



Nº 426.759

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

- PATENTE DE INVENCION -

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

Domicilio : Wilmington, DELAWARE, USA.

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE  
UN LATEX ACUOSO".

Int. Cl.: C 08F; C 09J // 632B

Prioridad : De las solicitudes de patentes estadounidenses  
No. 365.276 del 30 de Mayo de 1.973, y  
No. 441.940 del 13 de Febrero de 1.974

-----

**POOR  
QUALITY**



28

1

### RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

20

Un látex acuoso, con gran estabilidad coloidal contra la coagulación por adición al mismo de materiales iónicos y con excelentes características adhesivas para encolar láminas metálicas al papel y formar estratificados, se prepara por polimerización, en una emulsión esencialmente exenta de jabones carboxílicos, de (1) una suspensión acuosa de cloropreno monómero, opcionalmente conteniendo alrededor de 0,4 a 10 moles % de un ácido carboxílico monómero  $\alpha,\beta$ -insaturado, calculado sobre el contenido total de monómeros, (2) en presencia de (a) alrededor de 3 a 10 partes de alcohol polivinílico y (b) alrededor de 0,3 a 2 partes de un agente de transferencia de cadena orgánico, conteniendo azufre, del grupo formado por disulfuros de dialquilxantógeno y alquilmercaptanos, estando expresados (a) y (b) en partes en peso calculado sobre 100 partes en peso de monómero (1). El polímero así producido contiene 10-95 % de gel de polímero y el alcohol polivinílico está presente allí en forma tal que no es completamente recuperable por extracción con agua.

25

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a los látex estables de homopolímeros y copolímeros de cloropreno, preparados por polimerización de los correspondientes monómeros en presencia de alcoholes polivinílicos.



28

1           En la técnica anterior, se han encontrado dificultades para preparar, por polimerización en emulsión acuosa, látex acuosos de policloropreno que sean estables contra la coagulación por adición de electrolitos y otros aditivos  
5           comúnmente incluidos en las formulaciones del látex. El óxido de cinc, por ejemplo, es un constituyente generalmente empleado en los látex formulados. La adición de óxido de cinc seco a los látex de polímero de cloropreno preparados por polimerización alcalina acuosa del monómero correspondiente da lugar a la coagulación del látex.  
10

          Esta coagulación del látex no debe ser confundida con la "estratificación" que se produce por almacenamiento de cementos de disolvente fabricados por los procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.703.568 de Kadowaki y colaboradores. De acuerdo con esta patente, si un policloropreno masticado, una resina fenólica modificada y un óxido metálico como el óxido de cinc o el óxido magnésico, se mezclan para formar una mezcla homogénea e independientemente se mezcla un disolvente orgánico y se hace reaccionar con  
15           una resina fenólica modificada y un óxido metálico y se combinan estas dos mezclas, se obtiene una composición adhesiva homogénea. Sin embargo, si este adhesivo se almacena durante varios meses, se separa en una capa superior que contiene el disolvente y una capa inferior que contiene el óxido metálico.  
20  
25



1 El procedimiento de Kadowaki y colaboradores evita  
esta estratificación del óxido metálico utilizando en el  
adhesivo un caucho modificado obtenido por adición de una  
5 cantidad específica de alcohol polivinílico (APV) en la eta-  
pa de producción del caucho de cloropreno. El APV puede ser  
agregado, si se desea, al látex de policloropreno purifica-  
do, es decir, al látex del que se ha purgado el cloropreno  
monómero que no se ha polimerizado. Así, en la patente de  
Kadowaki, el APV al parecer realiza la misma función que en  
10 la patente estadounidense 1.629.161 de Hermann y colaborado-  
res, a saber, sólo proporciona un coloide protector para  
mantener los óxidos metálicos en suspensión.

15 Los adhesivos de látex para la fabricación de estra-  
tificados de lámina metálica y papel, con objeto de presen-  
tar una utilidad óptima, hasta ahora han requerido la in-  
corporación de una proteína como la caseína al látex. Esto  
supone un gasto extra en caseína y agrega otro componente  
a una composición ya complicada. Existe en la técnica la ne-  
cesidad de un adhesivo papel-lámina metálica que no requie-  
ra caseína ni ninguna otra proteína como componente.  
20

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Ahora, de acuerdo con esta invención, se ha encon-  
trado que los inconvenientes anteriores de la técnica ante-  
rior pueden ser superados y que se obtienen nuevas composi-  
ciones por procedimientos que consisten en polimerizar en

