

416500

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 533-Spa.



416500

FC 17-6-75

Int. Cl.². C 08 F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX SENSIBLE
AL CALOR.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar mezclas de latex sensibles al calor, útiles para la producción de vellones de fibras aglomeradas.

Ya es conocido que los vellones de fibras pueden ser aglomerados empleando dispersiones acuosas de copolíme

5.



416500

ros que han sido obtenidos principalmente a partir de butadieno, acrilonitrilo y/o estireno. Igualmente, en las patentes alemanas Nos. 1.234.394; 1.268.828 y 1.494.037 y en la patente USA No. 3.484.394, se ha descrito que los vellones pueden ser impregnados con látices que, mediante aditivo, se han hecho sensibles al calor.

5.

Sin embargo, se ha encontrado que los vellones impregnados de este modo no son con frecuencia totalmente satisfactorios. Así, los vellones o bien tienen una resistencia insuficiente a los disolventes o bien se hinchan fácilmente en plastificantes o la aglomeración del vellón no es uniforme.

10.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la preparación de látices sensibles al calor que constituyen unos excelentes aglutinantes para vellones. Este proceso comprende polimerizar una mezcla de 45 - 80 % en peso de butadieno,

15.

10 - 45 % en peso de acrilonitrilo, 0 - 20 % en peso de estireno, 0,5 - 10 % en peso de ácido (met)acrílico, 2 - 10 % en peso de (met)acrilamida y 0 - 5 % en peso de (met)acrilamido-

20.

N-metilolmetiléter, en presencia de iniciadores de radicales, en una emulsión acuosa en presencia de 1 - 10 % en peso de un emulsionante o una mezcla de varios emulsionantes, estando presente al comienzo de la polimerización solo una pequeña

25.

proporción de la cantidad total de emulsionador, siendo añadido el resto en el transcurso de la polimerización, en una proporción tal que cuando se haya polimerizado U % de los monómeros, está presente en la mezcla de reacción X % de la cantidad total de emulsionador, en donde:

30.

X =	cuando	U =
5 - 35		20
20 - 65		40

416500

- 3 -



50 - 80	60
70 - 100	80
100	93

y añadir 0,05 a 10 % en peso de un agente sensible al calor al latex resultante.

5.

Los iniciadores radicalares adecuados para el proceso son, por ejemplo, los compuestos de peróxidos orgánicos. Los iniciadores se añaden en general en cantidades de 0,01 a 2 % en peso, basado en la mezcla monómera.

10.

La cantidad de agua empleada para emulsificar los monómeros, es en general de 50 a 400 partes en peso, por 100 partes en peso de mezcla monómera.

15.

Los emulsionantes empleados pueden ser cualquiera de los emulsionantes no iónicos o aniónicos empleados normalmente para las polimerizaciones en emulsión, o una combinación de dichos emulsionantes. La cantidad total de emulsionantes, empleada, es con preferencia de 1 a 10 % en peso, basado en la mezcla monómera. Es particularmente ventajoso utilizar una combinación emulsionante de (1) un sulfonato o sulfato de metal alcalino, soluble en agua, de un hidrocarburo $C_{12} - C_{18}$ o un compuesto aromático alquilado y (2) un emulsionante no iónico. La proporción en peso en la cual se mezclan los emulsionantes (1) y (2) es con preferencia de 1:10 a 10:1.

20.

A continuación se describen dos métodos de polimerización.

25.

1. En un recipiente de reacción se introduce la mayor parte del agua, 10 - 30 % del emulsionante total y la totalidad de la mezcla monómera, y la mezcla se activa y polimeriza hasta una conversión monómera del 20 - 50 % en peso. El resto del emulsionador se añade por etapas o continua-

30.



mente, en una proporción tal que para una conversión de U % en peso, la mezcla contiene X % en peso del emulsionante total:

	<u>U (conversión en % en peso)</u>	<u>X (% en peso de emulsionante total)</u>
5.	20	10 - 35
	40	20 - 55
	60	50 - 80
	80	70 - 100
	93	100

10. 2. En un recipiente de reacción se introduce la mayor parte del agua, 5 - 15 % en peso del emulsionante total y 0 - 20 % en peso de los monómeros totales, se activa la mezcla y se introduce entonces, continuamente, el restante 80 - 100 % en peso de los monómeros y el resto del emulsionante se añade continuamente o por etapas como una solución acuosa, en una proporción tal que para una conversión de U % en peso, la mezcla contiene X % en peso del emulsionante total.

