfield, cps del latex</u>	
	<u>n-Octil-S(O)-(ácido acrílico)<sub>3</sub>-H</u>	<u>n-Octil-S-(acrilonitrilo)<sub>8</sub>-(ácido acrílico)<sub>8</sub>-H</u>
0,30	114	1457
0,40	195	1344
0,60	89	243

Estos datos demuestran que el oligómero del invento produce látices con viscosidades inferiores a las del oligómero de referencia.

Parte D.

Según se demostrará más adelante, la preparación de un látex empleando n-octil-S-(O)-(ácido acrílico)<sub>3</sub>-H como emulsor en lugar de n-octil-S(O)<sub>2</sub>-(ácido acrílico)<sub>3</sub>-H, da por resultado un coágulo reducido sin cambios notables en otras propiedades. Es importante reducir al mínimo el coágulo porque: (1) representa un desperdicio de materia prima y (2) hay una pérdida de tiempo de producción debido a la necesidad de tener que limpiar los aparatos con mayor frecuencia. La receta de polimerización fué igual a la expuesta en la tabla 1, a excepción de que se emplearon 4 o 5 partes del oligómero. Las reacciones se llevaron a cabo durante 64 horas a 50°C y todas ellas alcanzaron de un 98 % a un 100 % de conversión. Los resultados



se exponen en la tabla 4, demostrándose que el uso del oligómero de sulfóxido produjo menos coágulo.

T A B L A 4

Propiedades del látex influenciadas por el uso de oligómeros terminados en alquilsulfóxidos o alquilsulfona como emulsores de polimerización.

Tipo de oligómero	Partes de coágulo por 100 monómero		Viscosidad de Brockfield, cps		Turbidez	
	Sulfóxido	Sulfona	Sulfóxido	Sulfona	Sulfóxido	Sulfona
5% de neutralización de oligómero						
4 partes de oligómero	0,2	0,5	140	103	0,4	0,5
5 partes de oligómero	0,0	0,4	143	155	0,4	0,4
15% de neutralización de oligómero						
4 partes de oligómero	0,3	0,4	200	138	0,3	0,4
5 partes de oligómero	0,2	0,4	288	210	0,2	0,4
25% de neutralización de oligómero						
4 partes de oligómero	0,2	0,3	230	165	0,2	0,3
5 partes de oligómero	0,2	0,2	380	315	0,2	0,2

Parte E

Los oligómeros del presente invento difieren de

5. los oligómeros objeto de la solicitud de patente Estadounidense número de serie 547.743, presentada el 5 de mayo de 1966, para la etapa u operación de oxidación. El uso de estos oligómeros como emulsificantes en la formación de látices, según se expone en la solicitud de patente Estadounidense número de serie 562.097, presentada el 1 de ju-

10.

376 148

59



lio de 1966 y en la solicitud de patente Estadounidense número de serie 562.098, presentada el 1 de julio de 1966, puede ir acompañado por oxidación in situ. Los datos que siguen se presentan para comparar la preoxidación y cualquier oxidación que pudiera tener lugar in situ.

5.

La receta de polimerización fué idéntica a la es- puesta en la parte A de este ejemplo. El oligómero fué también el mismo a excepción de que no se oxidó una parte. Había suficiente persulfato potásico para oxidar un 34 % del oligómero de la receta. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 5.

10.

T A B L A 5

Efecto producido en el comportamiento de la polimeriza- ción de preoxidación contra la oxidación in situ del oli- gómero.

Experimento Nº	1	2	3	4	5	6
Oligómeros	In situ Oxidación			Pre oxidación		
Porcentaje de grupos ácidos neutralizados con KOH	33%	67%	100%	33%	67%	100%
pH del oligóme- ro acuoso al 10%	5,5	6,5	8,8	4,8	5,6	8,7
% de conversión	87%	2%	0%	99%	99%	77%
Horas	24	64	64	22	22	64
Coágulo, partes por 100 monómero	1,08	0	0	0,23	0,30	0
Turbidez del lá- tex	0,48	---	---	0,42	0,53	21,12
Tensión superfi- cial d/cm					73	

Los datos de la tabla 5 demuestran que la preoxida- ción completa del oligómero produce resultados superiores

376148



dicho ejemplo y parte, la tabla 7 indica el uso de varios oligómeros del tipo R-S-(O)-(ácido acrílico)<sub>b</sub>-H, como emulsores.

