

P - 46.315

13.308
(Div.)

387640



27 FNE 371

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C08
SUBCLASE D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STANDARD BRANDS CHEMICAL INDUSTRIES, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 200 Blue Hen Mall, Dover, Delaware,
Estados Unidos de América.

por: "METODO PARA ESPESAR UN SISTEMA ACUOSO"
(Clase Internacional C08d)

387640



La presente invención se refiere a un método para
espesar un sistema acuoso, por ejemplo una dispersión o so-
lución, especialmente una dispersión o solución, especial-
mente una dispersión de sólidos polímeros, por adición de
5 agentes espesantes.

Se han propuesto muchos agentes espesantes para
aumentar la viscosidad de sistemas acuosos, incluyendo dis-
persiones tales como látex de polímeros naturales o sintéti-
cos, en revestimientos u otras diversas aplicaciones en que
10 se emplean tales sistemas acuosos. Entre estos agentes ante-
riormente propuestos están las sales de poliácido acrílico
y poliácido metacrílico, y los productos hidrolizados de és-
teres, amidas o nitrilos del ácido acrílico. Estos agentes
espesantes son añadidos usualmente en cantidades relativa-
15 mente grandes, en forma de soluciones muy viscosas, para co-
municar el necesario efecto de espesamiento al sistema acuo-
so.

Se encuentran numerosos problemas en la prepara-
ción y uso de los agentes espesantes anteriormente propues-
20 tos. Por ejemplo, la etapa de hidrólisis del agente espesan-
te hidrolizado ha de ser controlada cuidadosamente, para ob-
tener un agente de espesamiento (o espesante) que posea la
capacidad de espesamiento deseada. Además, el usuario del
agente espesante hidrolizado ha de almacenarlo usualmente
25 en su estado viscoso, y ha de tener equipo que mezcle uni-
formemente el agente espesante con el sistema acuoso a espe-
sar. Además, se ha hallado que la cantidad relativamente
grande de agente espesante requerida altera las proporci-
ones relativas de materiales sólidos dentro de una dispersión
30 acuosa, y causa a menudo que se vean afectadas adversamente

387640

275



las propiedades físicas y características químicas resultan
tes de la dispersión, cuando se usa como adhesivo o revesti
miento.

5 También se han propuesto diversos agentes disper
santes (o dispersantes), tales como laurilsulfato sódico,
para ser usados en la producción de pastas de estampar, tin
tas, o revestimientos similares para productos textiles, pa
pel y productos similares. Sin embargo, muchos de estos agen
tes hacen que los revestimientos resultantes sean sensibles
10 al agua, y que les falte la solidez al frote y solidez al
lavado deseadas para aplicaciones específicas.

Según la presente invención, se usa una composi
ción de látex estable que comprende una dispersión acuosa
de un copolímero preparado en medio acuoso ácido, por copo
limerización en emulsión de un material monómero que contie
15 ne de 20 a 55% en peso de ácido metacrílico, hasta 10% del
cual puede estar reemplazado por uno o más monómeros distin
tos, cada uno de los cuales contiene al menos un grupo car
boxilo, de 3 a 35% en peso de un éster de un anhídrido de
20 ácido carboxílico etilénicamente insaturado y un alcohol o
fenol polioxietilado, y comprendiendo el resto aproximada
mente 35% en peso de estireno, butadieno o una mezcla de
ellos, opcionalmente junto con una pequeña cantidad de uno
o más monómeros distintos copolimerizables, etilénicamente
25 insaturados.

Los presentes látex pueden ser usados como agen
tes espesantes polímeros in situ, que pueden ser almacena
dos fácilmente y mezclados luego con un sistema acuoso a es
30 pesar, y que pueden ser usados en cantidades relativamente
pequeñas, obteniéndose excelentes efectos de espesamiento.

387640

2731



Además, los látex tienen una eficacia de espesamiento tan grande que formarán soluciones viscosas con soluciones acuosas diluídas de materiales inorgánicos u orgánicos, así como con la propia agua. Además, las dispersiones polímeras formadas con los presentes látex producirán pastas de pigmento, tintas, aglutinantes y revestimientos similares que presentan solidez al frote y/o solidez al agua perfeccionadas.

Ventajosamente, se ha hallado que los presentes látex ácidos pueden ser empleados como agentes espesantes in situ. Se entenderá que el término "agente espesante in situ", tal como aquí se usa, se refiere a un agente espesante que puede ser añadido a un sistema acuoso en estado relativamente no viscoso, ser mezclado uniformemente con él, y ser convertido luego al estado muy viscoso con el sistema acuoso. El presente látex ácido puede ser mezclado con un sistema acuoso ácido o ligeramente alcalino, y la viscosidad del sistema acuoso puede ser aumentada mucho luego, por simple adición de un material alcalino para ajustar el pH del sistema hasta un valor mayor, más alcalino, es decir, un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10.

Además, también se ha hallado que, por elección apropiada del contenido monómero del material monómero usado para formar el látex ácido, se puede hacer que el producto de látex resultante presente propiedades adecuadas para ser usado como espesante para sistemas de agua o que contienen agua, o como estabilizador, emulsificador o dispersante para látex, suspensiones de pigmento, tintas de imprimir u otras dispersiones acuosas que pueden contener también, o no, disolventes orgánicos.

387640



Se ha hallado que la cantidad de ácido metacrílico contenido en el material monómero usado para preparar los presentes látex ácidos es crítica. El nivel máximo del ácido metacrílico monómero es 55% en peso. Por encima de este nivel, aparentemente tiene lugar la homopolimerización del ácido, ya que hay formación de un prefloculado, es decir, sólidos polímeros coagulados inestables que se separan del sistema de polimerización en emulsión. La óptima eficacia de espesamiento del látex, cuando se usa como agente espesante, se obtiene usualmente usando ácido metacrílico en cantidades mayores del 45% en peso. A menudo, la reducción de la cantidad de ácido metacrílico por debajo del 50% en peso, basado en el material monómero, tiene como resultado una caída acusada de la eficacia de espesamiento. Por tanto, para la finalidad de preparar agentes espesantes, la cantidad de ácido metacrílico es preferiblemente de 40 a 55% en peso, basado en el material monómero usado.