28 ABR. 1970



1 una emulsión sustancialmente exenta de jabones carboxílicos:  
(1) una suspensión acuosa de cloropreno monómero, (2) en pre  
sencia de (a) alrededor de 3 a 10 partes de APV y (b) alre  
5 dedor de 0,3 a 2,0 partes de un agente orgánico de transfe  
rencia de cadena, conteniendo azufre, del grupo formado por  
disulfuros de dialquixantógeno y alquilmertaptanos, estando  
expresados (a) y (b) en partes en peso sobre cada 100 partes  
en peso de monómero (1), con lo que se obtiene un látex de  
un polímero que contiene de 10 a 95 % de gel polimérico y en  
10 el que el APV está presente en una forma tal que no es com  
pletamente recuperable por extracción con agua.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

##### El alcohol polivinílico

15 Los alcoholes polivinílicos son materiales comercia  
les. Para una discusión de los alcoholes polivinílicos, véa  
se la obra Encyclopedia of Polymer and Technology, Inters  
cience Publishers, Vol. 14, pág. 149 y siguientes, 1971. Pue  
de utilizarse cualquier alcohol polivinílico (en adelante  
20 abreviado algunas veces como "APV") que se disuelva en el  
sistema acuoso de polimerización a la temperatura de polime  
rización. Estos son, en general, los alcoholes polivinílicos  
con un porcentaje molar de hidrólisis del 80-100 % y un gra  
do de polimerización de 350-2500. El APV preferido, debido  
25 a sus características de solubilidad, tiene un grado de po  
limerización de 500-600 y un porcentaje molar de hidróli-



1 sis de 87-89 %.

5 La cantidad de alcohol polivinílico a utilizar en el sistema de polimerización oscilará, en general, entre alrededor de 3 a 10 partes por 100 partes de monómero, siendo el intervalo preferido de 4 a 6 partes. No se requieren más de 10 partes y las cantidades mayores dan lugar a unas viscosidades excesivas de la emulsión. Se requieren por lo menos 3 partes para obtener una estabilidad adecuada de la emulsión durante la polimerización.

10 Estabilizantes coloidales

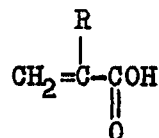
15 Las polimerizaciones de esta invención se realizan en una suspensión acuosa donde se emplea el alcohol polivinílico como estabilizante coloidal. Es una característica esencial que el sistema de polimerización esté prácticamente exento de agentes emulsionantes que contengan grupos carboxilato, como los jabones de los ácidos de cadena larga y de los ácidos de colofonia. Sin embargo, el sistema puede contener de 0,01 a 1 % en peso, calculado sobre los monómeros, de un agente tensoactivo aniónico 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(C<sub>1-4</sub>)naftalen-sulfónicos o los condensados de los mismos con formaldehído, los alcoholes grasos sulfatados que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, los ácidos alquilbenzosulfónicos que contienen de 8 a

1 18 átomos de carbono en las cadenas alquílicas o los con-  
densados sulfatados de fenol, alquil(C<sub>1-18</sub>)fenoles o alcoho-  
les grasos C<sub>8-18</sub> con óxido de etileno. Los cationes de las  
sales son habitualmente iones sodio, potasio o amonio. Se  
5 prefiere utilizar el agente tensoactivo cuando se está em-  
pleando menos de 4 partes de alcohol polivinílico para au-  
mentar la estabilidad de la emulsión durante la polimeriza-  
ción y posterior manipulación del látex.

Los monómeros copolimerizables

10 En una realización preferida del invento, la suspen-  
sión acuosa de cloropreno a polimerizar contiene de 0,4 a  
10 moles por ciento de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado,  
calculado sobre el contenido total de monómero.

15 Los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados de cadena  
corta que se utilizan como comonómeros en la preparación de  
los copolímeros de esta invención pueden ser representados  
por la siguiente estructura:



25 donde R es hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 4 átomos  
de carbono o un radical carboximetilo. Como ejemplos de  
compuestos adecuados citaremos el ácido acrílico, ácido me-  
tacrílico, ácido 2-etilacrílico, ácido 2-propilacrílico,  
ácido 2-butilacrílico y ácido itacónico [ácido  $\alpha$ -(carbo-



1 ximetil)acrílico]. Entre estos, el ácido preferido es el  
ácido metacrílico debido a su reactividad y fácil disponi-  
bilidad.

5 La inclusión del comonomero que contiene el grupo car-  
boxilo es ventajosa porque contribuye a la estabilidad co-  
loidal del látex. La proporción preferida es de 1-5 moles %,  
siendo especialmente preferida la proporción de 2-4 %. Los  
niveles de ácido insaturado superiores a 10 moles %, calcu-  
lado sobre los monómeros totales, no son aconsejables por-  
10 que los látex resultantes tienen mala estabilidad en almace-  
namiento con respecto a la viscosidad y la gelificación. Una  
combinación especialmente interesante de buena estabilidad  
coloidal y buenas propiedades adhesivas se obtiene cuando se  
emplean 5 partes de APV con 100 partes de una mezcla de mo-  
15 nómeros que contiene 2-3 moles % del comonomero carboxílico.