T A B L A 7

Polimerización de látex de Acido itacónico/butadieno/estireno(1/40/59) en oligómeros del tipo R-S-(O)-(ácido acrílico)<sub>b</sub>-H

Experimento Nº	1	2	3	4	5	6	7
Oligómero							
R	n-C <sub>8</sub>	n-C <sub>8</sub>	n-C <sub>8</sub>	n-C <sub>8</sub>	n-C <sub>8</sub>	t-C <sub>8</sub>	n-C <sub>10</sub>
b	2,5	3,5	4	6	3	3	3
% de grupos ácidos	25	25	31	42	25	50	25
Neutralizado con KOH							
Látex % de conversión	98	99	97	98	32	22	99
Horas	64	64	64	21	64	64	64
Coágulo, partes por 100 monómero	0	0,5	0,4	0,3	0	8,4	0,5
Turbidez	1,3	0,2	0,3	1,0			0,3
Viscosidad de Brookfield, cps		630	445				680
Tensión superficial d/cm		64	72				63

Los datos expuestos en la tabla 7 demuestran que

5. con R del oligómero del tipo R-S(O)-(ácido acrílico)<sub>b</sub>-H se obtienen bajas conversiones finales de octilo primario o de octilo terciario. Como este comportamiento se representa el esfuerzo necesario para recuperar la materia prima no utilizada, no supone una eficacia óptima en la manufactura de látexes. Si R es n-decilo, el látex parece ser
- 10.



376148

- tan satisfactorio como cuando R es n-octilo. Los valores de b a 2,5 y 6,0 dan turbideces que resultan demasiado elevadas para una manufactura económica, puesto que el tiempo de su ciclo es largo. Las mejores propiedades del látex tienen lugar cuando b se encuentra en la escala de 3 a 4.
- 5.

EJEMPLO III

- En este ejemplo se describe el uso del oligómero del tipo  $R-S(O)-(acrilonitrilo)_a-(ácido\ acrílico)_b-H$ , siendo R es alquilo normal, como emulsores en la preparación de látexes. El procedimiento fué igual al del ejemplo I, parte A. La receta de polimerización difirió de la expuesta en la tabla 1 por un aumento en persulfato potásico (1,25) y un aumento de agua (120).
- 10.

15. Parte A

- Los oligómeros empleados en las polimerizaciones descritas anteriormente estaban representadas por  $n$ -octilo- $S(O)_c-(acrilonitrilo)_8-(ácido\ acrílico)_8-H$ , donde c es uno o dos, y por el precursor de sulfuro sin oxidar. En la receta de polimerización hay persulfato potásico mas que suficiente para oxidar este precursor al oligómero terminado en alquilsulfóxido. En la tabla 8 se presentan los datos obtenidos.
- 20.



FEB. 1970

T A B L A 8

Efecto del valor de  $\alpha$  en  $n$ -Octil-S(O) $_{\alpha}$ -(acrilonitrilo) $_{\beta}$ -(ácido acrílico) $_{\beta}$ -H y del pH de las soluciones acuosas de estos oligómeros, producido en las propiedades del látex.

Experimento Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor de $\alpha$	0	1	2	0	1	2	0	1	2
pH*	5,7	5,7	5,7	6,0	6,0	6,0	6,5	6,5	6,5
<u>Látex</u>									
% de conversión	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Coágulo, partes por 100 monómero	0,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Turbidez	0,4	1,8	2,3	0,9	2,6	2,8	0,8	1,7	2,0
Viscosidad de Brookfield, cps	460	60	50	180	50	50	70	60	50
Tensión superficial d/cm	76	78	76	73	78	74	75	72	76

\* De la solución acuosa. La oxidación del oligómero terminado en alquilsulfuro a sulfóxido o sulfona se llevó a cabo a este pH.

Los datos anteriores demuestran que los oligómeros preoxidados producen látices en los tres valores dados de pH de mayor turbidez que con el precursor sin oxidar. A pesar de que las otras propiedades son similares, este cambio en el tamaño de partículas del látex es un factor importante e indica diferencias en el proceso de elaboración.

Parte B

Se repitieron las polymerizaciones de la parte A de este ejemplo, con cambios en la cantidad de persulfato. En la tabla 9 se exponen los resultados obtenidos y se demuestra que a pesar de que el oligómero sin oxidar no polimeriza al nivel inferior de persulfato, el preoxi-

376148



dado produce un látex de turbidez elevada a ambos niveles de persulfato.

T A B L A 9

Efecto del tipo de oxidación del oligómero y nivel de persulfato en la receta de polimerización producido en el comportamiento y propiedades del látex.

