

436.656

3.<sup>A</sup> COPIA

PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 15 693-Sp.

Int. Cl.: C 08 F

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX  
POLIMERICO CONTENIENDO GRUPOS CARBOXILO.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-  
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal -  
Alemana.

=====

La obtención de latices acuosos de  
polímeros que contienen grupos carboxilo se describe, -  
por ejemplo, en la patente US 2.724.707. Estos latices  
se obtienen en el mercado. Entre estos latices de polí-  
mero conteniendo carboxilo, los latices de copolímero -

5.

de estireno-butadieno se emplean en particular, en escala industrial, para el revestimiento de papel, para la estabilización de vellones y para el recubrimiento del dorso de tapices. Estos látices tienen la tendencia a formar espumas estables lo que da lugar a considerables dificultades durante el procesamiento, por ejemplo, en las máquinas de alta-  
5 velocidad.

La espumación se atribuye a la reducida tensión superficial de los látices que, a su vez, es producida por los emulsio-  
nantes presentes en los látices. Por lo tanto sería deseable que los lá-  
10 tices contuviesen la menor cantidad posible de emulsionante. Sin embar-  
go, si se reduce la cantidad de emulsionante durante la preparación de  
los látices, resulta inadecuada su estabilidad.

Ya se conoce la polimerización en emulsión bajo  
ausencia de emulsionantes. Sin embargo, los látices obtenidos de esta  
15 manera no se pueden reproducir y tienen un elevado contenido en gel.  
El gel se acumula en forma de un precipitado basto y, especialmente -  
en forma de un microcoagulado con diámetros de partícula de 10 a 200  $\mu$ .

La presente invención se refiere a la producción-  
de látices de polímeros con grupos carboxilo que contienen un copolíme-  
20 ro de:

73,5 a 18,5 partes en peso de butadieno

20 a 80 partes en peso de estireno

0 a 10 partes en peso de acrilonitrilo

0 a 5 partes en peso de amidas de ácido carboxílico, etilénicamente in-  
25 saturado, o derivados metilólicos de las mismas.

1,0 a 4 partes en peso de ácido acrílico y

0,5 a 6 partes en peso de ácido metacrílico

y que se ha estabilizado con menos de 0,5 partes en peso de un emul-  
sionante aniónico por 100 partes en peso de copolímero.

30 Los látices de la presente invención están libres

de microgel, son muy estables y forman poca o ninguna espuma.

La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la obtención de látices conteniendo grupos carboxilo por polimerización de una mezcla de:

- 5 73,5 a 18,5 partes en peso de butadieno,  
20 a 80 partes en peso de estireno,  
0 a 10 partes en peso de acrilonitrilo  
0 a 5 partes en peso de amidas de ácido carboxílico etilénicamente insaturadas o derivados metilólicos de las mismas y  
10 1,5 a 10 partes en peso de ácido carboxílico, etilénicamente insaturado, en emulsión acuosa, en presencia de catalizadores formadores de radicales y en presencia de emulsionantes, caracterizado porque el ácido-carboxílico etilénicamente insaturado es una mezcla de  
1,0 a 5 partes en peso de ácido acrílico y  
15 0,5 a 6 partes en peso de ácido metacrílico  
y el emulsionante es un emulsionante aniónico empleado en una cantidad inferior a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de monomero

Amidas de ácido carboxílico etilénicamente insaturadas son, en particular, acrilamida, metacrilamida o los derivados metilólicos de las mismas, tales como N-metilol-(met)acrilamida, N-metoximetil(met)acrilamida y (met)acrilamida de carboxietil-N-metilol.

