

387910

P - 46.999

RTD/54/JB

CPE. 2772



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. D. C.
CLASE C.08
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de BP. CHEMICALS LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres,
Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN LATEX
COPOLIMERO FORMADOR DE PELICULA"
(Clase Internacional C08f)

387910



El presente invento se refiere a látices formadores de película de copolímeros injertados.

Los copolímeros formadores de película preparados a partir de acetato de vinilo y etileno, en los que el etileno actúa como plastificante interno para el polímero de acetato de vinilo, son bien conocidos. Para utilizarse en aplicaciones tales como pinturas, recubrimientos de papel y adhesivos, estos contienen de modo apropiado aproximadamente 60% en peso o más de acetato de vinilo copolimerizado. Sin embargo, tienen las desventajas de que el acetato de vinilo es un monómero costoso y de que los copolímeros han de ser preparados normalmente por una técnica relativamente costosa que emplea presiones de al menos 52,5 kg/cm² manométricos con el fin de obtener una concentración satisfactoria de etileno copolimerizado. Estos copolímeros tienen la desventaja adicional de que, aunque muestran excelente rendimiento general como recubrimientos de superficie, resultan evidentes limitaciones particularmente cuando las películas son utilizadas en aplicaciones en exteriores sobre substratos alcalinos.

En la memoria de patente Británica número 1.162.575 se ha propuesto en un sistema en el que parte del acetato de vinilo en el copolímero es reemplazado por cloruro de vinilo con el fin de superar el problema de hidrólisis. Este sistema tiene la ventaja adicional de que el cloruro de vinilo es un monómero más barato que el acetato de vinilo. Sin embargo, el método de polimerización es esencialmente similar al de la de los copolímeros de acetato de vinilo/etileno en el hecho de que el cloruro de vinilo es añadido con el acetato de vinilo a las mismas presiones



elevadas.

Es sabido que polímeros que tienen las propiedades de una resina de poli(cloruro de vinilo) pueden ser preparados a partir de acetato de vinilo, cloruro de vinilo y etileno formando de modo previo un copolímero de acetato de vinilo/etileno y polimerizando por injerto subsiguientemente cloruro de vinilo sobre éste. De dichos copolímeros, si son formados en emulsión acuosa, no se podrá esperar que proporcionen látices que formen películas a la temperatura ambiente. Estos materiales son preparados a partir de copolímeros de acetato de vinilo/etileno que son de naturaleza cauchoide, por ejemplo, disolviendo el copolímero cauchoide de etileno/acetato de vinilo en cloruro de vinilo, y llevando a cabo la polimerización por las técnicas utilizadas normalmente para la polimerización de cloruro de vinilo. Además, la cantidad de cloruro de vinilo injertado sobre éste es tal que el polímero resultante tiene las propiedades deseadas y por lo tanto tiende a tener un elevado contenido de cloruro de vinilo polimerizado.

Un objeto del presente invento es preparar látices de copolímeros formadores de película a partir de látices de copolímeros de acetato de vinilo/etileno y de cloruro de vinilo. Un objeto adicional es crear un procedimiento para la producción de látices de copolímeros formadores de película basados en acetato de vinilo, cloruro de vinilo y etileno, llevándose a cabo dicho procedimiento, al menos en parte, a una presión relativamente baja.

Correspondientemente, el presente invento es un procedimiento que comprende polimerizar cloruro de vinilo

387910

-5 M



5 en presencia de un látex de copolímero de acetato de vinilo etileno previamente formado, que tiene un contenido de etileno polimerizado de 5 a 45% en peso en seco bajo condiciones de polimerización en emulsión con un iniciador de polimerización soluble en agua, siendo la cantidad de cloruro de vinilo polimerizado tal que el látex formará película coherentes a 30°C o inferiores.