Tal como aquí se usa, el término "eficacia de espesamiento" se refiere a la comparación de un aumento de viscosidad, o efecto de espesamiento, producido por la adición de una cantidad mínima de agente espesante según la presente invención a un sistema acuoso, por ejemplo una dispersión acuosa de un material polímero u otro material insoluble, con el producido por la misma cantidad de otro agente de espesamiento.

Para preparar látex adecuados como emulsificantes, dispersantes o estabilizadores, se ha hallado que son necesarios niveles menores de ácido metacrílico. El nivel óptimo del ácido es 30% en peso. Aparentemente, esta cantidad representa el punto de equilibrio entre las propiedades de

387640



estabilización y las propiedades de espesamiento del látex resultante. Así, a medida que la cantidad de ácido en el material monómero aumenta por encima del 30% en peso, el látex obtenido actuará también como espesador. Cuando se reduce la cantidad de ácido, también disminuyen las propiedades de estabilización, siendo el nivel mínimo de ácido metacrílico 20% en peso, basado en el material monómero. Por debajo de este nivel se reduce sustancialmente la solubilidad del látex en solución alcalina, por ejemplo en un sistema que contenga amoniaco.

Se entenderá que el monómero ácido metacrílico puede ser sustituido por otros monómeros que contengan carboxilo, en pequeñas cantidades, por ejemplo de hasta 10% en peso basado en el peso total del material monómero. Entre los materiales monómeros que contienen carboxilo que se pueden usar se encuentran los ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico; ácidos policarboxílicos tales como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; ésteres parciales de los ácidos policarboxílicos, tales como itaconato de monometilo, itaconato de monobutilo y fumarato de monobutilo; y anhídridos tales como anhídrido maleico. Preferiblemente se usa solo el ácido metacrílico, ya que no parece que los otros monómeros que contienen carboxilo mejoren las propiedades de estabilización o la eficacia de espesamiento del látex resultante.

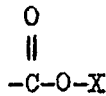
En la neutralización de látex ácidos que se emplean como agentes espesantes o como emulsificantes, el látex (emulsión) ácido resultante de la reacción de polimerización puede ser tratado inicialmente con una solución acuosa de un material alcalino, para efectuar la neutralización

387640

27



de los grupos carboxilo del polímero, formando grupos



5 donde X es el catión del material alcalino. Según que el látex haya de ser usado como agente espesante in situ o como emulsificante (o como agente espesante que tenga alta viscosidad), el pH del látex ácido puede ser ajustado tras haber sido mezclado el látex ácido con el sistema acuoso a espesar, o antes de la adición al sistema acuoso. También se
10 apreciará que una concentración diluída del látex ácido puede ser añadida directamente a un látex que tenga pH alcalino, durante la agitación continua.

15 La invención se dirige a un método para espesar un sistema acuoso, que comprende añadir el látex ácido de los copolímeros de ácido metacrílico antes descritos, preferiblemente en cantidades de 0,2 a 2,0% en peso, a un sistema acuoso, y ajustar después la alcalinidad del sistema a un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10, para causar un aumento de la viscosidad del sistema acuoso.
20

25 Se entenderá que para espesar un sistema acuoso se puede emplear cualquier cantidad deseada del látex ácido que efectúe el efecto de espesamiento deseado. Así, el límite superior de la cantidad de látex ácido usado está determinado primordialmente por la eficacia del espesador o estabilizador utilizado. Sin embargo, según se ha descrito antes, una ventaja del presente látex ácido de la invención es su alta eficacia de espesamiento, y, en consecuencia, la relativamente pequeña cantidad del mismo que puede emplearse. Así, se ha hallado que de 0,2 a 2,0% en peso del agente
30

387640

27 FIVE



espesante, basado en el peso del sistema acuoso a espesar, espesa ventajosamente el sistema acuoso hasta la viscosidad deseada. Cuando se usa como agente dispersante, se ha hallado que se requieren cantidades considerablemente mayores del látex ácido neutralizado. Usualmente se requiere de 20 a 50% en peso de la sal del látex ácido, basado en el peso en seco de los sólidos a dispersar en el sistema acuoso.

5

10

15

20

Se entenderá que las dispersiones diluídas de los presentes látex ácidos, adecuados como agentes espesantes, se hacen extremadamente viscosas cuando son neutralizadas con un material básico. Cuando se añaden a un sistema acuoso, el espesamiento puede tener lugar a partir de la alcalinidad libre o añadida. Como agente espesante in situ, el látex puede ser añadido a un látex ácido, sin que tenga lugar ningún espesamiento aparente hasta que el pH del sistema sea elevado hasta un pH de al menos aproximadamente 8. Como se ha indicado antes, este espesamiento in situ limita la necesidad de manipular material viscoso para reforzar la viscosidad de sistemas acuosos en muchas aplicaciones diferentes.

