

Nº 426,758

Int. Cl.ª C08F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: Wilmington DELAWARE, USA

Enunciado: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LATEX DE COPOLIMERO DE CLOROPRENO Y ACIDO CARBOXILICO.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense nº 365.275 del 30 de Mayo de 1.973.

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se proporciona un procedimiento para la preparación
de nuevos látex de un copolímero de cloropreno y ácido carbo-
xílico insaturado, en los que se encuentra íntimamente disper-
5 sada una resina dotadora de pegajosidad, teniendo los látex
unas características que los hacen especialmente adecuados pa-
ra uso en adhesivos sin disolvente. El procedimiento comprende
las operaciones de: (1) preparar una solución no miscible con
agua que contiene el cloropreno monómero, un ácido carboxílico
10 α, β -insaturado monómero y una resina dotadora de pegajosidad,
(2) emulsionar esta solución en agua conteniendo alcohol polivi-
nílico y (3) copolimerizar los monómeros en la emulsión así for-
mada; conteniendo la mezcla de cloropreno y ácido carboxílico de
la etapa (1) de 0,4 a 10 moles por ciento del ácido carboxílico,
15 calculado sobre el total de cloropreno más ácido carboxílico y
estando presente la resina dotadora de pegajosidad en dicha mez-
cla en una proporción de 5 a 75 partes y el alcohol polivinílico
(APV) de la etapa (2) en una proporción de 2 a 10 partes, estan-
do expresadas las citadas proporciones en peso por cada 100 par-
20 tes de monómeros totales, cloropreno más ácido carboxílico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polímeros de cloropreno (neoprenos) son ampliamente
utilizados en adhesivos, tanto en forma de látex como en forma
disuelta. Debido a los peligros del uso de disolventes orgáni-
cos, los adhesivos de látex acuoso están adquiriendo cada vez
25

1 más importancia. Existe la necesidad de nuevas composiciones
de látex que serán útiles en una variedad de aplicaciones de
adhesivos.

5 Es convencional el uso de diversas resinas junto con
los polímeros de cloropreno en la formulación de adhesivos.
El polímero de cloropreno sirve como componente formador de
película en el adhesivo. La resina adicional, con frecuencia
denominada resina "dotadora de pegajosidad" o "reforzante",
aumenta la adhesión a superficies específicas y con frecuencia
10 contribuye a obtener una "sujeción rápida" y aumentar la dura-
ción de pegado y la resistencia cohesiva de la película adhe-
siva.

15 Para obtener las mejores propiedades adhesivas, es nece-
sario que la resina y el policloropreno estén en íntimo contac-
to y sean mezclados a fondo. Para algunos fines, es suficiente
añadir la resina en forma de dispersión finamente dividida en
agua o en forma de emulsión acuosa de una solución de la resi-
na. Una mezcla más íntima puede efectuarse mediante un proce-
dimiento en etapas múltiples en el que primero es aislado el
20 polímero de cloropreno, después se disuelven el polímero y la
resina en un disolvente mutuo, la solución resultante se emul-
siona en agua con un agente tensoactivo adecuado y el disol-
vente es parcial o totalmente eliminado, por ejemplo por des-
tilación. Este método es incómodo y, además, va acompañado de
25 los peligros propios del uso de disolventes.

1 Otro procedimiento alternativo al parecer puede consis-
tir en agregar la resina al cloropreno antes de la polimeri-
zación. Los esfuerzos para conseguir esto no han tenido éxi-
to hasta ahora, debido a que la resina inhibe la polimeriza-
5 ción. Esta invención proporciona un procedimiento de este tipo.