10 Es bien sabido en la técnica que diferentes países tienen diferentes criterios para la temperatura mínima de formación de película (TMF) de látices para utilizarse por ejemplo en formulaciones de pintura. Un aspecto preferido del presente invento consiste en que los látices tienen una TMF de 9°C, una temperatura que es aceptable para la industria de la pintura en el Reino Unido. Se
15 considera que látices que tienen valores de TMF hasta de 30°C podrían ser útiles en aplicaciones industriales. Los valores de TMF utilizados a lo largo de la memoria se refieren a los látices de copolímeros en forma no formulada, es decir en la ausencia de disolventes coalescentes.

20 Se cree que según se aumenta el contenido de etileno polimerizado del látex de copolímero de etileno/acetato de vinilo, se produce un copolímero más blando que da como resultado un látex que tiene una TMF más baja. Correspondientemente, cuanta más cantidad de etileno polimerizado hay en el copolímero, mayor es la cantidad de cloruro de vinilo que puede ser polimerizado en el látex, mientras todavía se produce un copolímero resultante que formará películas coherentes a 30°C o temperaturas inferiores.
25

30 Los copolímeros preferidos de acuerdo con el pre-



sente invento contienen de 10 a 45% en peso en seco de cloruro de vinilo polimerizado.

5 Los látices de copolímero de acetato de vinilo/etileno apropiados para utilizarse en el presente invento pueden ser preparados por cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica. Los copolímeros preferidos de acetato de vinilo/etileno contienen de 15 a 35% en peso en seco de etileno copolimerizado.

10 Es esencial utilizar un iniciador de polimerización soluble en agua para la polimerización del cloruro de vinilo, con el fin de evitar la formación de glóbulos de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en suspensión.

15 Iniciadores de polimerización solubles en agua apropiados para utilizarse en el procedimiento del presente invento son persulfato de amonio, persulfato de potasio, otros peróxidos solubles en agua, tales como peróxido de hidrógeno. Estos pueden utilizarse en unión con agentes reductores, tales como metabisulfito de sodio, ditionito de sodio, etc. También pueden estar presentes metales
20 pesados que forman complejo tales como el complejo de hierro ferroso con ácido etiléndiamintetraacético, etc.

El procedimiento del presente invento se lleva a cabo de modo apropiado cargando el copolímero de acetato de vinilo/etileno en un recipiente de polimerización con
25 sistema de agitación juntamente con aditivos de polimerización en emulsión convencionales, tales como agentes tensioactivos y coloides protectores. Se añade agua al sistema apropiadamente en una cantidad que proporciona el deseado contenido de sólidos con la conversión máxima
30 teórica. El reactor es purgado luego con un gas inerte,

387910

-5



por ejemplo nitrógeno, y calentado con agitación a una temperatura de polimerización en emulsión convencional para cloruro de vinilo. El cloruro de vinilo puede ser añadido como una única carga, o preferiblemente es alimentado al reactor de modo continuo durante la polimerización. La velocidad de polimerización es controlada de modo apropiado alimentando el iniciador de polimerización al reactor durante el curso de la reacción. La polimerización se lleva a cabo apropiadamente a las presiones utilizadas para la homopolimerización de cloruro de vinilo en polimerización en emulsión, es decir a presión suficiente para mantener al cloruro de vinilo en fase líquida a la temperatura de polimerización, que puede encontrarse apropiadamente dentro del margen de 20 a 80°C.

A partir de estudios de los látices preparados por el procedimiento del presente invento se cree que el cloruro de vinilo es injertado ampliamente sobre la matriz o esqueleto de copolímero de acetato de vinilo/etileno. Se cree que cualquier cloruro de vinilo remanente estará presente en forma de un látex de homopolímero de poli(cloruro de vinilo).

Los siguientes ejemplos ilustran procedimientos para la preparación de látices formadores de película de acuerdo con el presente invento. Las temperaturas mínimas de formación de película de los látices fueron determinadas en cada caso por el siguiente procedimiento:

Una película de látex de 0,075 mm de grueso fue extendida sobre un bloque metálico que tenía un gradiente de temperatura desde -15°C a + 35°C por su longitud. El látex fue dejado secarse bajo una lenta corriente de ni-



trógeno anhidro. En un punto particular sobre el bloque, la película se hizo discontinua. La temperatura en este punto era la temperatura mínima de formación de película.