25

30

El látex ácido producido por polimerización en la emulsión acuosa tendrá generalmente un contenido de sólidos polímeros que puede variar entre 25 y 45% en peso, basado en el total de látex producto. Se ha hallado que cuando se usa como espesante ya espesado, se deben preparar primero sales que contienen de 1 a 3% en peso de sólidos polímeros, diluyendo el látex ácido con agua hasta el nivel de sólidos deseados (es decir, de 1 a 3% en peso). Después se agita el látex y se añade lentamente la base deseada, a concentración de 15 a 20% en agua, hasta que se aclara la solución

387640

27



resultante. Esta solución clara puede ser usada luego como agente espesante para diversas aplicaciones. Cuando se usa como espesante in situ, para espesar un sistema ácido o neutro, el látex ácido puede ser añadido a un sistema acuoso con el contenido de sólidos producido durante la reacción de polimerización, es decir, de 25 a 45%. Después se ajusta el pH del sistema acuoso hasta un pH más alcalino, es decir, aproximadamente de 8 a 10. Preferiblemente, el pH se ajusta hasta un intervalo de 9 a 9,5, para obtener la eficacia óptima de espesamiento. Cuando es añadido a un sistema alcalino en cantidades relativamente pequeñas, el látex ácido espesante es diluído preferiblemente hasta un contenido de sólidos de 10 a 15%, antes de la adición.

Se pueden usar diversos materiales alcalinos para ajustar el pH de los látex ácidos. Preferiblemente, los materiales alcalinos son añadidos en concentración diluída de aproximadamente 5 a 25% en peso, basado en la solución, para evitar hidrólisis o neutralización locales que puedan tener lugar debido a agitación insuficiente, y que tienen como resultado una importante formación de gel. Se entenderá que el término "gel" se refiere a materiales polímeros que se aglomeran y tienden a separarse de un sistema acuoso. Entre los materiales alcalinos que son adecuados para ajustar el pH de los látex ácidos están el hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido amónico, etanolamina, morfolina, dietanolamina y similares. Se pueden usar otros materiales alcalinos, pero se prefiere usar aquellos materiales inorgánicos que tienen cationes monovalentes, ya que se ha hallado que las concentraciones elevadas de cationes multivalentes tienden a hacer que los látex áci

387640



27 ENE 1971

dos se desestabilicen y precipiten.

Los látex, es decir, las dispersiones acuosas de los polímeros insolubles en agua, que pueden ser tratados con espesantes aniónicos, deben ser ácidos o sustancialmente neutros, para usar los látex ácidos como agentes espesantes in situ. Estos látex pueden contener emulsificantes de los tipos aniónicos o no iónicos. Entre los emulsificantes aniónicos adecuados que pueden estar presentes se incluyen los sulfatos de alcohol graso superior, tales como las sales sódicas o potásicas de los sulfatos de alcoholes que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, tales como alcohol láurico, sales de metal alcalino o sales de amina de ácidos grasos superiores, tales como las de ácidos grasos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono con sodio o potasio, o con cualquiera de las etanolaminas, tal como trietanolamina, entre los ejemplos de las cuales se incluyen el oleato o estearato de trietanolamina, compuestos sulfonados tales como aceite de ricino sulfonado (teñido) o ácido ricinoleico sulfonado, y compuestos alcohilarílicos sulfonados, tales como terc-octilbencenosulfonato sódico y terc-octilfenolsulfonato sódico. Entre los ejemplos de emulsificantes no iónicos se incluyen los alcohilfenoxipolietoxietanoles que tienen radicales alcohol que contienen de 7 a 18 átomos de carbono y de 9 a 30, o más, unidades de oxietileno, tales como los heptilfenoxipolioxietanoles, octilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles, nonilfenoxipolietoxietanoles, dodecilfenoxipolietoxietanoles y similares; derivados de polietoxietanol de alcohilfenoles con enlaces de metileno; agentes que contienen azufre, tales como los hechos condensando la proporción requerida de óxido de etile

387640

27 ENE



no con nonil-, dodecil-, tetradecil- y similares mercaptanos, o con alcohiltiofenoles que tengan grupos alcohilo de 6 a 15 átomos de carbono; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como láurico, mi
5 rístico, palmítico, oleico, y similares, o mezclas de ácidos, tales como la hallada en el aceite de tall; condensados de óxido de etileno con alcoholes de cadena larga, tales como los alcoholes octílico, decílico, láurico o cetílico; derivados de óxido de etileno de compuestos polihidroxílicos eterificados o esterificados, que tengan una cadena
10 de hidrocarburo hidrófoba, etc.

Las presentes sales polímeras son útiles para dispersiones espesadas de polímeros insolubles en agua de muchos tipos diferentes. Además del látex de caucho natural,
15 se pueden espesar látex artificiales o dispersiones acuosas de polímeros de emulsión de los tipos de monómero vinílicos o acrílicos, etilénicamente insaturados, así como otros tipos elastómeros de polímeros. Entre los ejemplos de dispersiones acuosas que se pueden espesar se incluyen aquellos
20 de copolímeros de estireno con butadieno; copolímeros de butadieno con o sin estireno, y los ácidos alfa-metilencarboxílicos y sus ésteres, nitrilos y amidas, tales como ácido acrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamina y similares; copolímeros de butadieno u otros dienos con ácidos policarboxílicos insaturados, sus ésteres (parciales y totales) y similares, tales como ácido itacónico, itaconato de monometilo y similares; homopolímeros de estireno; copolímeros de
25 75 a 95% de cloruro de vinilo con de 5 a 25% de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo o acetato de vinilo; policloropre
30

38764027 ENE 13



no; homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo; copo
límeros de estireno con anhídrido maleico; homopolímeros y
copolímeros de ésteres del ácido acrílico o ésteres del áci
do metacrílico, tales como aquellos con alcoholes que tie
5 nen de 1 a 8 átomos de carbono, y también copolímeros de
los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacríli
co con cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo,
estireno o similares. Los presentes agentes de espesamiento
son particularmente adecuados para espesar látex de cauchos
10 SBR carboxilados, es decir, copolímeros de butadieno, esti
reno y un ácido carboxílico, o éster parcial del mismo, que
también son formados en un sistema ácido acuoso por polime
rización en emulsión, látex de caucho natural, látex de po
liisopreno y látex acrílicos.