Otro inconveniente de los adhesivos convencionales de
látex de polímeros de cloropreno en comparación con los adhe-
sivos con disolvente es que los primeros proporcionan un equi-
librio más pobre de duración de pegado y resistencia de la
10 unión y que la mejora en un aspecto solo es posible a expen-
sas del otro. Los productos de esta invención comprenden látex
adecuados para uso en adhesivos que proporcionan un buen equi-
librio entre las propiedades de duración del pegado y resisten-
cia de la unión. La duración de pegado, en el sentido utili-
15 zado en esta memoria, es el intervalo entre el momento en que
el adhesivo de látex aplicado está suficientemente seco para
permitir el montaje de la unión y el momento en que ya no es
posible obtener una unión satisfactoria solamente mediante
presión.

20 Se ha propuesto, en la patente estadounidense 3.703.563
de Kadowaki y colaboradores, agregar APV al cloropreno para
aumentar la estabilidad contra la "estratificación" de los
adhesivos preparados a partir del mismo. En estos adhesivos
pueden incluirse los aditivos convencionales, pero el proble-
25 ma de la estratificación no es el que resuelve la presente in-

1 vención y aquella patente no se refiere al problema de prepara-
rar mezclas íntimas de polímeros de cloropreno y resinas dota-
doras de pegajosidad.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Ahora, de acuerdo con esta invención, se ha encon-
trado que pueden superarse las dificultades antes descritas
de la técnica anterior y que pueden producirse nuevas disper-
siones de látex de policloropreno y resinas dotadoras de pega-
jidad, con características que las hacen extraordinariamente
10 adecuadas para uso en los adhesivos de látex, por procedimien-
tos que comprenden las operaciones de: (1) preparar una solu-
ción no miscible con agua que contiene el cloropreno monómero,
un ácido carboxílico α, β -insaturado monómero y una resina do-
tadora de pegajosidad, (2) emulsionar la solución en agua con-
15 teniendo alcohol polivinílico y (3) copolimerizar los monóme-
ros en la emulsión así formada; conteniendo la mezcla de clo-
ropreno y ácido carboxílico de la etapa (1) de 0,4 a 10 moles
por ciento del ácido carboxílico, calculado sobre el total de
cloropreno más ácido carboxílico y estando presente la resina
20 dotadora de pegajosidad en dicha mezcla en una proporción de
5 a 75 partes y estando presente el APV en la etapa (2) en la
proporción de 2 a 10 partes, estando expresadas dichas propor-
ciones en peso por cada 100 partes de los monómeros totales,
25 cloropreno más ácido carboxílico.

1 600 y un porcentaje molar de hidrólisis de 87-89 %.

Tanto el comonomero ácido carboxílico como el alcohol polivinílico son necesarios en el sistema de polimerización, ya que sin estos componentes la estabilidad coloidal no es adecuada en presencia de la resina.

5 Se requieren por lo menos 0,4 moles por ciento del ácido carboxílico para que ejerza un efecto significativo. Es indeseable una proporción superior a 10 moles por ciento porque el látex resultante presenta mala estabilidad en almacenamiento en relación con la viscosidad y la gelificación. La proporción preferida es de 1 a 5 moles por ciento, siendo especialmente preferida una proporción de 2 a 4 moles por ciento.

10 La cantidad de APV requerida en el sistema es por lo menos de 2 partes por cada 100 partes de monómeros totales, siendo el intervalo preferido de 4 a 6 partes. No se requieren más de 10 partes de APV y una cantidad mayor da lugar a unas viscosidades excesivas de la emulsión.

15 La estabilidad coloidal del sistema durante y después de la polimerización puede ser aumentada opcionalmente por la adición, antes o después de la polimerización, de un agente tensoactivo estable a los ácidos. Son típicos los agentes tensoactivos que contienen grupos sulfato o sulfonato como las sales solubles en agua de los ácidos naftalen- o alquil(C₁₋₄)naftalen-sulfónicos o condensados con formaldehído de los mismos, alcoholes grasos sulfatados conteniendo de 8