La selección del ácido carboxílico etilénicamente insaturado es un factor crítico para la formación de los látices, pobres en emulsionante, a partir de los monómeros arriba mencionados.  
25 La combinación de propiedades necesaria no se puede obtener con solo un ácido carboxílico. Por el contrario, látices estables que no se separen se obtienen con la combinación de ácido acrílico y ácido metacrílico hasta con concentraciones en emulsionante inferiores a 0,5 % en peso, calculado sobre el monómero. El ácido acrílico y el ácido metacrílico suman juntos de un 1,5 a 10 % en peso preferentemente de  
30

un 1,5 a 6 % en peso de la totalidad del monómero. La proporción en peso entre el ácido acrílico y el ácido metacrílico puede variar entre 1:5 a 5:1, preferentemente entre 1:2 y 2:1.

La cantidad de emulsionante aniónico empleado para la polimerización es inferior a un 0,5 %, calculado sobre el monómero, y preferentemente de un 0,05 a 0,4 %. Se pueden emplear los emulsionantes aniónicos usuales, por ejemplo, las sales alcalinas de sulfonatos de alquilo de cadena larga, sulfonatos de alquilarilo o sulfatos de alquilo de cadena larga. Tienen preferencia las sales de sulfato de alquilo, tales como laurilsulfato sódico, laurilsulfato amónico o las sales alcalinas de sulfatos de alcoholes grasos saturados o insaturados.

Los látices de la presente invención se preparan preferentemente por polimerización en emulsión acuosa en un "procedimiento de alimentación de monómero semi-continuo". En este procedimiento una parte de los monómeros, generalmente de un 5 a 25 % de la cantidad total, se introduce inicialmente en el recipiente de reacción, la polimerización se inicia mediante la adición de activador y entonces se agrega el resto de los monómeros en forma continua de acuerdo con la transformación. El contenido en ácido acrílico y ácido metacrílico de la parte de mezcla de monómeros, que se introduce inicialmente, puede ser superior a la parte que se añade a continuación. Sin embargo, es importante mantener la cantidad total. Ha demostrado ser especialmente ventajoso agregar continuamente una solución acuosa de activador durante la polimerización, adionamente a los monómeros. La polimerización se continúa generalmente hasta una transformación superior a un 90 %. Los monómeros sin polimerizar se retiran, por ejemplo, por desgasificación que sirve asimismo como desodorante. Para la regulación del peso molecular del polímero se pueden agregar también durante la polimerización modificadores convencionales, tales como mercaptanos. (terc. dodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano y octil

mercaptano), hidrocarburos halogenados, cloroformo y bromoformo) o hasta alcoholes alifáticos y aldehidos (formaldehido y metanol) en cantidades de, por ejemplo, 0,5 a 8 %, calculado sobre la mezcla de monómeros.

5 Los formadores de radicales hidrosolubles convencionales, más específicamente las sales de metal alcalino y las sales amónicas de ácido peroxodisulfúrico (por ejemplo, persulfato amónico y persulfato potásico) se emplean para activar la reacción de polimerización. Los agentes reductores, tales como sulfoxilato de formaldehido o bisulfito sódico se pueden emplear asimismo en cantidades relativamente reducidas.

10 La polimerización se efectúa ventajosamente a temperaturas de 75 a 98°C y preferentemente a temperaturas entre 80 a 95°C. Durante la polimerización se mantiene el pH entre 2 y 6 mediante adición de alcali. Al terminar la polimerización se puede ajustar un pH entre 6,5 y 10 mediante adición de mas alcali. Además, terminada la polimerización se le pueden agregar al latex los aditivos convencionales, tales como agentes contra el envejecimiento y bactericidas.

20 La cantidad de agua empleada generalmente para la polimerización se seleccionará de manera que la concentración de sólidos en los latices se encuentre en la zona entre un 40 y 60 %.

Los datos físicos indicados en los ejemplos siguientes se determinaron como sigue:

25 Diámetro medio de partícula: valor  $d_{50}$  por dispersión de luz según Makromol Chem. 69 (1963), páginas 213 y 220.

Viscosidad: Viscosímetro de Brookfield, husillo 1, 30 rpm, en cP.

Tensión superficial: con Stalagmómetro del Dr. Traube, en dyn/cm.