Una pequeña cantidad, hasta alrededor del 10 %, del  
cloropreno puede ser sustituida por otro monómero copolime-  
rizable que no contenga un grupo ácido carboxílico libre.  
Los comonomeros representativos que pueden utilizarse en el  
20 procedimiento son los compuestos aromáticos vinílicos como  
estireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos; los com-  
puestos diolefínicos conjugados alifáticos como 1,3-butadie-  
no, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2,3-dicloro-1,3-  
butadieno; los éteres, ésteres y cetonas vinílicos como  
25 éter metilvinílico, acetato de vinilo y metil-vinil-cetona;

28 APR 1970

1 los ésteres, amidas y nitrilos de los ácidos acrílico y metacrílico como acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilamida y acrilonitrilo.

El agente de transferencia de cadena

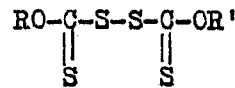
5 La presencia de un agente de transferencia de cadena es esencial en el sistema de polimerización para controlar el peso molecular y producir látex que tengan utilidad como adhesivos. El intervalo operable es alrededor de 0,3 a 2 partes en peso por cada 100 partes de monómeros. El intervalo preferido es de 0,5 a 1,5 partes.

10 Los agentes de transferencia de cadena son los agentes orgánicos convencionales que contienen azufre; los tipos empleados son los alquilmcaptanos y los disulfuros de dialquixantógeno. Los alquilmcaptanos generalmente tienen  
15 unas longitudes de cadena de unos 4 a 20 átomos de carbono. Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados y los mercaptanos pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Se prefiere que los radicales alquilo contengan alrededor de 8 a 16 átomos de carbono. Como ejemplos citaremos  
20 el octilmcaptano, dodecilmcaptano, terco-dodecilmcaptano, tridecilmcaptano y mezclas de mercaptanos derivados del aceite de coco (frecuentemente denominadas laurilmcaptano o dodecilmcaptano técnico).

25 Los disulfuros de dialquixantógeno pueden ser representados por la estructura



1



5

donde R y R' son radicales alquilo de 1 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos de radicales alquilo adecuados citaremos el metilo, etilo, propilo, isopropilo y los diversos radicales isoméricos butilo, amilo, hexilo, heptilo y octilo. Los disulfuros de dialquilxantógeno preferidos son aquéllos en los que cada radical alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente el disulfuro de di-isopropilxantógeno.

10

#### La polimerización

15

La polimerización se lleva a cabo formando una emulsión acuosa de los monómeros, el agente de transferencia de cadena, el alcohol polivinílico y, si se utiliza, el agente tensoactivo estable a los ácidos. La concentración de monómero en la emulsión no es crítica pero habitualmente oscila entre 40 y 55 %.

El pH de la emulsión de polimerización se encuentra en el intervalo ácido. El pH preferido es de 2-4.

20

La polimerización es iniciada y mantenida añadiendo un catalizador de la polimerización de radicales libres como compuestos peroxidados orgánicos o inorgánicos, con agentes reductores adecuados. Son ejemplos de sistemas redox adecuados el persulfato potásico con sulfito potásico y el hidróperóxido de cumeno con hidrosulfito sódico.

25

La temperatura de polimerización puede oscilar entre



1           30 y 55°C, preferiblemente entre 40 y 50°C.

5           La polimerización se realiza preferiblemente hasta una conversión del monómero lo más alta posible; la conversión preferida es del 85 % como mínimo, siendo especialmente preferida la del 90 % como mínimo. La polimerización hasta altas conversiones produce látex con propiedades especialmente ventajosas para uso en los adhesivos de estratificación de láminas.

10           Si se desea, la polimerización puede ser interrumpida por adición de agentes interruptores convencionales, como los descritos en la patente estadounidense 2.576.009. El monómero que no ha reaccionado puede separarse por arrastre de 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 adición de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco acuoso o bases orgánicas como dietanolamina y trietanolamina. Para una estabilidad de almacenamiento óptima, se prefiere que el látex contenga un exceso de material alcalino o un sistema regulador del pH para reaccionar con el ácido clorhídrico que libera lentamente el polímero durante su almacenamiento.

15           El látex producido

20           Los látex preparados como se ha descrito antes difieren de los látex de neopreno convencionales en varios aspectos importantes.

25



28 ABR. 1976

1

El alcohol polivinílico no está presente simplemente como agente emulsionante convencional sino que por lo menos parcialmente es incorporado al polímero. Esto es puesto en evidencia por el hecho de que el APV no es completamente recuperable del polímero por extracción con agua. La naturaleza exacta del procedimiento no ha sido todavía establecida pero las posibles reacciones implican el injerto de cadenas poliméricas de cloropreno en centros activados del APV o la esterificación o formación de sal entre los grupos hidroxilo del APV y, cuando están presentes, los grupos carboxilo de los copolímeros de cloropreno. Preferiblemente, todas estas reacciones se producen hasta cierto grado.