Experimento Nº	1	2	3	4
pH de la solución acuosa de oligómero	6,5	6,5	6,5	6,5
Preoxidación *	No	No	Si	Si
$K_2S_2O_8$	0,4	1,25	0,4	1,25
Régimen inicial de polimerización, porcentaje de conversión/hora	0 %	6,3 %	2,1 %	3,0 %
% de conversión final	0 %	99 %	92 %	100 %
Coágulo, partes por 100 de monómero	0	1,06	0,02	0,01
Turbidez	--	0,39	1,25	1,45

\* Oligómero terminado en sulfóxido.

- Los datos anteriores demuestran que el régimen de polimerización en el precursor sin oxidar es mayor que en el oligómero preoxidado. Esto supone una diferencia importante en lo que se refiere a la economía en la manufactura del látex. La capacidad de utilizar menos iniciador, v.g.,  $K_2S_2O_8$ , con el oligómero preoxidado es de gran valor, puesto que una reducción en su cantidad tendería a mejorar la resistencia al agua del producto final.

Parte C

- En el  $R-S(O)_2-(\text{acrilonitrilo})_8-(\text{ácido acrílico})_{12}-H$ , R es una mezcla con una relación molar 99/1 de n-octilo y n-dodecilo, y su precursor sin oxidar. El pH de ambos oligómeros se ajustó a 6,5 con KOH y ambos oligómeros se

376148

EB. 1970

- utilizaron en una polimerización en cuatro partes a 50 C. Los demás componentes de la polimerización fueron butadieno (40 partes), estireno (59 partes), ácido itacónico (1 parte), junto con 1,5 parte de  $K_2S_2O_8$ , 0,4 parte de  $K_2CO_3$ , 0,07 parte de tetraacetato de etilendiamina tetra sódica, 0,1 parte de mercaptano de dodecilo terciario y 120 partes de agua. A una conversión del 100 %, el látex preparado utilizando precursor sin oxidar mostró 0,03 parte de coágulo por 100 partes de monómero y tenía una turbidez de 0,4. El látex preparado utilizando oligómero terminado en alquilsulfona no tenía floculo previo pero mostró una turbidez de 2,3. Esto demuestra adicionalmente que el uso del oligómero terminado en alquilsulfuro es un proceso diferente al uso de oligómero preoxidado. Obsérvese la variación en la turbidez del látex.

#### EJEMPLO IV

- En este ejemplo se describe el uso del oligómero n-decil-S(O)-(acrilonitrilo)<sub>8</sub>-(ácido acrílico)<sub>8</sub>-H como emulsificante en la preparación de un látex. El procedimiento fué el mismo que en el ejemplo 1, parte A. La receta de polimerización difirió de la indicada en la tabla 1 por un aumento en persulfato potásico (a 1,25) y un aumento de agua (a 120). En la tabla 10 se indican los datos, incluyendose también el comportamiento del oligómero sin oxidar.

- 23 -  
376148-8



T A B L A 10

Efecto sobre el comportamiento de polimerización y propiedades del látex del emulsor oligómero, n-decil-S(O)-(acrilonitrilo)<sub>8</sub>-(ácido acrílico)<sub>8</sub>-H y su precursor sin oxidar.

Experimento N°	1	2	3	4	5	6
Preoxidación de oligómero	No	Si	No	Si	No	Si
pH del oligómero (neutralizado con KOH)	5,7	5,7	6,5	6,5	9,0	9,0
% de conversión	84 %	95 %	91 %	100%	92 %	100%
Turbidez	0,15	0,40	0,17	0,14	0,16	0,10
% de sólidos	41 %	46 %	44 %	48 %	44 %	48 %
Viscosidad de Brookfield, cps	930	4950	2325	10.000	3300	19.500

Estos datos indican las diferencias esenciales en turbidez sólomente al nivel inferior de pH. Otra diferencia entre la preoxidación y el uso de precursor sin oxidar parece ser la conversión final más elevada conseguida con la preoxidación, a pesar de que hay suficiente persulfato potásico en la receta para oxidar completamente in situ el precursor sin oxidar.

EJEMPLO V

Este ejemplo es similar al ejemplo IV, a excepción de que el oligómero era n-decil-S(O)-(acrilonitrilo)<sub>10</sub>-(ácido acrílico)<sub>20</sub>-H. Los datos se exponen en la tabla 11.

- 24 -  
376148



T A B L A 11

Efecto producido en el comportamiento de la polimerización y propiedades del látex del emulsor oligómero  $n$ -decil-S(O)-(acrilonitrilo)<sub>10</sub>-(ácido acrílico)<sub>20</sub>-H y su precursor sin oxidar.