1 a 18 átomos de carbono, ácidos alquilbenzosulfónicos conte-
niendo de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alquílica
o condensados sulfatados de fenol, alquil(C₁₋₁₈)fenoles o
5 alcoholes grasos C₈₋₁₈ con óxido de etileno. Los cationes
de las sales son habitualmente iones sodio, potasio o amonio.
Pueden utilizarse hasta 10 partes en peso por cada 100 par-
tes de monómeros sin efectos perjudiciales sobre el adhesi-
vo. El límite superior es en gran parte una cuestión económi-
ca y de aumento de la sensibilidad al agua de las películas
10 adhesivas finales. Un intervalo especialmente preferido es
de 2 a 5 partes por 100 partes de monómero.

Las resinas dotadoras de pegajosidad utilizadas en
la práctica de esta invención son las resinas dotadoras de pe-
gajosidad o reforzantes normalmente sólidas, convencionalmen-
15 te utilizadas en los adhesivos de polímeros de cloropreno. La
resina debe ser soluble en el cloropreno monómero. Las resinas
adecuadas son las resinas fenólicas solubles en aceite que pue-
den ser termoendurecibles (es decir, termorreactivas) o termo-
plásticas. Las resinas más frecuentemente utilizadas son las
20 resinas de fenol-aldehído termorreactivas preparadas por reac-
ción de 1 mol de un fenol para-sustituído con uno o dos moles
de un aldehído (habitualmente formaldehído), en presencia de
un catalizador de condensación alcalino. Los fenoles sustitui-
dos en la posición para con grupos alquilo de 3 a 8 átomos de
25 carbono son útiles en la preparación de estas resinas. Como

1 ejemplos de estos fenoles citaremos el p-isopropilfenol,
p-terc-butilfenol, p-ciclohexilfenol, p-terc-amilfenol y p-
5 octilfenol. Las resinas derivadas del p-terc-butilfenol son
especialmente preferidas y fácilmente asequibles. También
pueden utilizarse fenoles aril-sustituídos, como los p-fenil-
fenoles y p-tolilfenoles.

Las resinas termoplásticas de fenol-aldehído solu-
bles en aceite generalmente tienen unos pesos moleculares mo-
deradamente bajos, están relativamente exentas de reticulacio-
10 nes y habitualmente contienen sustituyentes hidrocarbonados
que le comunican solubilidad en los aceites. Las resinas re-
presentativas son las resinas fenólicas modificadas con terpe-
no, las resinas furfural-fenólicas y las resinas de cumarona-
indeno modificadas con fenol. Entre las resinas fenólicas ter-
15 moplásticas, se prefieren las resinas fenólicas modificadas
con terpeno. Estos materiales se encuentran en el mercado.
Pueden ser preparados por condensación ácida de hidrocarburos
terpénicos o alcoholes terpénicos con fenol, seguido de la re-
sinificación catalítica del fenol sustituido con formaldehído.

20 Otros tipos de resinas adecuadas son las resinas
hidrocarbonadas, con frecuencia denominadas resinas de cuma-
rona-indeno, resinas de alquitrán de hulla y resinas de petró-
leo. Para una discusión de las resinas de este tipo, véase la
obra "Resins in Rubber", por Gardner L. Brown, Pennsylvania
25 Industrial Chemical Corp., 1969.

1 Un tipo especialmente adecuado de resina hidro-
carbonada dotadora de pegajosidad comprende los polímeros
de ciclopentadieno. Estos se encuentran en el mercado bajo
el nombre de "Piccodiene" de la Pennsylvania Industrial Che-
5 mical Corp.

La cantidad de resina a utilizar oscila aproxima-
damente entre 5 y 75 partes por cada 100 partes de monómero.
Se requieren por lo menos 5 partes para ejercer un efecto re-
forzante significativo y con más de 75 partes se reduce la
10 pegajosidad y se estropea la elasticidad de la película adhe-
siva seca. El intervalo preferido está comprendido entre 20
y 45 partes por 100 partes de monómero.