5

10

15

20

25

El polímero no es completamente soluble en los disolventes como benceno, tolueno o tetrahidrofurano. La cantidad del componente insoluble en disolventes (gel) varía con diversos factores. La cantidad de gel aumentará a medida que aumenta la temperatura de polimerización y tiende a disminuir al aumentar la cantidad de agente de transferencia de cadena. El contenido en gel aumentará a medida que envejece el látex ácido. La formación de gel después de la polimerización puede ser inhibida neutralizando el látex y proporcionando un sistema regulador del pH para reducir al mínimo las variaciones de pH del látex durante su almacenamiento. En general, la cantidad de gel oscilará entre el 10 y el 95 % del peso de la composición polimérica. El método de determi-



1           nación del porcentaje de gel está descrito en los ejemplos.

5           El porcentaje de gel en el polímero no afecta a la  
estabilidad coloidal del látex ni a la resistencia de las  
uniones obtenidas en la preparación de estratificados de lá-  
minas metálicas. Sin embargo, en algunas aplicaciones en las  
que no es importante el aspecto del estratificado laminar  
desde un punto de vista estético, el polímero debe contener  
por lo menos un 50 % en peso de gel. El uso del látex conte-  
niendo el polímero con este contenido elevado en gel tiende  
10 a superar la tendencia de la lámina metálica a formar arru-  
gas que dan al metal un aspecto algo similar al de la piel  
de cocodrilo.

15           En los látex de esta invención el tamaño de partícula  
y la distribución de tamaños de partícula son bastante di-  
ferentes de los de los látex convencionales de polímeros de  
cloropreno. Los látex de esta invención se caracterizan por  
una distribución de tamaños de partícula muy estrecha, cen-  
trada cerca de un diámetro de 0,3 micras. También hay pre-  
sentes agregados de estas partículas de 0,3 micras. Estos  
20 son fácilmente dispersados por cizallamiento en sus partícu-  
las de 0,3 micras componentes. Los agregados tienen un diá-  
metro que oscila entre unas 2 micras y 10 micras. También  
hay presente un pequeño número, no superior al 5 % aproxima-  
damente, de grandes partículas individuales. Estas tienen  
25 un tamaño del orden de 0,5 a 1,0 micras. Por el contrario,

128 ABP



1 en los látex convencionales, el tamaño medio de partícula es inferior a 0,2 micras y la distribución de tamaños es bastante ancha.

5 Los látex de esta invención son únicos porque presentan una estabilidad excepcional a la adición de o adición a materiales iónicos. Los ingredientes de formulación convencionales como óxidos metálicos y cargas pueden ser agregados en seco o como dispersiones acuosas exentas de los agentes tensoactivos habituales sin que el látex se coagule. Asimismo, el látex puede ser agregado sin coagulación a materiales iónicos como el cemento Portland en condiciones en las que los látex convencionales coagulan inmediatamente. Este comportamiento desusado puede ser explicado por el hecho de que los látex presentan una carga eléctrica superficial baja como indica su potencial zeta. El potencial zeta medido por técnicas corrientes es del orden de -5 milivoltios en comparación con un valor típico de -75 milivoltios para el látex de neopreno preparado con agentes tensoactivos aniónicos convencionales. Por lo tanto, estos son látex esencialmente no iónicos estabilizados por fuerzas estéricas más que por repulsiones eléctricas y, por consiguiente, no son coagulados por los tipos de materiales iónicos que convencionalmente se emplean para coagular el látex de neopreno aniónico o catiónico. (Para una discusión del potencial zeta y su medida véase la obra "Chemistry and Physics of Interfaces", Ame-

10

15

20

25

28 APR 1970

1 rican Chemical Society Publications, copyright 1965, págs.  
94-99). Además, los látex de esta invención presentan una  
estabilidad excepcional contra la coagulación por medios me-  
cánicos como la mezcla con alto grado de cizallamiento.

5 Los látex de esta invención pueden ser utilizados pa-  
ra muchas de las aplicaciones en las que se emplean los lá-  
tex de neopreno convencionales. Una de sus aplicaciones más  
importantes es como adhesivo para la estratificación de lá-  
minas, es decir, como adhesivo para estratificar lámina de  
10 aluminio a un substrato celulósico. Para este uso, el látex  
puede ser empleado directamente sin formulación. Sin embargo,  
se prefiere añadir un aceptor de ácido como óxido de cinc  
o magnesia y un antioxidante convencional. También puede  
ser deseable añadir un agente espesante tal como una arcilla  
15 barata para facilitar la aplicación a la lámina. Hasta  
ahora, los látex de polímero de cloropreno habían requerido  
el uso de un material protéico como la caseína como ingre-  
diente de la fórmula. Con los látex de esta invención, el  
uso adicional de una proteína no es necesario.