	<u>U (conversión en % en peso)</u>	<u>X (% en peso de emulsionante total)</u>
20.	20	5 - 35
	40	25 - 65
	60	50 - 80
	80	70 - 100
	93	100

25. Mediante este proceso, se obtienen látices no separables, muy estables, que tienen un contenido en sólidos de 30 - 60 % en peso, a partir de las mezclas monómeras descritas más detalladamente a continuación, las cuales son básicamente difíciles de copolimerizar.



416500

La polimerización en emulsión de los monómeros en cuestión es en principio conocida. Normalmente, se realiza a temperaturas de 10 - 80°C. Además de los iniciadores, pueden añadirse también los agentes reguladores del peso molecular usual.

5.

Las dispersiones copolímeras empleadas para la aglomeración de los vellones, pueden contener aditivos, incorporados antes o durante el procesado para conseguir efectos especiales. Así, los compuestos donadores de ácido añadidos junto con el agente sensible al calor, rebajan la temperatura de coagulación, mientras que los emulsionantes no iónicos, tales como alquilfenoles etoxilados u o-bencilfenoles, elevan generalmente la temperatura de coagulación. Otros aditivos apropiados son colorantes, pigmentos, cargas, espesantes, electrolitos, resistores anti-envejecimiento, resinas solubles en agua, productos químicos de vulcanización, etc.

10.

15.

Después de preparar los látices según la invención, los mismos son sensibilizados al calor por la adición de 0,5 a 10 % en peso, basado en el polímero, de agentes sensibles al calor. Los agentes sensibles al calor adecuados son, entre otros, los organopolisiloxanos descritos en la Patente alemana No. 1.268.828, en la publicación de la patente Alemana No. 1.494.037 y en la Patente USA No. 3.484.394.

20.

Dichos organopolisiloxanos son inter alia siloxanos Si-funcionales compuestos de unidades (A) y unidades siloxano (B), que tienen grupos alcoxi enlazados directamente al silicio, siendo las unidades (A) $\text{[(CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]$; $\text{[(CH}_3\text{)SiO}_{3/2}]$; $\text{[C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}]$; $\text{[(CH}_3)_2\text{SiO}]$; $\text{[(C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$; siendo las unidades (B) inter alia $\text{[RO(R')}_2\text{SiO}_{1/2}]$; $\text{[(RO)}_2\text{R'SiO}_{1/2}]$; [RO(R')SiO] . (R = metilo, etilo, propilo,

25.

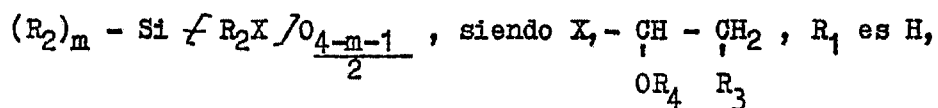
30.



5. butilo $\left(C_n H_{2n} O \right)_m$; $\left(C_n H_{2n} O \right)_m R$, $n = 2 - 6$, $m = 1 - 150$,
 $R' =$ metilo, fenilo. Ejemplos son: $\left[(C_2 H_5 O)_2 Si C_6 H_5 \right]_2 O$;
 $C_2 H_5 O \left[(CH_3) Si (OC_2 H_5) O \right]_5 C_2 H_5$; $\left[CH_3 Si O_3 \right] \left[(CH_3)_2 Si O \right]_{20}$
 $\left(\left[C_2 H_4 O \right]_{4,3} \left[C_3 H_6 O \right]_{3 C_4 H_9} \right)_3 CH_3 - CH_2 - C(CH_2 O)_3 \left(\left[(CH_3)_2 Si O \right]_{10} \right)$
 $\left[C_2 H_4 O \right]_9 \left[C_3 H_6 O \right]_3 (CH_3)_3$.

10. Otro tipo de siloxanos son siloxanos C-funcionales que están compuestos de unidades (A) como las anteriores y de unidades (C) que tienen grupos alcoxi o amino enlazados al silicio por vía de átomos de carbono. Ejemplos de compuestos (C) son $\left[X-R-O \left(CH_2 \right)_n Si(CH_3)_2 O_{1/2} \right]$ y $\left[X-R-O \left(CH_2 \right)_n Si(CH_3) O \right]$ en donde X es H, OH, OR' (teniendo R' el valor indicado para R anteriormente) y R es alquileo o polioxialquileo.