Como es convencional en la preparación de políme-
ros de cloropreno, en el sistema de polimerización estará pre-
15 sente un agente de transferencia de cadena para controlar el
peso molecular y las características de solubilidad del polí-
mero. La cantidad de agente de transferencia de cadena no cons-
tituye una parte crítica de esta invención y dependerá del uso
que se haga del látex. La determinación de la cantidad aconse-
20 jable está al alcance de cualquier experto en la materia. Si
se desea un adhesivo con una larga duración de pegado, debe
haber presente en el sistema de polimerización una cantidad
suficiente de agente de transferencia de cadena con objeto de
que el polímero sea un sol. polimérico, es decir, un polímero
25 soluble en disolventes como benceno, tolueno o tetrahidrof-

1 rano. Aunque puede tolerarse la presencia de una pequeña can-
 tidad de gel (un componente insoluble en los disolventes),
 por ejemplo hasta del 10%, que puede aumentar la resistencia
 cohesiva, la presencia de una cantidad superior a la indica-
5 da de gel es perjudicial para el pegado. La cantidad preferi-
 da para un pegado máximo es la cantidad exactamente suficien-
 te para impedir que se forme una cantidad significativa de
 gel a una conversión del monómero del 80-100 %.

 Para ciertos usos, tales como en lós compuestos
10 para calafatear y mastiques, pueden ser necesarios materiales
 con una duración de pegado y unas características de fluidez
 diferentes de las requeridas para un adhesivo de unión por
 contacto. Para estas composiciones, se requerirá una fracción
 de gel mayor para comunicar propiedades de fluidez descables.
15 Esta fracción puede oscilar entre 30 y 70 % en peso, calculado
 sobre el polímero. Cuando el látex se ha de utilizar para re-
 cubrimientos que deben estar exentos de pegajosidad en seco
 pero en los que son importantes una gran resistencia cohesi-
 va y una gran resistencia a la fluidez a temperaturas eleva-
20 das, los contenidos de gel pueden oscilar entre 60 y 90 %.

 En general, la proporción de agente de transferen-
 cia de cadena será alrededor de 0,3 a 2 partes por 100 partes
 de la mezcla de monómeros. Los agentes de transferencia de ca-
 dena más frecuentemente utilizados son los alquilmercaptanos
25 y los disulfuros de dialquixantógeno.

1 Se comprende que una pequeña cantidad, hasta el
10 % aproximadamente, del cloropreno puede ser sustituido
por otro monómero copolimerizable que no contenga un grupo
ácido carboxílico libre. Los comonómeros representativos que
5 pueden ser utilizados en el procedimiento son los compuestos
aromáticos vinílicos como estireno, viniltoluenos y vinilnaftaleno;
los compuestos diolefínicos conjugados alifáticos como 1,3-butadieno,
isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2,3-dicloro-1,3-butadieno;
los éteres, ésteres y cetonas vinílicas, como éter metilvinílico,
10 acetato de vinilo y metilvinil-cetona; ésteres, amidas y vinilos de los ácidos acrílico y metacrílico, como acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilamida y acrilonitrilo.

El proceso de dispersión

15 El procedimiento se lleva a cabo disolviendo la resina en los monómeros y emulsionando esta mezcla en agua. La emulsión también contiene el agente de transferencia de cadena, el APV y, si se utiliza, el agente tensoactivo estable a los ácidos. La concentración del monómero en la emulsión no es crítica pero habitualmente oscila entre 40 y 55 %.

20 El pH de la emulsión de polimerización se encuentra en el lado ácido con objeto de incorporar el comonómero carboxílico. El pH preferido es de 2 a 4.

25 La polimerización es iniciada y mantenida por adición de un catalizador de polimerización de radicales libres

1 tal como compuestos peroxidados orgánicos o inorgánicos con
agentes reductores adecuados. Son ejemplos de sistemas re-
dox adecuados el persulfato potásico con sulfito potásico
y el hidroperóxido de cumenc con hidrosulfito sódico.