#### 20 EJEMPLOS

La invención será comprendida mejor mediante los si-  
guientes ejemplos ilustrativos en los que todas las partes  
y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

#### 25 Preparación del látex

Se emplea el siguiente procedimiento general. Se for-



1 ma una solución de cloropreno, ácido metacrílico y el agente de transferencia de cadena. Se prepara una solución acuosa de agua y APV. Estas dos soluciones se emulsionan para formar una emulsión de aceite en agua.

5 En los siguientes ejemplos, las partes se dan en peso por cada 100 partes de monómero total (cloropreno más ácido metacrílico).

El APV empleado tiene un grado de polimerización de 500-600 y un porcentaje molar de hidrólisis de 87-89 %.

10 Procedimiento para determinar la adhesión lámina-papel

15 El látex formulado se aplica con un cuentagotas como una perla de 2" (5,1 cm) de longitud a lo largo de la superficie de una pieza de lámina de aluminio de 1/3 mils (0,008 mm) de espesor y aproximadamente con unas dimensiones de 3 x 6" (76,2 x 152,4 mm). El látex se extiende uniformemente sobre la superficie de la lámina con un rodillo grabador. Sobre la superficie de aluminio tratada se coloca una muestra de papel kraft (de 2 mils, 0,051 mm, de espesor) y las dos piezas se comprimen unidas con un rodillo de goma. 20 El estratificado se seca después a 121°C durante 10 segundos. La calidad de la adhesión se evalúa pelando el papel de la lámina. Se considera que la adhesión es buena si se produce alguna rotura del papel, es decir, si algo de papel se adhiere a la lámina cuando el papel se arranca de esta 25 última.

1 Procedimiento para determinar el gel en el polímero

5 Una película de látex se cuele sobre una superficie  
cubierta de politetrafluoretileno y se deja secar durante  
24 horas como mínimo. Se cortan dos discos de 1" (25,4 mm)  
de diámetro de cada una de las películas y se pesan. El es-  
pesor de la película es tal que los discos pesan entre 0,1  
y 0,3 g. Este peso es el peso original [O]. Los discos se  
hinchan en tetrahidrofurano en una vasija cerrada durante  
24 horas como mínimo. El polímero hinchado se saca del di-  
solvente y el exceso de disolvente se separa secando sua-  
vemente. La película hinchada se pesa después en un disco  
de pesada cerrado. Así se obtiene el peso hinchado [S]. El  
polímero hinchado se vuelve a secar y pesar para dar el pe-  
so hinchado [G]. El porcentaje de gel se calcula como si-  
gue:

$$\% \text{ gel} = \frac{[G]}{[O]} \times 100$$

EJEMPLO 1

20 Se preparan dos muestras empleando las siguientes  
recetas:

- 
- 
-



1

	Partes	
	A	B
Cloropreno	98	95
Acido metacrílico	2	5
5 Disulfuro de di-isopropilxantógeno	1,2	1,2
Agua	100	100
APV	5	5

10

El sistema catalítico redox es hidroperóxido de cumeno e hidrosulfite sódico, que se añaden en la cantidad requerida para iniciar y mantener la polimerización.

15

La polimerización se lleva a cabo hasta la conversión total del monómero (alrededor del 98 %). La temperatura de polimerización es de 40-45°C en el caso de A y de 40°C en el caso de B.

20

Al final de la polimerización, se añade una emulsión que contiene alrededor de 0,01 partes de fenotiazina y de 4-terc-butilpirocatecol, como estabilizante contra cualquier polimerización posterior.

25

Los látex se formulan con 5 partes de óxido de cinc y 2 partes de un antioxidante [4,4'-tio-bis(6-terc-butilm-cresol)] por cada 100 partes de sólidos del látex y se ensayan como adhesivos para la estratificación de láminas. Presentan excelente adhesión con rotura del papel. (La adición de óxido de cinc y un antioxidante no es esencial y no afecta a los resultados obtenidos en el ensayo).



1 Los siguientes experimentos demuestran la estabilidad coloidal del látex.

Se añade al látex óxido de cinc seco (10 partes por 100 partes de sólidos del látex) sin coagularlo.

5 Se añade al látex borato de cinc seco (10 partes por 100 partes de sólidos del látex) sin desestabilizarlo.

Puede añadirse cemento Portland al látex o el látex puede agregarse al cemento Portland en cualquier proporción sin que el látex coagule. Bajo las mismas condiciones, los látex convencionales de polímeros de cloropreno coagulan casi inmediatamente.