15. Aún otro tipo, consiste en un organopolisiloxano de dos unidades $(R_1)_n Si O_{\frac{4-n}{2}}$ y 1 - 20 unidades



alquilarilo, R_2 es alquileo, R_3 es un radical poliéter, R_4 es R_1 o acilo, m es 1 ó 2 y n es 1, 2 ó 3.

20. Son también adecuados los polivinilmetiléteres, poliglicoléteres, polietertioéteres y/o ácidos policarboxílicos.

25. Los vellones de fibras que pueden ser aglomerados con los látices preparados según la invención, son, inter alia, vellones de fibras sintéticas o naturales, por ejemplo algodón, lana, rayón cortado, poliamida, poliéster o poli-acrilonitrilo, fibras de vidrio, fibras de asbestos, fibras de roca o hilos metálicos. Los vellones pueden contener también mezclas de varias de las fibras antes mencionadas.



416500

5. La mezcla de latex sensible al calor se incorpora con preferencia en el vellón por remojo del vellón en un baño de impregnación y escurrido del latex en exceso. El vellón remojado se calienta entonces en un procedimiento ulterior, por ejemplo mediante exposición a una fuente de rayos infrarrojos, aire caliente o calor de alta frecuencia. A la temperatura de coagulación predeterminada, la mezcla de latex coagula rápida y completamente.
10. La mezcla de latex sensible al calor puede introducirse alternativamente en el vellón por foulardeo sobre uno o ambos lados, por impregnación o por pulverización. El vellón aglomerado no se "disocia", es decir no se divide en dos láminas delgadas, ocurriendo con frecuencia la división en especial tras el secado de vellones gruesos que han sido aglomerados con mezclas no sensibles al calor, debido a la migración de las partículas de latex a la superficie caliente del vellón. Los organopolisiloxanos son los agentes sensibles al calor preferidos.
15. Al objeto de ensayar la calidad de los vellones, se cosen muestras de 10 x 10 cm del vellón aglomerado en la superficie superior de un género negro. Una muestra preparada de este modo se coloca entonces en una botella de 1 litro que contiene 400 cm³ de tricloroetileno. La botella se sacude entonces mecánicamente (240 revoluciones por minuto, amplitud 140 mm) durante 30 minutos. Las muestras son entonces examinadas para evaluar el estado de los bordes y el estado de disolución.
20. La resistencia al plastificante fué evaluada hinchando películas de polímero en ftalato de dioctilo, como sigue:
- 25.
- 30.



Se preparan mezclas de látices que:

- 5. a) no contienen agente vulcanizante (óxido de zinc, azufre y acelerador),
- b) contienen solamente óxido de zinc,
- c) contienen azufre, óxido de zinc y aceleradores como agentes vulcanizantes.

10. A partir de estas mezclas se preparan películas de 1 mm de espesor, y se calientan a 120°C durante 30 minutos. De estas películas se cortan muestras de 20 x 20 x 1 mm que se almacenan en ftalato de dioctilo (DOP) a 20°C, durante un periodo de tiempo de hasta 7 días. El grado de hinchamiento se determina a partir del incremento de peso de las muestras, de acuerdo con la siguiente ecuación:

15.
$$\text{Hinchamiento en \%} = \frac{\text{peso después de almacenar en DOP} - \text{peso antes de almacenar en DOP}}{\text{peso antes de almacenar en DOP}} \times 100$$

20. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar lo ya descrito anteriormente y para demostrar la superioridad de las mezclas de latex sensibles al calor de acuerdo con la invención, así como la superioridad de los vellones fibrosos aglomerados.