5 La temperatura de polimerización puede oscilar
entre 20 y 55°C y preferiblemente entre 40 y 50°C.

La polimerización se realiza preferiblemente has-
ta una conversión del monómero lo más alta posible; la conver-
sión preferida es del 80 % como mínimo, siendo especialmente
deseable una conversión del 90 % como mínimo. Las conversio-
10 nes altas son convenientes para incorporar la mayor cantidad
posible del comonómero carboxílico menos reactivo. Asimismo,
el polímero preparado a una conversión inferior del 80 % pre-
senta tendencias a poseer unas propiedades cohesivas peores
15 que los polímeros preparados a conversiones más altas.

Si se desea, la polimerización puede interrumpir-
se por adición de agentes interruptores convencionales, como
los descritos en la patente estadounidense nº 2.576.009. El
monómero que no ha reaccionado puede separarse por arrastre
20 con vapor como se describe en la patente estadounidense
2.467.769. Opcionalmente, el látex puede ser neutralizado o
alcalinizado antes o después de separar el monómero, por adi-
ción de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco acuoso
o bases orgánicas como la dietanolamina y la trietanolamina.
25 Para obtener una estabilidad de almacenamiento óptima, se pre

1 fiere que el látex contenga un exceso de material alcalino
o un sistema regulador del pH para reaccionar con el ácido
clorhídrico que el polímero libera lentamente durante el
almacenamiento.

5 Los látex de esta invención tienen unas amplias
distribuciones de tamaño de partícula; los diámetros de las
partículas oscilan entre 0,01 y 4 micras aproximadamente. Los
estudios microscópicos indican que algunas de las partículas
contienen partículas de polímeros y resina dispersadas unas
10 en otras.

Las películas coladas a partir del látex presen-
tan una resistencia desusada a la decoloración por envejeci-
miento y exposición a la luz.

15 Los látex preparados de acuerdo con esta invención
son muy útiles en la obtención de adhesivos de unión por con-
tacto, incluidos muchos con una duración de pegado desusada-
mente buena y una gran resistencia de la unión. Estos pueden
también ser utilizados en recubrimientos, compuestos para ca-
lafatear y mastiques y aplicaciones similares. Deben ser for-
20 mulados con un aceptor de ácido adecuado y preferiblemente
con un antioxidante. Puede utilizarse óxido de cinc (2 a 15
y preferiblemente 5 a 10 partes por 100 partes de polímero)
como aceptor de ácido. Para una autopegajosidad óptima, se
25 prefiere utilizar un aceptor de ácido que no reaccione con
los grupos ácidos carboxílicos del ácido carboxílico monóme-

1 ro. Como ejemplos de aceptores de ácido adecuados de es-
te tipo citaremos el carbonato cálcico y diversos óxidos de
cinc recubiertos como los descritos en la patente inglesa
5 948.709 y compuestos epoxi como el feniloxirano (óxido de
estireno) y las resinas epoxi que son condensados de glicí-
dol con bisfenol A (p,p'-isopropilidendifenol) o glicerol.

Los antioxidantes convencionales como aminas aro-
máticas secundarias y fenoles con impedimento estérico son
habitualmente agregados en la proporción de 1 a 5 partes por
10 100 partes de polímero.

Otros aditivos pueden ser los agentes de curado
tales como el tetrasulfuro de dipentametilentiuram (para
aumentar la resistencia de la unión en caliente); cargas co-
mo arcillas y sílices (para controlar las propiedades visco-
15 elásticas) y agentes ablandantes como los derivados de colo-
fonia y resinas líquidas que son de los mismos tipos genera-
les que los agentes sólidos dotadores de pegajosidad descri-
tos anteriormente a excepción de que presentan pesos molecu-
lares más bajos.