15 Se apreciará que los presentes látex ácidos ha
llan utilidad en muchas aplicaciones diferentes en las que
se requieren agentes espesantes o agentes dispersantes. Por
ejemplo, la capacidad de espesamiento de látex ácido puede
ser usada para aumentar la viscosidad de los materiales que
20 contienen látex, en los que se necesite gran viscosidad pa
ra facilidad de aplicación, por ejemplo extensión, penetra
ción reducida y propiedades de flujo reducidas. Por ejemplo,
las propiedades de flujo reducidas serían particularmente
aplicables a insecticidas y herbicidas, en los que una solu
25 ción acuosa más viscosa se adheriría al follaje u otras su
perficie^s verticales, y no correría tan fácilmente, aumen
tando así la eficacia del material. En el área de la lucha
contra incendios, el agua espesada con los presentes agen
tes de espesamiento tendrá mayor viscosidad, y por tanto se
30 agarrará a superficies verticales y tenderá a acumularse so

387640



bre superficies planas, en las que se reforzarán mucho su acción de enfriamiento y propiedades de sofocación (es decir, exclusión de gases que contengan oxígeno). Así, las sales sustancialmente solubles en agua de los látex ácidos son adecuadas para una variedad de aplicaciones en las que se usan habitualmente agentes espesantes o dispersantes del tipo soluble en agua.

Por ejemplo, como agente emulsificante o dispersante, el presente látex ácido es particularmente eficaz para aumentar la estabilidad mecánica de ciertas composiciones de látex, y en extensores de tintas de imprimir, en los que estabilizará una mezcla de un disolvente (es decir, alcoholes minerales tales como "Varsol"), agua, tinta de imprimir y un látex aglutinante, para proporcionar una composición suave, que no se separa, que fluye libremente, con propiedades de impresión mejoradas. El látex es también particularmente útil como agente dispersante de pigmentos, para comunicar propiedades de flujo a tortas de compresión de pigmentos, comúnmente usadas en la preparación de tintas de imprimir.

También se apreciará que los presentes agentes espesantes encuentran utilidad adicional en el espesamiento de composiciones acuosas a aplicar a productos textiles, tales como adhesivos, aprestos de urdimbre, soportes de alfombras y otras estructuras de pelo, clarificación de agua cruda, tal como el agua salada usada en la recuperación de petróleo de pozos de petróleo agotados, por técnicas de inundación con agua, preparación de lodos de perforación, espesamiento de cosméticos, y similares.

Los siguientes ejemplos específicos son ilustrati

387640 -1



vos usados en el procedimiento de la invención, siendo en peso las partes y proporciones en ellos designadas (según se ha expuesto en la descripción anterior), a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo I

5 En este ejemplo se produce un éster de un alcohol polioxietilado, cargando en un reactor 93,4 partes de un dinonilfenoxipoli(etilenoxi)etanol que contiene 24 moles de óxido de etileno. Después se cargaron en el reactor 6,6 partes en peso de anhídrido maleico y 0,01 partes del éster monometílico de hidroquinona (EMHQ), inhibidor de polimerización. Se cerró el reactor, y fue barrido con nitrógeno gaseoso. Luego se calentó el contenido del reactor hasta 60°C, y fué mantenido a esa temperatura durante 1 hora, obteniéndose una conversión de aproximadamente 100%. Después se enfrió el producto éster resultante, y fué descargado del reactor.

10

15

Ejemplo II

Una dispersión acuosa, es decir, un látex de un butadieno/estireno/ácido metacrílico/semiéster de alcohol polioxietilado (el preparado en el ejemplo I) fué preparada por polimerización en emulsión a una temperatura de 55°C, en un reactor, según la receta siguiente:

20

38764027 E



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Butadieno (Bu)	15
	Estireno (Es)	20
	Acido metacrílico (AMA)	50
5	Ester de alcohol etoxilado (EAE)	15
	Agua destilada	200
	Sal amónica de sulfato de alcohol etoxilado C ₁₂	4
	Acido etilendiamintetraacético	0,5
10	Terc-dodecilmercaptano	0,1
	Persulfato potásico	0,075

La reacción fué continuada durante 7 horas, obteniéndose una conversión de aproximadamente 95%. El látex resultante fué sometido a separación para eliminar cualquier monómero que no hubiese reaccionado, hasta un nivel de sólidos de 35 a 36%.

Las propiedades típicas de este látex son como sigue:

Aspecto	Líquido lechoso
20 pH	4 ± 1
Densidad relativa a 25°C	1,04
Densidad a 25°C	1,03 g/cm ³
Viscosidad a 25°C	30 cps [*]

* Viscosidad Brookfield con vástago n° 2, a 20 rpm, modelo RVT.

Ejemplo III

Los siguientes datos muestran el efecto de la neutralización del látex ácido producido en el ejemplo II, siendo ajustado el látex a un intervalo de pH de 9 a 9,3.

387640

-1

Tabla 1

<u>Concentración de espesante</u>	<u>Base</u>	<u>Viscosidad Brookfield (1)</u>		
		<u>5 rpm</u>	<u>10 rpm</u>	<u>20 rpm</u>
1%	Hidróxido amónico	19.000 cps	14.000 cps	11.900 cps
5 1%	Hidróxido sódico	7.700 cps	7.000 cps	6.000 cps
3%	Hidróxido amónico	249.000 cps	220.000 cps	176.000 cps
3%	Hidróxido sódico	216.000 cps	190.000 cps	165.000 cps

(1) Viscosidad obtenida con viscosímetro Brookfield RVT, con vástago nº 7.