En otros experimentos, se preparan mezclas de cemento Portland y arena y se añade agua suficiente para dar una masa manejable. A esta mezcla se añade látex sin que coagule. Las cantidades típicas utilizadas son 25 partes de cemento Portland, 75 partes de arena y las siguientes cantidades de otros materiales:

	Sólidos del látex partes	Agua total partes	Porcentaje de sólidos del látex calculado sobre el cemento
20	3,7	11-15	15
	6,3	15-16	25

Las muestras de hormigón se sumergen en HCl acuoso al 10 % durante 24 horas. La pérdida de peso de las muestras oscila entre 8 y 16 % en comparación con un 42 % en el caso del cemento que no contiene látex. Esto demuestra que el



1  
5  
10  
15  
20  
25

látex puede ser utilizado ventajosamente en el hormigón para aumentar su estabilidad contra el ataque por los ácidos. Aunque esta aplicación no es nueva para los látex de polímeros de cloropreno, el uso de estos látex ha resultado hasta ahora difícil por los problemas de su incorporación al cemento.

EJEMPLO 2

A. Se preparan látex utilizando tres niveles diferentes de disulfuro de di-isopropilxantógeno. La receta general utilizada es la siguiente:

	<u>Partes</u>
Cloropreno	97
Acido metacrílico	3
Disulfuro de di-isopropilxantógeno	variable
Agua	110
Alcohol polivinílico	5

Las cantidades de disulfuro de di-isopropilxantógeno utilizadas son las siguientes:

A	1,2
B	0,8
C	0,6

La polimerización se realiza a 48°C empleando el mismo sistema catalítico que en el Ejemplo 1.

La estabilidad coloidal de los látex y los resultados en los ensayos de adhesión son similares a los de los látex



1

del Ejemplo 1.

B. Se preparan látex utilizando las mismas recetas que en la Sección A pero empleando diferentes temperaturas de polimerización.

5

El porcentaje de gel en los polímeros, determinado después de que el látex no neutralizado ha envejecido durante 1 día, es el siguiente:

	<u>Disulfuro de xantógeno, partes</u>	<u>Temperatura de polimerización, °C</u>	<u>Gel, %</u>
10	0,6	45 - 50	70
	0,8	45 - 50	60
	1,2	40 - 45	10

### EJEMPLO 3

En este ejemplo, se utiliza la siguiente receta:

15

	<u>Partes</u>
Cloropreno	99,5
Acido metacrílico	0,5
Disulfuro de di-isopropilxantógeno	1,2
Agua	110
APV	5

20

La polimerización se lleva a cabo a 45°C usando el mismo sistema catalítico que en el Ejemplo 1. La polimerización transcurre satisfactoriamente hasta el 97 % de conversión.

25

El látex tiene una buena estabilidad coloidal simi-



1 lar a la de los látex del Ejemplo 1. Cuando el látex se formula como en el Ejemplo 1 y se ensaya como adhesivo para estratificados de láminas metálicas, se obtiene una excelente adhesión con rotura del papel.

5

EJEMPLO 4

En este ejemplo, la receta utilizada es la siguiente:

	<u>Partes</u>
Gloropreno	98
Acido metacrílico	2
10 Disulfuro de di-isopropilxantógeno	1,2
Agua	110
APV	3
Agente tensoactivo estable a los ácidos (a)	0,1

15

(a) El agente tensoactivo estable a los ácidos es una sal amónica de un éster sulfúrico de un alquilfenoxipoli(etilenoxi)etanol.

La polimerización se lleva a cabo a 45°C y hasta el 95 % de conversión.

20

El látex se neutraliza a un pH de 6,2 con amoniaco y se formula como sigue:

25

Polímero (en seco)	100
Oxido de cinc (agregado como dispersión acuosa al 50 %)	5
N-fenil-2-naftilamina (agregada como dispersión acuosa al 33 %)	2



1 El látex presenta una buena estabilidad coloidal durante la adición de los ingredientes de la fórmula.

5 El látex formulado se ensaya como adhesivo de láminas metálicas. Presenta excelente adhesión con rotura del papel. La medida del tamaño de partícula por microscopía óptica y por centrifuga de disco indica que este látex es similar a los preparados con APV como único emulgente-estabilizante. El método de centrifuga de disco muestra una estrecha distribución de partículas alrededor de 0,36 micras. La  
10 microscopía óptica revela los aglomerados habituales de partículas de unas 0,3 micras.

#### EJEMPLO 5

15 En este ejemplo, se emplea dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena. Las recetas utilizadas son las siguientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Cloropreno	97	97	97
Acido metacrílico	3	3	3
Dodecilmercaptano	0,4	0,6	0,8
20 APV	5	5	5
Agua	110	110	110
Sulfato sódico	0,2	0	0

25 La polimerización se realiza a 45°C empleando el mismo sistema catalítico que en el Ejemplo 1.

Los látex presentan buena estabilidad coloidal al



1 formularlos como se describe en el Ejemplo 4. Los estratificados presentan excelente adhesión con rotura del papel.