20 El método de preparación de conjuntos utilizando
el látex como adhesivo seguirá, en general, los procedimien-
tos convencionales y no está comprendido dentro de esta me-
moria.

EJEMPLOS

25 La invención será comprendida mejor por referencia

1 a los ejemplos ilustrativos siguientes, en los que las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

5 El procedimiento general utilizado en la preparación de los látex es el siguiente:

Se preparan dos soluciones, una conteniendo los monómeros, el agente de transferencia de cadena y la resina o resinas a utilizar y la otra conteniendo agua y el APV. Se prepara una emulsión de estas dos soluciones.

10 La polimerización de los monómeros se realiza en un matraz de reacción equipado para conseguir una purga con nitrógeno, la medida del peso específico, la agitación y el calentamiento.

15 El APV utilizado en los ejemplos tiene un grado de hidrólisis de 87-89 % y un grado de polimerización de 500-600 ("Elvanol" 51-05, E.I. Du Pont de Nemours and Co).

EJEMPLO 1

La receta basada en 100 partes de monómero es la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Cloropreno	98
Acido metacrílico	2
Disulfuro de di-isopropilxantógeno	1
Resina fenólica (a)	30
25 Agua	100

1

Partes en peso

APV

5

5

(a) La resina fenólica es una resina termoreactiva, soluble en aceite, preparada por reacción de 1 o 2 moles de formaldehído con 1 mol de p-terc-butilfenol en condiciones alcalinas ("Bakelite" CKM-1634, Union Carbide Corp.).

10

Debido a la similitud de pesos moleculares del cloropreno (88,5) y del ácido metacrílico (86), el porcentaje molar de los dos ingredientes corresponde prácticamente a las partes por 100 partes de monómeros totales.

15

Después de purgar la vasija de reacción con nitrógeno, la polimerización se lleva a cabo a 40°C por adición, a medida que sea necesario, de hidroperóxido de cameno y una solución acuosa de hidrosulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). La polimerización se interrumpe al cabo de 10 horas para una conversión del monómero del 92 %.

20

Una muestra del látex se neutraliza a un pH de 7-8 con hidróxido amónico. A 50 g del látex neutralizado se añaden 1,5 g de óxido de estireno en forma de emulsión acuosa al 50 % y 0,6 g de 4,4'-tiobis(6-terc-butyl-m-cresol), un antioxidante, en forma de emulsión acuosa al 40 %.

25

Se preparan unas muestras de ensayo aplicando tres o cuatro capas (suficientes para cubrir el ligamento del hilo) a cada una de dos tiras de 1" (2,5 cm) de anchura de lona nº 10 sin apresto. Entre cada capa se deja transcu-

1 rrir un tiempo de secado de 30 a 60 minutos. Las piezas se
prestan unidas mientras están ligeramente húmedas y se en-
vejecen durante un día a la temperatura ambiente.

5 Las piezas adheridas de lona se separan utilizando
do un aparato tensil Instron a una velocidad de la cabeza
de 2" (5 cm)/minuto. (Un extremo de la muestra de ensayo se
deja sin cubrir de manera que el conjunto de ensayo pueda
ser sujetado en las mordazas de la máquina de medida de la
resistencia a la tracción). Se mide la fuerza requerida para
10 separar las piezas de ensayo. Esta se registra como libras
por pulgada lineal (pli) o kg/cm. Una muestra se arranca a
25°C y la otra a 60°C. Los resultados son los siguientes:

	<u>Pli (kg/cm²)</u>	<u>Comparación*</u>
15 25°C	33 (5,9)	10 (1,8)
60°C	10 (1,8)	3 (0,5)

* Como comparación y para dar una base de juicio del compor-
tamiento del adhesivo, se muestran los resultados típicos
utilizando un adhesivo de látex comercial.