10

Ejemplo IV

Se efectuó una serie de experimentos para comparar el uso del látex ácido producido en el ejemplo II, como espesante in situ, con espesantes polímeros acrílicos conocidos, es decir, el "Acrysol" ASE-60, ASE-70 o ASE-95, vendidos por Rohm and Haas company. En cada experimento se espesaron látex distintos, ajustando cada látex a un pH de 9 a 9,3, si era necesario, y añadiendo el espesante al látex alcalino, hasta que se obtuvo una viscosidad de 7.000 a 7.500 cps. La cantidad de espesante usada se expresa en partes secas por 100 partes secas de látex.

15

20

Como se muestra en los datos siguientes, el espesante de la invención proporciona consistentemente una eficacia de espesamiento comparable o mayor que la de los espesantes conocidos.

25

16-5-73

387640

-1



Tabla 2

Partes en seco
(por ciento de resina)
de espesante

	<u>Látex evaluado</u>	<u>% de sólidos</u>	<u>Látex acrílico (1)</u>	<u>Latex ácido (2)</u>
5	Natural	62%	0,77	0,105
	Neopreno	30,5%	1,48	0,28
	Acrílico (3)	45%	0,59	0,56
	Acrílico (4)	45%	0,62	0,55
10	Butadieno-estireno (5)	41,7%	1,96	0,54

(1) "Acrysol" ASE-60, espesante poliacrílico.

(2) El látex espesante producido en el ejemplo 2, con 35% de sólidos.

(3) Rohm & Haas, HA-16.

15 (4) Rohm & Haas, E-32.

(5) "Naugatuck" 2000

20 Los siguientes datos tabulados ilustran más las viscosidades obtenidas en experimentos adicionales, en los que el látex ácido producido en el ejemplo II fué comparado con espesantes acrílicos conocidos.

387640 -1



Tabla 3

Látex natural (62%)

200 g en seco

321 g en húmedo

5 No se necesita ajuste de pH (es decir, si pH era de 10 a 10,5)

Espesantes (partes añadidas por 100 partes de sólidos del látex)

Látex acrílico (1) 5,5

Látex acrílico (2) 6,0

Látex acrílico (3) 7,5

10

Látex ácido 0,6

Viscosidad (cps, Brookfield modelo RVT)

Inicial 8.100 7.400 8.300 8.300

3 días AA (4) 9.100 7.300 9.000 11.100

15

3 días DA (5) 9.450 7.000 8.500 9.500

8 días AA 11.400 8.800 9.800 13.200

8 días DA 12.000 8.200 9.600 11.000

16 días AA 20.000 11.200 12.600 25.500

16 días DA 21.000 12.500 14.500 19.500

20

(1) "Acrysol" ASE-60)

(2) "Acrysol" ASE-75)

(3) "Acrysol" ASE-90)

Productos de Rohm & Haas Company

(4) antes de agitar

25

(5) después de agitar

387640



Tabla 4

Látex de neopreno

150 g en seco

493 g en húmedo

5 No se necesita ajuste de pH (es decir, su pH era de 9 a 10)

Espesantes

Látex acrílico (1) 9,0

Látex acrílico (2) 6,0

Látex acrílico (3) 12,0

10 Látex ácido 1,2

Viscosidad

Inicial 7.800 7.000 7.000 7.700

1 día AA (4) 8.150 5.600 10.200 9.100

1 día DA (5) 8.600 5.750 7.400 8.300

15 3 días AA 8.300 5.450 9.600 10.000

3 días DA 8.750 5.750 8.000 9.100

5 días AA 9.000 6.000 9.100 10.300

5 días DA 10.500 6.250 10.000

20 (1) "Acrysol" ASE-60)

(2) "Acrysol" ASE-75)

(3) "Acrysol" ASE-90)

Productos de Rohm & Haas Company

(4) antes de agitar

(5) después de agitar

387640 - 1



Tabla 5

HA-16 de Rohm & Haas (látex acrílico)

	200 g en seco		445 g en húmedo		
5	pH elevado hasta 9,0 con NH ₄ OH				
	<u>Espesantes</u>				
	Látex acrílico (1)	4,2g			
	Látex acrílico (2)		5,7g		
	Látex acrílico (3)			7,7g	
10	Látex ácido			3,2g	
	<u>Viscosidad</u>				
	Inicial	7.500	7.200	7.100	7.200
	1 día AA (4)	7.000	6.500	7.350	6.600
	1 día DA (5)	7.100	6.550	7.400	6.800
15	3 días AA	7.100	6.600	7.600	6.500
	3 días DA	7.500	6.900	7.650	6.800
	5 días AA	7.150	6.900	7.700	6.100
	5 días DA	7.450	6.900	7.850	6.150
	4 semanas AA	7.400	9.200	8.850	4.750
20	4 semanas DA	9.200	9.950	10.900	6.100

(1) "Acrysol" ASE-60)
 (2) "Acrysol" ASE-75) Productos de Rohm & Haas Company
 (3) "Acrysol" ASE-90)

25 (4) antes de agitar
 (5) después de agitar



Ejemplo V

Se preparó una serie de látex adicionales siguiendo los métodos y usando una receta similar a la expuesta en el ejemplo II, salvo en que se cambió la relación de monómeros. Luego se evaluaron los látex ácidos como espesantes in situ para dispersiones polímeras y para agua. En las siguientes experiencias experimentales, cada uno de los látex obtenidos fué sometido a separación hasta un contenido de sólidos de aproximadamente 35% en peso. Algunos fueron usados para espesar látex natural o sintético, añadiendo una pequeña cantidad de un látex ácido y ajustando luego el pH del látex a espesar, hasta un pH de 9,0 a 10. Otros fueron diluidos hasta un contenido de sólidos de 0,75% en peso, en agua, y luego ajustados hasta pH 9,5.