Polímeros en emulsión examinados

	Bu	An	St	AAc	MAAc	MAAm	ME	% so- lidos
25. Latex 1	54	39	-	-	3	4	-	40
Latex 2	50	31	10	-	2	5	2	40
Latex 3	62	30	-	2	-	6	-	45

Latex compara- tivo A	60	35	-	-	5	-	-	46
30. Latex compara- tivo B	60	-	33	-	4	3	-	50

416500



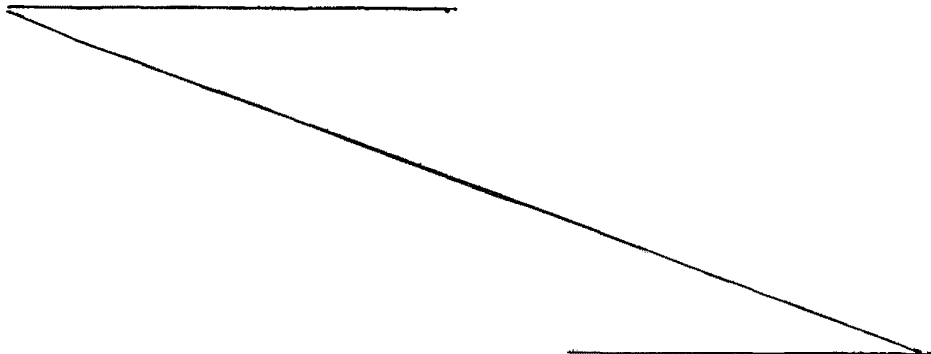
5. Las cifras indican partes en peso del monómero dado, basado en 100 partes en peso de todos los monómeros. Los símbolos tienen los siguientes significados: Bu = butadieno, An = acrilonitrilo, St = estireno, AAc = ácido acrílico, MAAc = ácido metacrílico, MAAm = metacrilamida, ME = metacrilamido-N-metilolmetiléter, % sólidos = porcentaje en peso de sólidos en 100 partes de latex.

Resistencia al plastificante

10. Los ensayos fueron realizados del modo antes descrito hinchando las películas en ftalato de dioctilo (DOP). Podrá observarse, a partir de la tabla siguiente, que las películas basadas en los látices 1 a 3 son superiores a las preparadas a partir de los látices comparativos A y B, incluso cuando no se ha añadido ningún agente vulcanizante a los látices 1 a 3.
- 15.

Se emplearon las siguientes mezclas:

20. a) latex sin aditivo,
b) se añadieron 2,5 partes en peso de óxido de zinc (en dispersión) al latex, basado en 100 partes en peso de polímero,
c) se añadieron al latex 2,5 partes en peso de óxido de zinc, 1,5 partes en peso de azufre y 0,8 partes en peso de dimetilditiocarbamato de zinc (empleando dispersiones en cada caso), basado en 100 partes en peso de polímero.





Hinchamiento en ftalato de dioctilo (%):

Tiempo de hinchamiento	a) Sin pasta de vulcanización	b) con ZnO	c) con pasta de vulcanización (S.ZnO)
Latex 1 1 día	1,6	1,2	0,3
7 días	3,4	2,3	0,5
Latex 2 1 día	8,0	6,9	4,0
7 días	10,6	8,3	6,1
Latex 3 1 día	2,1	2,0	1,2
7 días	4,5	4,5	2,4
Latex A 1 día	17,7	14,2	8,8
7 días	54,2	35,5	26,2
Latex B 1 día	30,5	28,1	20,4
7 días	69,8	62,2	51,6

Resistencia a la limpieza

Se impregnaron vellones delgados, compuestos de 20 % de fibra cortada de rayón y 80 % de fibras sintéticas, con las mezclas de latex que se habían utilizado para preparar las películas usadas para el ensayo de hinchamiento en DOP. La cantidad de mezclas de latex con las cuales se impregnaron los vellones, correspondía a unas 20 partes en peso de mezcla de latex seca a 100 partes en peso de fibras. Los vellones fibrosos secados de este modo, fueron secados a unos 70°C, durante 20 minutos, calentados a 135°C durante 10 minutos y entonces ensayados con respecto a su resistencia a la limpieza en tricloroetileno, mediante el método anteriormente descrito.

Este ensayo demuestra también la superioridad de los vellones fibrosos impregnados con los látices 1 a 3 en relación con los vellones aglomerados con los látices comparativos A y B, incluso cuando no se añadieron productos qui-

416500

- 11 -



micos vulcanizantes a los látices 1 a 3.