20 EJEMPLO 2

La receta utilizada en este ejemplo es la si-
guiente:

	<u>Partes en peso</u>
25 Cloropreno	97
Acido metacrílico	3
Disulfuro de di-isopropil- xantógeno	1,4

1

Partes en peso

5

Resina de fenol-formaldehído (a)	30
Resina hidrocarbonada (b)	7,5
Agua	110
APV	5

10

- (a) Resina preparada por reacción de 1-2 moles de formaldehído con 1 mol de p-terc-butilfenol, en condiciones alcalinas ("Bakelite" CKM-1834, Union Carbide Corp.).
- (b) Polidiciclopentadieno con un punto de ablandamiento de 105°C y un peso específico a 25°C de 1,11 ("Piccodiene" 6215, Pennsylvania Industrial Chemical Corp.).

15

20

25

La polimerización se lleva a cabo como en el Ejemplo 1 hasta una conversión del monómero del 85-90 %. La polimerización se interrumpe añadiendo una emulsión que contiene partes iguales de fenotiazina y 4-terc-butilpirocatecol (alrededor de 0,02 partes por 100 partes de monómero) y el látex se neutraliza a pH 8 con hidróxido sódico al 10 %. Al látex se añaden 5 partes por 100 partes de monómero de la sal amónica de un éster sulfúrico de un alquilfenoxipoli(etileno)etanol ("Alipal" CO-436, General Aniline and Film Corp. El agente tensoactivo se agrega como solución acuosa al 58 % pero las partes dadas están calculadas sobre el ingrediente activo) y 2 partes de 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-p-cresol), agregado en forma de dispersión acuosa. El monómero que no ha reaccionado se separa después del látex.

1

EJEMPLO 3

5

En este ejemplo, la receta es igual a la del Ejemplo 2 a excepción de que se utilizan 15 partes de la resina hidrocarbonada y 120 partes de agua. La polimerización se realiza hasta una conversión del monómero del 73 % aproximadamente. La polimerización se interrumpe como en el Ejemplo 2. El látex se neutraliza y se añaden un agente tensoactivo y un antioxidante antes de destilar el monómero como se describe en el Ejemplo 2.

10

Se añade una dispersión acuosa recién preparada de un óxido de cinc recubierto ("Photox" 85) en una cantidad que proporciona 3 partes de óxido de cinc por 100 partes de látex. Unas muestras de lona se cubren como en el Ejemplo 2 y las piezas se dejan secar después de aplicar la última capa durante periodos de tiempo variables antes del montaje, como muestra la tabla (tiempo abierto). Después del tiempo abierto indicado, las piezas se unen prensando manualmente y se miden las resistencias de la unión. La tabla muestra los resultados.

15

20

25

<u>Tiempo abierto,</u> <u>horas</u>	<u>Pli (kg/cm²),</u> <u>25°C</u>	<u>Pli (kg/cm²),</u> <u>60°C</u>
1	26 (4,6)	10 (1,8)
3	30 (5,4)	9 (1,6)
26	30 (5,4)	11,5 (2,8)
124	33 (5,9)	10 (1,8)
172	22,5 (4,7)	9 (1,6)
220	20 (3,6)	10 (1,8)

EJEMPLO 4

La receta utilizada en este ejemplo es la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Cloropreno	98
5 Acido metacrílico	2
Disulfuro de di-isopropilxantógeno	1
Resina de polidiciclopentadieno (la misma que en el Ejemplo 2)	30
Ester metílico de colofonia hidrogenada (a)	10
10 Agua	100
APV	5
Agente tensoactivo estable a los ácidos (b)	0,24

(a) "Hercolyn" D, Hercules Inc.

15 (b) "Alipal" CO-436, General Aniline and Film Corp., solución acuosa al 58 % de una sal amónica de un éster sulfúrico de un alquilfenoxipoli(etenoxi)etanol.