Tabla 6

Viscosidades obtenidas utilizando 0,2 partes del espesante (35% de sólidos) por 100 partes de látex, para espesar un látex natural (50% de sólidos)

	<u>Experiencia nº</u>	<u>Monómeros</u>	<u>Relación de monómeros</u>	<u>Viscosidad, cps*</u>
20	1	Bu/AMA/EAE	35/50/15	8.050
	2	Bu/Es/AMA/EAE	30/5/50/15	4.400
	3	"	25/10/50/15	5.000
	4	"	20/15/50/15	22.500
	5	"	15/20/50/15	42.000
25	6	"	10/25/50/15	26.500
	7	"	5/30/50/15	24.000
	8	Es/AMC/EAE	35/50/15	18.000
	Control (viscosidad sin espesante)			20

* Viscosidad Brookfield a 12 rpm

387640 -1



Tabla 7

Viscosidades obtenidas diluyendo látex como agente espesante, hasta un contenido de sólidos de 0,75, en agua destilada, o añadiendo 0,35%, basado en el peso total de los sólidos polímeros, en un látex de SBR (1) carboxilado

5	Experien cia nº	Monómeros	Relación de monómeros	Viscosidad	
				del agua espesada, cps (2)	Viscosi dad, cps (2)
	1	Bu/AMA/EAE	35/50/15	2.250	16.000
	2	Bu/Es/AMA/EAE	30/5/50/15	150	1.650
	3	"	25/10/50/15	6.500	24.000
10	4	"	20/15/50/15	10.000	25.500
	5	"	15/20/50/15	32.500	29.500
	6	"	10/25/50/15	21.500	18.000
	7	"	7,5/27,5/50/15	7.000	26.500
	8	"	5/30/50/15	10.000	23.500
15	9	"	3/32/50/15	2.100	22.500
	10	"	2/33/50/15	1.350	48.000
	11	"	1/34/50/15	650	32.500
	12	Es/AMA/EAE	35/50/15	450	20.500

20 (1) 35 Bu/63 Es/2 ácido itacónico; 50 cps

(2) Viscosidad Brookfield a 20 rpm

25 Se observará que los látex ácidos de la invención que contienen cantidades aproximadamente iguales de butadieno y estireno en la cadena polímera, proporcionan espesantes que tienen mayor eficacia de espesamiento.

387640



Tabla 8

Cambios de viscosidades causados por reducción de la cantidad de éster de alcohol polioxietilado empleado para preparar los látex ácidos usados como agentes espesantes (0,35% en peso) para caucho SBR (1) carboxilado, y para agua (0,75% en peso)

Experiencia nº	Monómeros	Relación de monómeros	Viscosidad del látex, cps (2)	Viscosidad del agua destilada, cps (2)
5	Bu/Es/AMA/EAE	15/20/50/15	32.000	6.600
	"	20/20/50/10	14.000	2.750
	"	20/25/50/5	11.500	1.300
10	"	5/30/50/15	50.000	520
	"	2/33/50/15	48.000	160
	"	1/34/50/15	50.000	120
	Es/AMA/EAE	35/50/15	52.000	100
15	Control (sin espesante)		50	0

(1) Mismo látex que en la Tabla 7

(2) Viscosidad Brookfield a 12 rpm

Por los datos de la anterior tabla 8 se verá que la cantidad de éster de alcohol polioxietilado usada para preparar los látex ácidos tiene un efecto particularmente pronunciado sobre la viscosidad del látex espesado con el látex ácido. Así, se apreciará que los presentes látex ácidos son preferiblemente hechos a medida para cada aplicación a que se destinen con el fin de obtener la máxima eficacia de espesamiento deseada.

387640

27

Tabla 9

Efectos de reducir tanto las cantidades de ácido metacrílico como las de éster de alcohol polioxiethylado, en la preparación de látex ácidos usados como agentes espesantes para SBR carboxilado

Experiencia nº	Monómeros	Relación de monómeros	Viscosidad del látex, cps (1)
1	Bu/Es/AMA/EAD	15/20/50/15	28.000
2	"	17,5/22,5/50/10	30.000
3	"	20/25/50/5	12.000
4	"	17,5/22,5/45/15	2.000
5	"	20/25/45/10	400
6	"	22,5/27,5/45/5	1.800
7	"	20/25/40/15	300
8	"	22,5/27,5/40/10	550
9	"	25/30/40/5	400
Control (sin espesante)			50

(1) Brookfield modelo RVT

Por los datos anteriores se reconocerá que la eficacia de espesamiento obtenida con los presentes agentes espesantes está determinada, en gran medida, por la cantidad de ácido metacrílico copolimerizado en el látex ácido, y que la eficacia de espesamiento cambia cuando se reduce la cantidad de ácido metacrílico por debajo del 45% en peso, basado en el material monómero usado para preparar el látex ácido.

Ejemplo VI

En este ejemplo se preparó un látex ácido particularmente útil como agente emulsificante o dispersante, por



polimerización en emulsión a una temperatura de 55°C, en un reactor, usando la siguiente receta:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Butadieno (Bu)	45
5	Estireno (Es)	10
	Acido metacrílico (AMA)	30
	Ester de alcohol polioxietilado (EAE) (éster preparado en el ejemplo 1)	15
	Agua destilada	200
10	Sal amónica de un sulfato de alcohol polioxietilado C ₁₂	4,0
	Acido etilendiamintetraacético	0,05
	Terc-dodecilmercaptano	2,0
	Persulfato potásico	0,075

15 La reacción de polimerización fué efectuada hasta que se obtuvo una conversión del 95%. Luego se sometió a separación el látex resultante, para eliminar cualquier monómero sin reaccionar, hasta un contenido de sólidos del 35-36%.