Estado del vellón después de sacudirse en tricloroetileno

vellón aglomerado con	a) sin agente vulcanizante	b) con la adición de óxido de zinc	c) con la adición de ZnO, azufre*)
Latex 1	bordes definidos intactos	bordes definidos intactos	bordes definidos intactos
5. Latex 2	bordes intactos ligeramente rozados	bordes intactos ligeramente rozados	bordes definidos intactos
Latex 3	bordes intactos ligeramente rozados	bordes intactos ligeramente rozados	bordes definidos intactos
Latex A	bordes destruidos completamente rozados	bordes casi destruidos severamente rozados	bordes ligeramente atacados y rozados
Latex B	bordes destruidos completamente rozados	bordes destruidos completamente rozados	bordes casi destruidos severamente rozados

*) y acelerador de vulcanización

10.

Sensibilización al calor

Las mezclas descritas más abajo fueron preparadas introduciendo los aditivos en los látices y la temperatura de coagulación térmica fué determinada calentando las mezclas en un baño de agua hirviendo. El ensayo fué repetido durante 5 días consecutivos.

15.

Mezclas 1a (2a, 3a)

100,0 partes en peso de latex 1 (2, 3)

1,75	"	"	"	"	emulsionante no iónico
2,0	"	"	"	"	organopolisiloxano
20. 2,5	"	"	"	"	óxido de zinc (dispersado)
1,5	"	"	"	"	azufre (dispersado)
0,8	"	"	"	"	dimetilditiocarbamato de zinc (dispersado)
5,0	"	"	"	"	Dióxido de titanio (dispersado)

Mezclas 1b (2b, 3b)

Las mismas que las mezclas 1a (2a, 3a) pero más altamente diluidas con agua; se añadieron 100 partes en peso de agua a 1a y 2a y 120 partes en peso de agua a 3a.

5.

Mezclas 1c (2c, 3c)

Las mismas que las mezclas 1b (2b, 3b) pero no se añadió emulsionante no iónico.

Mezclas 1d (2d, 3d)

10.

Las mismas que las mezclas 1b, (2b, 3b) pero a los látices no se añadió emulsionante no iónico ni organopolisiloxano.

En la siguiente tabla, se resumen las observaciones efectuadas durante el ensayo de coagulación.

15.

Mezcla	Temperatura de congelación 2C primer día	Otras observaciones
1a	38	Temperatura de coagulación constante durante todo el tiempo de medida;
2a	39	
3a	36	suero ligeramente opaco
1b	40	Temperatura de coagulación constante
20. 2b	42	durante todo el tiempo de medida;
3b	39	suero claro
1c	38	La temperatura de coagulación cae lentamente
2c	36	coagulada a temperatura ambiente al 4º día
25. 3c	36	coagulada a temperatura ambiente al 3º día
1d	no coagulación	-
2d		
3d		

N O T A
=====

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

416500

- 13 -



- así como la manera de realizarse 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 constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
5. Alemania con el nº P 22 32 526.4 de 3 de julio de 1.972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de
10. Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX SENSIBLE AL CALOR; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de un latex sensible al calor, caracterizado porque una mezcla de 45 - 30 %
15. en peso de butadieno, 10 - 45 % en peso de acrilonitrilo, 0 - 20 % en peso de estireno, 0,5 - 10 % en peso de ácido acrílico y/o metacrílico, 2 a 10 % en peso de acrilamina y/o metacrilamida y 0 a 5 % en peso de metacrilamido-N-metilolmetil-éter y/o acrilamido-N-metilol-metil-éter, se copolimeriza en una
20. emulsión acuosa en presencia de un iniciador de radicales libres, presentándose al principio de la polimerización solo una pequeña cantidad de la cantidad total del emulsionante, y el resto se agrega durante la ulterior polimerización, y después de lo cual se agrega al latex un agente sensible al calor.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad total de emulsionante presente (X%) alcanza los márgenes dados cuando la transformación (U%) alcanza el nivel dado, siendo X de 5 a 35 cuando U alcanza 20, de 20 a 65 cuando U es 40, de 50 a 80 cuando U es 60, de 70 a
- 30.

716500



100 cuando U es 80 y 100 cuando U es 93.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se emplea un total de un 1 a 10 % en peso de emulsionante.

5.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea un solo emulsionante.

10.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea una mezcla de dos o más emulsionantes.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se agrega 0,05 a 10 % en peso de agente sensible al calor.

15.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como agente sensible al calor se emplea un organopolisiloxano.

8.- Procedimiento para la obtención de un latex sensible al calor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 SET. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDO Y MUÑOZ
p. p. Firmado: L. Goitia Fernández