#### EJEMPLO 6

En este ejemplo, la receta es la siguiente:

5

	<u>Partes</u>
Cloropreno	97
Acido metacrílico	3
Disulfuro de di-isopropilxantógeno	1,2
Agua	150
10 APV	10
Sulfito sódico	0,3

La polimerización se realiza a 40°C hasta conversión prácticamente completa, utilizando como catalizador una solución acuosa de persulfato potásico.

15 El látex se formula utilizando la siguiente receta:

	<u>Partes</u>
Policloropreno	100
Oxido de cinc	5
20 N-fenil-2-naftilamina (antioxidante)	2

El óxido de cinc y el antioxidante se agregan como sólidos secos al látex sin coagularlo. Esto ilustra la excelente estabilidad coloidal del látex.

25 Se extiende una película del látex formulado de 1 mil. (0,025 mm) de espesor sobre el lado mate de la lámina de aluminio y se prensa contra la superficie húmeda un





1

EJEMPLO 8

5

10

Este experimento no entra dentro de la invención pero ilustra que los resultados obtenidos por el procedimiento de esta invención no pueden obtenerse simplemente con la presencia de APV en el sistema de polimerización de un látex convencional, como se describe particularmente en el Ejemplo 6 de la patente estadounidense 3.703.568. El látex representativo empleado en este experimento es el descrito en la patente estadounidense 2.463.225 de Vincent asignada a Du Pont, Ejemplo 11. Este látex se prepara en presencia de un jabón de colofonia. El agente modificador es yodoformo más una cantidad muy pequeña de azufre.

La receta utilizada es la siguiente:

15

20

25

	<u>Partes en peso</u>
Cloropreno	100
Colofonia de madera (calidad N)	4
Azufre	0,01
Yodoformo	0,10
Agua	93
NaOH	1,1
Alcohol polivinílico	1

El catalizador es una solución acuosa al 5 % de persulfato potásico conteniendo 0,25 % de 2-antraquinonsulfonato sódico. La polimerización se lleva a cabo a 45°C hasta conversión prácticamente completa (alrededor del 98 %). El



1 látex es estabilizado por adición de una parte de dietanol-  
amina en 2,3 ml de agua.

El polímero contiene más del 90 % de gel.

5 El látex es fácilmente coagulado por adición de óxi-  
do de cinc seco, ácidos, bases y otros coagulantes convencio-  
nales para los látex comunes.

10 La distribución de tamaños de partícula de las par-  
tículas dispersas se parece mucho a la del látex preparado  
en ausencia de APV. Es decir, las partículas tienen un diá-  
metro promedio en número de 0,16 micras.

15 Los estratificados de láminas preparados a partir del  
látex fallan cohesivamente, es decir, la ruptura de la unión  
se produce dentro de la capa de adhesivo. Una parte del adhe-  
sivo se adhiere a cada uno de los substratos cuando éstos  
se separan. Se obtienen resultados similares cuando se pre-  
paran estratificados de lámina metálica a partir del látex  
que ha sido preparado sin APV durante la polimerización.

#### EJEMPLO 9

20 Este ejemplo no pertenece a la invención pero se in-  
cluye para demostrar que los resultados obtenidos por el pro-  
cedimiento de esta invención no se obtiene por post-adición  
de APV a un látex de policloropreno convencional. El látex  
empleado es un látex de alto contenido en sólidos (59 %)  
25 preparado de acuerdo con las enseñanzas generales de la pa-  
tente estadounidense 3.651.037 de Snow asignada a Du Pont.



1 La receta utilizada es la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Cloropreno	100
5 Acido linoleico dimerizado ("Empol" 1022, Emery Industries, Inc.)	0,15
Colofonia de madera desproporcionada, par- cialmente neutralizada con KOH hasta un índice de acidez de 157 ("Resin 731 SK", Hércules, Inc.)	1,72
10 Sal potásica de condensado de formaldehido y ácido alquilnaftalensulfónico ("Daxad" 11 KLS, W.R. Grace and Co.)	0,91
Disulfuro de dietilxantógeno	0,1
4-terc-butilpirocatecol (90 %)	0,008
15 Agua	57,0
KOH	1,10
Dextrosa	0,10
Sulfito potásico	0,10

20 La polimerización se realiza hasta una conversión de  
aproximadamente el 90 % a 45°C, utilizando una solución  
acuosa de persulfato potásico como catalizador. La polimeri-  
zación se interrumpe por adición de una emulsión que contie-  
ne fenotiazina y 4-terc-butilpirocatecol. El látex es esta-  
bilizado además por adición de alrededor de 1 parte del ja-  
25 bón potásico de una colofonia de madera procesada ("Dresinate"

1

91, Hércules) y se separa el exceso de monómero.

5

A dos muestras diferentes del látex se añaden, con agitación, soluciones acuosas de APV en una cantidad tal que dan, respectivamente, 0,1 y 4 partes de APV por 100 partes de sólidos del látex. Las muestras se agitan íntimamente. Las muestras tratadas se coagulan fácilmente por adición de óxido de cinc seco u otros coagulantes convencionales del látex como los ácidos o las bases.