20 Ejemplo VII

Usando condiciones de polimerización similares a las expuestas en el ejemplo VI, se prepararon varios látex ácidos adicionales, y fueron evaluados como emulsificantes. Las recetas de polimerización fueron idénticas a las del ejemplo VI, con la excepción de que se variaron la relación de monómeros y el nivel de mercaptano. Como se muestra en la tabla siguiente, aquellos látex preparados con mayores cantidades del mercaptano modificador muestran menores viscosidades Brookfield, y tienden a ser más solubles (como lo

25

30

387640 27 EN



indica una solución alcalina transparente), y por tanto son más adecuados como emulsificantes. Los látex adicionales evaluados fueron diluidos hasta un nivel de sólidos polímeros del 8%, y neutralizados luego hasta pH 9,5, con una solución de hidróxido amónico.

Tabla 10

Experiencia nº	Composición					Viscosidad Brookfield (3), 60 rpm	Aspecto	
	Bu	Es	AMA	EAE	Sulf.			
10	1	50	-	35	15	0,1	8.650	Nebuloso
	2	50	-	35	15	0,5	960	Opalescente
	3	50	-	35	15	1,0	157	Transparente
	4	55	-	30	15	0,5	195	Lechoso
	5	60	-	25	15	0,5	9,5	Lechoso
15	6	55	-	35	10	0,3	1.410	Nebuloso
	7	60	-	35	5	0,5	940	Nebuloso
	8	50	10	25	5	0,5	7,5	Blanco
	9	65	-	35	-	0,1	6.500	Nebuloso
	10	65	-	35	-	0,5	2.650	Nebuloso
20	11	65	-	35	-	1,0	40,5	Lechoso
	12 ⁽¹⁾	45	10	30	15	2,0	200 ⁽²⁾	Transparente

(1) Látex preparado en el ejemplo 6:

(2) Este látex fué diluido hasta un contenido de sólidos del 20%.

(3) Viscosímetro Brookfield modelo RVT.

Ejemplo VIII

Este ejemplo ilustra más la utilidad del presente látex ácido como espesante que tiene propiedades emulsificantes y como agente dispersante. Se prepararon una pasta

10-3-74

387640 27 ENE 1974



de imprimir que contiene un extensor, una tinta de imprimir, y un aglutinante de látex, usando las siguientes recetas de extensor, tinta y pasta:

Tabla 11

5

Extensor para imprimir

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso en húmedo</u>
Agua	47,5
Látex ácido espesante (1)	1,5
Hidróxido amónico, 28%	1,0
"Varsol" nº 2 (alcohol mineral)	<u>50,0</u>
	100,0

10

(Ingredientes añadidos en el orden relacionado, y mezclados con agitación a alta velocidad)

15

Tinta de imprimir

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso en húmedo</u>
Torta de compresión de azul de ftalocianina (150 partes en seco)	55,0
Oleato amónico	3,8
Sal amónica de látex ácido con 25% de sólidos (2)	15,0
Resina de melamina formaldehído butilada	5,0
"Varsol" nº 2	10,0
Agua	<u>11,2</u>
	100,0

20

25

(Ingredientes añadidos en el orden relacionado y mezclados con agitación a alta velocidad)

387640



Tabla 11 (continuación)

Pasta para estampar (para tono oscuro)

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso en húmedo</u>
5	Extensor para estampar	60,0
	Tinta de estampar	20,0
	NBR (3) carboxilado	<u>20,0</u>
		100,0
10	(1) Látex producido en el ejemplo 2.	
	(2) Látex producido en el ejemplo 6, a pH 9,5.	
	(3) Caucho de acrilonitrilo carboxilado, que contiene un emulsificante aniónico.	

15 Esta pasta para estampar, y una pasta usual para
estampar, preparada con laurilsulfato sódico y metilcelulo
sa, fueron usadas en una máquina de estampar del tipo de ro
dillos, para estampar muestras de tela estampada de algodón
de 80 x 80. Las muestras fueron curadas durante 3 min. a
150°C, en un horno, y luego fueron acondicionadas durante
20 24 horas a 21°C, a humedad constante. La evaluación de las
muestras mostró que la pasta para estampar preparada con
los presentes látex ácidos dió una resistencia superior al
frote, en comparación con la pasta usual de estampar.

Ejemplo IX

25 En este ejemplo se muestra más la capacidad de
los presentes espesantes para aumentar mucho la viscosidad
del agua. El látex ácido producido en el ejemplo 2 fué com
parado con dos espesantes conocidos, es decir, un látex acrí
30 lico conocido como "Acrysol" ASE-60, y una resina sólida de

387640

27 ENE



un polímero ácido de alto peso molecular conocido como "Car
bopol" 934. Cada espesante fué usado en concentraciones en
aumento, para espesar agua añadiendo una cantidad dada del
espesante al agua, con agitación, y ajustando el pH del agua
a 9,5, con hidróxido amónico. Las viscosidades del agua es
pesada fueron obtenidas con un viscosímetro Brookfield mode
lo RVT.

Tabla 12

Resina ácida sólida (1)

	<u>% en peso de espesante</u>	<u>Viscosidad, cps</u>
	0,5	48.500
	1,0	125.000
	1,5	150.000
15	2,0	170.000
	2,5	180.000

Látex acrílico (2)

	<u>% en peso de espesante</u>	<u>Viscosidad, cps</u>
	1,0	400
20	2,0	2.000
	3,0	8.000
	4,0	23.500
	5,0	30.000

Látex ácido (3)

	<u>% en peso de espesante</u>	<u>Viscosidad, cps</u>
	0,5	2.000
	1,0	78.000
	1,5	220.000
30	2,0	280.000

387640

27 ENE



Tabla 12 (continuación)

- (1) "Carbopol" 934, producto de B.F. Goodrich Co.
- (2) "Acrysol" ASE-60, producto de Rohm & Haas Company.
- (3) Látex producido en el ejemplo 2.