La polimerización se lleva a cabo a 40°C utilizando el mismo sistema catalítico que en el Ejemplo 1, hasta una conversión del 97 %. La polimerización se interrumpe añadiendo una emulsión que contiene cantidades iguales de fenotiazina y 4-terc-butilpirocatecol como en el Ejemplo 2. El látex se separa del monómero sin neutralizar. El látex contiene alrededor de 58 % de sólidos.

25 Este látex es especialmente adecuado para mezclar con otros polímeros de cloropreno de calidad de adhesivo

1 para la preparación de adhesivos de unión por contacto como se indica más adelante.

5 Se mezclan 50 partes del látex con un peso igual de un látex de un policloropreno convencional de cristalización rápida y a la mezcla se añaden 10 partes de un óxido de cinc recubierto. Las resistencias de unión, medidas como se describe en el Ejemplo 2, son las siguientes:

	<u>Pli (kg/cm²)</u>
25°C	13 (2,3)
10 80°C	10 (1,8)

15 El látex convencional contiene alrededor de 38 % de sólidos y se prepara por polimerización de cloropreno a 10-20°C, en presencia de una colofonia desproporcionada como agente emulsionante y dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena.

EJEMPLO 5

En este ejemplo, la receta para la polimerización es la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
20 Cloropreno	97
Acido metacrílico	3
Dodecilmercaptano	0,8
Resina fenólica (la misma que en el Ejemplo 2)	30
25 Resina hidrocarbonada (a.)	5

1

Partes en peso

Agua	120
APV	5

5

(a) La resina hidrocarbonada es polidiciclopentadieno con un punto de ablandamiento de 103°C y un peso específico a 25°C de 1,10 ("Piccodiene" 2215, Pennsylvania Industrial Chemical Corp.).

10

La polimerización se lleva a cabo como en el Ejemplo 2 hasta una conversión del monómero del 97 % aproximadamente. El látex se estabiliza contra una polimerización posterior como en el Ejemplo 2. El látex se neutraliza a un pH de 8 con amoníaco acuoso al 5 %. Se añaden al látex 5 partes por 100 partes de monómero del mismo agente tensoactivo que en el Ejemplo 2. Después se separa el monómero que no ha reaccionado.

15

A 50 g de látex se añade 1 g de 2,2'-metileno-bis-(6-terc-butyl-p-cresol) y 1 g de carbonato cálcico (cada uno agregado como dispersión acuosa) y la composición resultante se aplica a una lona como se ha descrito en el Ejemplo 2.

20

Las piezas se dejan secar durante 2 días antes de montarlas. Las películas secas presentan una buena pegajosidad al cabo de este tiempo. Se unen dos piezas prensando manualmente y se arrancan en el aparato de resistencia a la tracción Instron. La resistencia de unión a 25°C es de 18 pli

25

(3,2 kg/cm).

1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la producción de un látex de copolímero de cloropreno y ácido carboxílico en el que está íntimamente dispersada una resina dotadora de pegajosidad, caracterizadas por las operaciones que consisten en: (1) preparar una solución no miscible con agua que contiene el cloropreno monómero, un ácido carboxílico, α, β -insaturado monómero y una resina dotadora de pegajosidad, (2) emulsionar la solución en agua conteniendo APV y (3) copolimerizar los monómeros en la emulsión así formada; conteniendo la mezcla de cloropreno y ácido carboxílico de la etapa (1) de 0,4 a 10 moles por ciento del ácido carboxílico, calculado sobre el total de cloropreno más ácido carboxílico y estando presente la resina dotadora de pegajosidad en dicha mezcla en una proporción de 5 a 75 partes y estando presente el APV en la etapa (2) en una proporción de 2 a 10 partes, siendo expresadas todas las proporciones citadas en peso por cada 100 partes de monómeros totales, cloropreno más ácido carboxílico.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LATEX DE COPOLIMERO DE CLOROPRENO Y ACIDO CARBOXILICO.

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 de Mayo de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.D.



5

10

15

20

25