5 Ejemplo 1

Se preparó un látex por el siguiente procedimiento. Todas las partes en el ejemplo son partes en peso.

Monómero

Cloruro de vinilo 100 partes

10 Fase acuosa

Copolimero de etileno/acetato de vinilo que contiene 27% de etileno copolimerizado en látex con 48,2% de sólidos 400 partes

15 Condensado de nonilfenol/óxido de etileno (30 moles de óxido de etileno) 3,66 partes

Dodecilsulfonato de sodio 0,87 partes

Poli(alcohol vinílico) (88% hidrolizado, viscosidad media) 0,31 partes

20 Agua destilada para dar 45% de sólidos con rendimiento máximo teórico

Iniciadores

Persulfato de amonio 0,97 partes

Metabisulfito de sodio 2,83 en 83

25 partes de agua destilada.

30 La fase acuosa fue cargada en un reactor de acero inoxidable con sistema de agitación juntamente con el persulfato de amonio. El reactor fue purgado tres veces con nitrógeno y fue calentado con agitación a 60°C. Luego el cloruro de vinilo fue cargado con rapidez. La polimeriza-

387910

-5



ción se llevó a cabo bombeando la solución de metabisulfito de sodio en cantidad de 5,3 partes por hora hasta que se alcanzó una conversión constante, medido por el contenido total de sólidos.

5 El experimento fue repetido cinco veces utilizando cargas de látex de etileno/acetato de vinilo de 300, 233, 150, 100 y 54 partes de látex con 48,2% de sólidos.

Las características de los seis látices están especificadas abajo en la tabla 1.

10

TABLA 1

15	Etileno/ace- tato de vi- nilo	Cloruro de vi- nilo cargado	Contenido cal- culado de clo- ruro de vinilo en el polímero final	Temperatura mínima de formación de película -
	400 partes	100 partes	17,1 % en peso	1 - 2°C
	300 partes	100 partes	9,7% en peso	0°C
	233 partes	100 partes	21,6% en peso	5 - 6°C
20	150 partes	100 partes	35,4% en peso	15 - 17°C
	100 partes	100 partes	43,5% en peso	23 - 24°C
	54 partes	100 partes	45,5% en peso	27 - 28°C

25

A partir de los resultados se puede observar que con un copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene 27% en peso de etileno copolimerizado se obtienen látices con excelentes propiedades de formación de película cuando el contenido de cloruro de vinilo del polímero es de 9,7 a 35,4 y se obtienen látices aceptables, es decir

30



que todavía formarán películas a menos de 30°C, cuando el contenido de cloruro de vinilo es de 45,5% en peso.

Ejemplo 2.

5 Se repitió el experimento del ejemplo anterior excepto que la carga de cloruro de vinilo fue bombeada de modo continuo durante la reacción en el curso de 25 horas.

Las características de los seis látex obtenidos están indicadas en la tabla 2.

10

TABLA 2

15	Etileno/ace tato de vi- nilo	Cloruro de vi- nilo cargado	Contenido cal- culado de clo- ruro de vinilo del polímero final	Temperatura mínima de for- mación de pe- lícula
	400 partes	100 partes	16,7 % en peso	0°C
	300 partes	100 partes	19,0 % en peso	0 - 2°C
	233 partes	100 partes	23,4 % en peso	7 - 8°C
20	150 partes	100 partes	37,9 % en peso	19 - 20°C
	100 partes	100 partes	44,3 % en peso	27 - 28°C
	54 partes	100 partes	54,9 % en peso	> 30°C

25 Estos resultados confirman los del Ejemplo 1 y demuestran que polímeros que contienen hasta 45% en peso de cloruro de vinilo formarán películas a 30°C o por debajo de ellos.