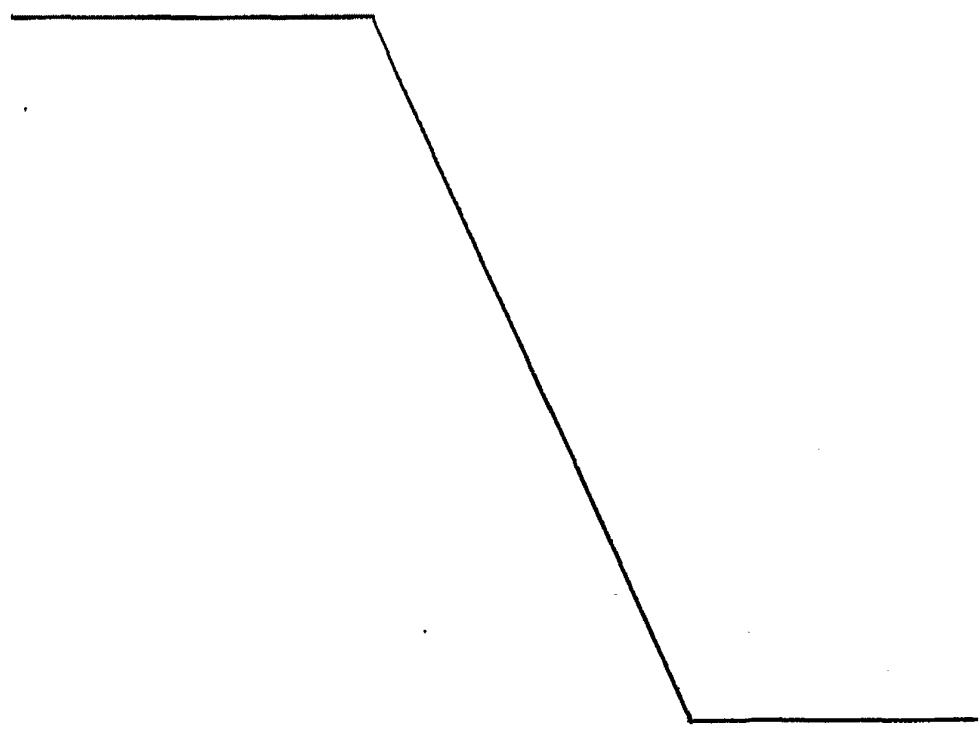
10

Los estratificados de láminas preparados a partir de estos látex se comportan de la misma manera que los del Ejemplo 8.

15

20

25



1

En resumen la patente de invención que se solicita de  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 MAY. 1970



5

10

15

20

25

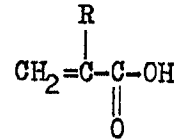
1.- Un procedimiento para la producción de un látex acuoso con una gran estabilidad coloidal contra la coagulación por adición al mismo de materiales iónicos y poseyen-  
do excelentes características adhesivas para encolar pelícu-  
las metálicas a papel y formar estratificados, caracterizado  
por la operación que consiste en polimerizar en una emulsión  
esencialmente exenta de jabones carboxílicos: (1) una suspensión  
acuosa de cloropreno monómero, (2) en presencia de (a) alre-  
dedor de 3-10 partes de APV y (b) alrededor de 0,3-2 partes  
de un agente orgánico de transferencia de cadena, contenien  
do azufre, del grupo formado por disulfuros de dialquilmxan-  
tógeno y alquilmcaptanos, estando expresados (a) y (b) en  
partes en peso calculado sobre 100 partes en peso de monóme-  
ro (1), con lo que se obtiene un látex de un polímero que  
contiene de 10 a 95 % de gel polimérico y del que el APV no  
es completamente recuperable por extracción con agua.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de la suspensión de cloropreno de la Etapa 1 contiene de  
0,4 a 10 moles %, calculado sobre el contenido total de monó-  
meros, de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado monómero, de

ME



1 fórmula:



5 donde R es hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical carboximetilo.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el APV tiene un porcentaje molar de hidrólisis de 80-99 y un grado de polimerización de 350-2500.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el sistema de polimerización contiene de 0,01 a 1,0 de un agente tensoactivo aniónico estable a los ácidos.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la polimerización se prosigue hasta una conversión del 85 % como mínimo de los monómeros.

6. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el cual para encolar adhesivamente una lámina metálica a un substrato celulósico y formar un estratificado, se utiliza como adhesivo un látex acuoso.

20 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LATEX ACUOSO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la

25

ME

28 ABR 1974

1 presente Memoria descriptiva que consta de treinta y  
dos páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 29 de Mayo de 1.974

BERNARDO UNGRIA



10

15

20

25

e  
mE