Experimento Nº.	1	2	3	4	5	6
Preoxidación del oligómero	No	Si	No	Si	No	Si
pH del oligómero (neutralizado con KOH)	5,9	5,6	6,5	6,5	9,0	9,0
% de conversión	99 %	100%	100%	100%	100%	100%
Coágulo, partes por 100 monómero	0,31	0,03	0,08	0,03	0,06	0,02
Turbidez	0,39	0,72	0,80	0,79	0,58	0,60
Viscosidad de Brookfield, cps	170	250	230	330	280	420
% de sólidos	47	48	47	47	47	47

Estos datos establecen que al nivel inferior de pH el precursor no oxidado forma un látex con menor turbidez que el oligómero preoxidado. A otros niveles de pH, los dos procesos son equivalentes en lo relacionado con las propiedades del látex. Todos los látexes tienen valores de turbidez, viscosidad y coágulo con utilidad para la manufactura de látices.

5.

EJEMPLO VI

En este ejemplo se describe el uso de oligómeros del tipo R-S(O)-(A)<sub>a</sub>-(acrilamida)<sub>b</sub>-H, como emulsificantes en la preparación de látices. R es un grupo alquilo y A es ácido acrílico o ácido itacónico. El procedimiento fué igual al del ejemplo I, parte A, y la receta de polimerización fué la indicada en la tabla 1, a excepción de que se

10.



emplearon 5 partes de oligómero sin neutralizar. También se indica el comportamiento del oligómero no oxidado. Los datos se exponen en la tabla 12.

T A B L A 12

Efecto producido sobre el comportamiento de la polimerización y propiedades del látex del oligómero R-S(O)-(A)<sub>a</sub>-(acrilamida)<sub>b</sub>-H y su precursor no oxidado en estado no neutralizado.

R	Experi- mento Nº	A <sup>≠</sup>	a	b	Preoxi- dación	% Conver- sión	Partes de coágulo por 100 monómero	Viscosi- dad de Brookfield cps
n-C <sub>8</sub>	1	I	2	18	Si	99 %	0,04	220
n-C <sub>8</sub>	2	I	2	18	No	99 %	0,19	340
n-C <sub>12</sub>	3	I	2	18	Si	100 %	----	200.000
n-C <sub>12</sub>	4	I	2	18	No	-----	100% Gel	-----
n-C <sub>8</sub>	5	I	4	16	Si	99 %	0,39	2.000
n-C <sub>8</sub>	6	I	4	16	No	98 %	0,56	2.965
n-C <sub>8</sub>	7	I	4	36	Si	100 %	0,16	200
n-C <sub>8</sub>	8	I	4	36	No	100 %	0,14	310
n-C <sub>8</sub>	9	I	1,1	13,9	Si	100 %	0,12	1.140
n-C <sub>8</sub>	10	I	1,1	13,9	No	99 %	0,42	1.800
t-C <sub>8</sub>	11	I	2	18	Si	100 %	1,07	124
t-C <sub>8</sub>	12	I	2	18	No	99 %	0,90	104

<sup>≠</sup> I = Acido itacónico; A = Acido acrílico.

EJEMPLO VII

5. En este ejemplo, el tipo de oligómero fué igual al empleado en el ejemplo VI. La receta de polimerización se cambió a: Estireno 70, acrilonitrilo 30, persulfato de potasio 1,25, oligómero no neutralizado 5, carbonato sódico 0,4, tetraacetato de etilendiamina tetrasódica 0,05,
10. mercaptano de dodecilo terciario 0,15 y agua 120. En la tabla 13 se indica los datos.

376148

T A B L A 13

Efecto producido en el comportamiento de la polimerización y propiedades del látex del oligómero R-S(O)-(A)<sub>a</sub>-(acrilamida)<sub>b</sub>-H y su precursor no oxidado.

Experi- mento Nº	A*	R	a	b	Preoxi- dación	% de con- versión	Coágulo, phm <sup>***</sup>
1	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	2	18	Si	98 %	nada
2	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	2	18	No	97 %	"
3	A	<del>XXXX</del>	4	16	Si	98 %	"
4	A	<del>XXXX</del>	4	16	No	98 %	"
5	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	4	16	Si	98 %	"
6	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	4	16	No	96 %	"
7	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	4	36	Si	97 %	"
8	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	4	36	No	97 %	"
9	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	1,1	13,9	Si	98 %	"
10	I	<u>n</u> -C <sub>8</sub>	1,1	13,9	No	98 %	"
11	I	<u>t</u> -C <sub>8</sub>	2	18	Si	88 %	"
12	I	<u>t</u> -C <sub>8</sub>	2	18	No	todo gel	

\* I es ácido itacónico, A es ácido acrílico

\*\* phm representa partes por 100 partes de monómero

\*\*\* El grupo R en este oligómero era una fracción de 0,975 mol de n-octilo y una fracción de 0,025 mol de n-dodecilo.