5

Por los anteriores datos de viscosidad, se verá que los presentes espesantes proporcionan una eficacia de espesamiento extraordinariamente grande, para agua y sistemas que contienen agua. A igualdad de concentraciones, estos espesantes son consistentemente más eficaces que el espesante de látex acrílico, y a mayores concentraciones, de 1,5% en peso, también proporcionan mayores viscosidades que la resina ácida.

10

Ejemplo X

15

Este ejemplo ilustra más la eficacia de los látex ácidos como gelificadores o espesantes del agua, y también señala el carácter crítico de la cantidad de semiéster usada para preparar el látex ácido. Siguiendo las técnicas de polimerización y las condiciones descritas en el ejemplo II, se efectuaron varias polimerizaciones en las que la cantidad de éster (es decir, el éster producido en el ejemplo I) fué variada desde 0 a 15 partes por 100 partes de carga de monómero. Los látex resultantes fueron evaluados luego como espesantes del agua, en solución al 1%, a pH 9,5, ajustado con hidróxido amónico. Como se muestra en los datos siguientes, el látex ácido que contenía 3 partes de éster por 100 partes de material monómero proporciona una viscosidad casi doble de la obtenida sin el éster, y aproximadamente 1,5 veces mayor que la viscosidad obtenida con látex que contiene 2 partes del éster.

20

25

30



Tabla 13

	<u>Experien</u> <u>cia nº</u>	<u>Bu</u>	<u>Es</u>	<u>AMA</u>	<u>EAE</u>	<u>Viscosidad a 100</u> <u>rpm (1)</u>
	1	25	25	50	-	1.800 cps
5	2	25	24,5	50	0,5	2.200 "
	3	25	24	50	1	2.150 "
	4	24	24	50	2	2.300 "
	5	24	23	50	3	3.400 "
	6	23	22	50	5	4.900 "
10	7	20	20	50	10	12.000 "
	8	15	20	50	15	16.000 "

(1) Viscosímetro Brookfield modelo RVT

Ejemplo XI

15 Se prepararon espesantes in situ adicionales, usando las condiciones y recetas de polimerización descritas en el ejemplo II, con la excepción de que se usaron otros ésteres de anhídrido maleico y un alcohol polioxietilado que contenía diferentes niveles de unidades etilenoxi (EO). (El

20 éster fué preparado por el método descrito en el ejemplo I). Estos látex fueron evaluados luego como espesantes in situ, a concentración de 0,35 por ciento de resina, para el látex de SBR carboxilado usado en el ejemplo V, y a concentración de 0,75% en peso para agua destilada.

25 Como se muestra en los datos siguientes, se pueden emplear diversos ésteres para producir espesantes eficaces para los fines de la invención.

387640



Tabla 14

Expe- riencia nº	Ester de anhídrido maleico de: (1)	Viscosidad del látex, cps (2)	Viscosidad del agua, cps
5	1 Dinonilfenoxipoli(etilenoxi) etanol (peso/24EO)	27.500	-
	2 Dinonilfenoxipoli(etilenoxi) etanol (peso/24EO)	22.000	16.500
	3 Dodecilfenoxipoli(etilenoxi) etanol (peso/7EO)	15.000	3.750
	4 Nonilfenoxipoli(etilenoxi) etanol (peso/9EO)	25.000	2.425
10	5 Dodecilfenoxipoli(etilenoxi) etanol (peso/10EO)	23.000	13.500

(1) Receta básica: Bu/Es/AMA/Ester, 15/20/50/15.

(2) Viscosímetro Brookfield modelo RVT.

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Junio de 1.969, bajo el Nº 836.956, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

387640



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Método para espesar un sistema acuoso, que comprende incorporar a dicho sistema un agente espesante in situ con mezclado uniforme, comprendiendo dicho agente espesante la composición de látex, preparado sometiendo a polimerización en emulsión, en un medio ácido acuoso, un material monómero que contiene de 20 a 55% en peso de ácido metacrílico, hasta el 10% del cual puede estar reemplazado por uno o más monómeros distintos, cada uno de los cuales contiene al menos un grupo carboxilo, de 3 a 35% en peso de un éster de un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y un alcohol o fenol polioxietilado, comprendiendo

MGE

387640



5 el resto al menos aproximadamente 35% en peso de estireno, butadieno o una mezcla de ellos, opcionalmente junto con una pequeña cantidad de uno o más monómeros adicionales copolimerizables, etilénicamente insaturados, y en cuyo método se añade luego con agitación al sistema acuoso un material alcalino, para ajustar el sistema a un pH de 8 a 10.

10 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el material alcalino es una base inorgánica u orgánica que contiene uno o más cationes monovalentes.

3ª.- Método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, donde se añade a dicho sistema acuoso de 0,2 a 2,0% en peso de dicha composición de látex.

15 4ª.- Método según las reivindicaciones 1ª a 3ª en el que el sistema acuoso incluye sólidos finamente divididos y en el que el agente de espesamiento es añadido en una cantidad suficiente para mantener los sólidos en suspensión o dispersión en el sistema.

20 5ª.- Método según la reivindicación 4ª, donde el material alcalino es una base inorgánica u orgánica, que contiene uno o más cationes monovalentes.

25 6ª.- Método según la reivindicación 4ª o la 5ª, donde la cantidad de composición de látex es suficiente para proporcionar de 20 a 50% en peso de la sal resultante de la composición de látex, basado en el peso en seco de los sólidos a dispersar.

7ª.- Método para espesar un sistema acuoso.

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

mge

387640



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

- 1 JUN. 1973

Madrid,

P.A.

Alfonso...
Post Office

AMC

26-5-73
AMC/JAR.