Ejemplo 3

30 Se preparó un látex por el método descrito en el

387910

-5 MA



Ejemplo 1 a partir de un látex de copolímero de etileno/acetato de vinilo que contenía 27% en peso de etileno copolimerizado y con una proporción de alimentación de cloruro de vinilo a copolímero de etileno/acetato de vinilo de 5 35:65 al comienzo de la polimerización. El látex resultante contenía 24,6% en peso de cloruro de vinilo copolimerizado. La investigación por análisis término diferencial mostró que el copolímero tenía valores de temperatura de transición vítrea de 0 y 37°C. A pesar de la elevada temperatura de transición vítrea, el látex tenía una temperatura mínima de formación de película de 9°C. 10

Ejemplo 4

Se preparó una serie de copolímeros de etileno/acetato de vinilo con diferentes contenidos de etileno por 15 polimerización en emulsión, y estos fueron mezclados para dar una segunda serie que tenía contenidos de etileno (% en peso en seco) de 15, 19, 25, 31 y 35. Las mezclas de látex fueron utilizadas luego en la preparación de la serie 20 de copolímeros injertados en cloruro de vinilo que se muestra en la tabla 3, por la técnica descrita en el ejemplo 2. El contenido de acetato de vinilo libre de los látices de etileno/acetato de vinilo fue ajustado antes de cada polimerización mediante la adición de monómero de 25 acetato de vinilo, con el fin de hacer mínimo el efecto de esta variable sobre la composición y las propiedades de los copolímeros. Se determinaron las temperaturas mínimas de formación de película de los látices de copolímero resultantes.

387910



TABLA 3

	Contenido de etileno de copolímero de EVA (% en peso en seco)	Contenido de cloruro de vinilo del copolímero injertado (% en peso en seco)	Acetato de vinilo libre añadido a la polimerización por injerto (% en peso con relación al copolímero)	Temperatura mínima de formación de película (°C)
5				
10	15	18,8	4	10-11
	19	27,2	1,3	15-16
	19	33,2	3	18-19
	19	11,1	3	1-2
	19	11,1	1,3	4-5
15	25	21,5	2	6-7
	25	28,7	4	11-12
	25	26,7	1,3	6-7
	25	44,5	2	22-23
	25	4,3	1,3	(-4 a -5)
20	31	35,7	1,3	10-11
	31	10,2	3	(-3 a -4)
	31	10,5	1,3	(-4 a -5)
	31	37,6	3	14-15
	35	22,5	2	(-4 a -5)
25				

Tal como se puede ver de la tabla 3, látices de copolímero formadores de película capaces de formar películas coherentes a menos de 30°C, y especialmente a 9°C, pueden ser preparados polimerizando cloruro de vinilo en presencia de copolímeros de etileno/acetato de vinilo que

387910



tienen contenidos de etileno copolimerizado en el margen de 15 a 35% en peso en seco.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 5 de Febrero de 1970 bajo el N^o 5575/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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 siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de un látex copolímero formador de película, caracterizado porque comprende polimerizar cloruro de vinilo en presencia de un látex de copolímero de acetato de vinilo/etileno previamente formado que tiene un contenido de etileno polimerizado de 5 a 45% en peso en seco bajo condiciones de polimerización en emulsión con un iniciador de polimerización soluble en agua, siendo tal la cantidad de cloruro de vinilo polimerizado que el látex formará películas coherentes a 30°C o a temperatura inferior.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de cloruro de vinilo polimerizado es de 10 a 45% en peso en seco del látex de copolímero.

387910



3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de etileno/acetato de vinilo previamente formado tiene un contenido de etileno polimerizado de 15 a 35% en peso seco.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de cloruro de vinilo polimerizado es tal que el látex formará películas coherentes a 9°C o a temperatura inferior.

10 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las procedentes reivindicaciones caracterizado porque el cloruro de vinilo es añadido como una única carga.

15 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el cloruro de vinilo es añadido de modo continuo en el curso de la polimerización.

7.- Un procedimiento para la preparación de un látex copolímero formador de película.

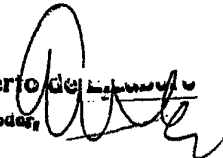
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-5 MAR 1971

P. A.

Alberfo del 
Per Poder

3.3.71

BPD/.