Lógicamente se pueden efectuar variaciones sin desviarse del espíritu del invento.

- N O T A -

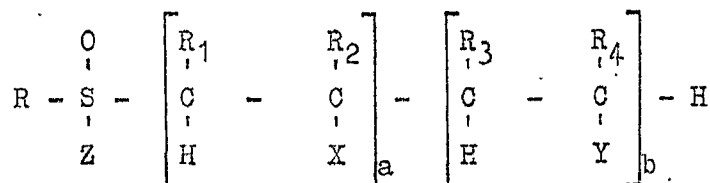
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son



susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constatar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 19 de noviembre

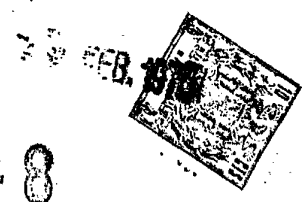
5. de 1968, bajo el número 777.175, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.-Perfeccionamientos en la polimerización en emulsión, caracterizados porque se efectúa una polimerización por adición de un monómero etilénicamente insaturado, un monómero diolefínico conjugado o mezclas de los mismos en presencia de un emulsificante de fórmula



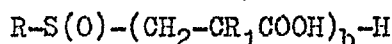
- en la que R es un grupo alquilo primario de cadena recta, primario de cadena ramificada, secundario o terciario, que tiene de 5 a 20 átomos de carbono o mezclas de los mismos; R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno, metilo etilo o -COOH; R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son hidrógeno, metilo, etilo, -COOH ó -CH<sub>2</sub>COOH; Y es un grupo fuértemente hidrófilo y es -CONH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>OH o -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO; X es Y o un grupo menos hidrófilo y es -COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, -CONHCH<sub>2</sub>OH, -CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CONHCH<sub>3</sub>, -CONHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -COOCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CN, -OOCCH<sub>3</sub>, -OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ó

376148



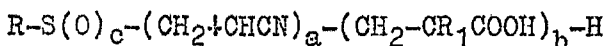
$-\text{COOCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ ;  $a + b$  es de 2 a 50; y  $\frac{a}{a + b}$  es de 0 a 1 menos que X sea un grupo menos hidrófilo en cuyo caso  $\frac{a}{a + b}$  es inferior a 0,6; y Z es oxígeno o nada.

5. 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho emulsificante tiene la fórmula



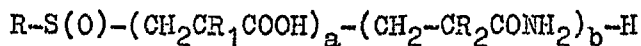
en la que R es un grupo alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;  $\text{R}_1$  es hidrógeno o metilo, y b es de 2 a 50.

10. 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho emulsificante tiene la fórmula



15. en la que R es un alquilo primario o secundario que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, C es 1 ó 2,  $\text{R}_1$  es hidrógeno o metilo,  $a + b$  es de 4 a 50 preferentemente 16, y  $\frac{a}{a + b}$  es de 0 a 0,6, preferentemente 0,5:

4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho emulsificante tiene la fórmula



20. en la que R es un alquilo primario o secundario que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;  $\text{R}_1$  es hidrógeno, metilo, o  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  $\text{R}_2$  es hidrógeno, o metilo;  $a + b$  es de 6 a 50,  $\frac{a}{a + b}$  es de 0,075 a 0,40.

25. 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicha polimerización de monómero se lleva a cabo en presencia de un agente carboxilante.



376148

5. 6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque dicho agente carboxilante se elige del grupo formado por ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cinnámico, ácido vinilacético, ácido etacrílico, ácido 2-etil-3-propilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico y ácido sórbico.
10. 7ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el material monómero se elige entre butadieno y estireno.
- 8ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizado porque el material monómero se elige entre butadieno y acrilonitrilo.
15. 9ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el material monómero se elige entre un éster de acrilato con una pequeña cantidad de por lo menos un monómero de vinilo.
20. 10ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque dicho éster de acrilato es acrilato de etilo y dicho otro monómero de vinilo es una mezcla de: (1) estireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo o acetato de vinilo, con (2) ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico.
25. 11ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque dicho éster de acrilato es acrilato de butilo y dicho otro monómero de vinilo es acrilonitrilo.

8 FEB 1970

376148

12ª.- Perfeccionamientos en la polimerización en emulsión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 8 FEB. 1970

UNIROYAL, INC.

GOMEZ ACEBO Y MODEY  
a. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