30 Estabilidad mecánica: según DIN 53 567, una muestra de latex se expone a solicitudes de cizallamiento en un disco que gira a 14.000 rpm 200 rpm, comenzando a 35°C, en el aparato descrito en DIN 53 567.

La formación de microcoagulado o de coágulos bastos se enjuicia por filtración y pesado después de una exposición a las solicitudes de cizallamiento durante 10 minutos.

Ejemplo 1

5 Los siguientes ingredientes se introducen en un autoclave de 250 litros de capacidad, de acero inoxidable, dotado de agitador, termómetro y termostato: 43 kg de agua desionizada, 80 g de persulfato potásico, 80 g de laurilsulfato sódico, 8 g de sal sódica de ácido metilendiamintetraacético y 320 g de hidróxido sódico. Después  
10 de la introducción de nitrógeno para crear una atmósfera de nitrógeno en el autoclave se introducen los siguientes componentes:  
3,2 kg de butadieno, 4,0 kg de estireno, 400 g de ácido acrílico, 400 g de ácido metacrílico y 100 g de terc.dodecilmercaptano. La temperatura se aumenta, bajo agitación, a 95°C durante un periodo de 2 horas  
15 seguido de agitación a esta temperatura durante 30 minutos. Los siguientes dos flujos se introducen uniformemente durante un periodo de 8 horas.

- 1) Flujo de monómeros de 52,8 kg de butadieno, 16,0 kg de estireno -  
2 kg de ácido acrílico, 1,2 kg de ácido metacrílico y 800 g de -  
20 terc.dodecilmercaptano;
- 2) Flujo acuoso de 29 kg de agua desionizada y 720 g de persulfato po-  
tásico.

25 La temperatura interna del autoclave se mantiene en 95°C durante la adición de estos dos flujos así como durante otras dos horas después. Después se reactiva con una solución de 80 g de -  
persulfato potásico en 1,6 kg de agua desionizada, continuándose la agi-  
tación durante otras 4 horas a 95°C.

30 Después de enfriar el latex se estabiliza con 800 g de una emulsión al 50 % de agente contra el envejecimiento fenólico de grado comercial standard y se ajusta a un pH de 9,0 mediante adi

ción de agua de amoníaco semiconcetrada.

El latex al 52 % (sólidos) se libera de los residuos de monómeros mediante stripping con vapor.

5 El latex obtenido está libre de "estrias" y de depósitos bastos. Su tensión superficial es de 50 dyn/cm, su viscosidad es de 93 cP y el diámetro medio de las partículas es de 220 nm. La estabilidad mecánica del latex es muy buena. Después de 10 minutos no se observa ninguna coagulación. El latex es adecuado para ser empleado como material de impregnación para vellones suaves.

10 Ejemplo 2

En un autoclave de 2 m<sup>3</sup> de capacidad, de acero inoxidable, dotado de agitador, termómetro y termostato se introducen los siguientes ingredientes:

15 480 kg de agua desionizada, 0,8 kg de persulfato potásico, 0,6 kg de lauril sulfato sódico, 0,1 kg de sal sódica de ácido etilendiamintetracético y 2 kg de hidróxido sódico. Se introduce entonces nitrógeno para crear una atmósfera de nitrógeno, el autoclave se calienta a 40°C y se introduce la siguiente mezcla de monómeros: 48 kg de estireno, 24 kg de butadieno, 4 kg de ácido metacrílico, 4 kg de ácido acrílico, 3 kg de tetracloruro de carbono y 1 kg de metanol. La temperatura interna se aumenta, bajo agitación, a 80°C durante un periodo de 1 hora y se mantiene a este nivel durante otra hora. Se introducen uniformemente los siguientes dos flujos durante un periodo de 10 horas a una temperatura interna de 80°C.

- 25
- 1) Mezcla de monómeros de 110 kg de butadieno, 590 kg de estireno, 12 kg de ácido metacrílico, 8 kg de ácido acrílico, 10 kg de tetracloruro de carbono y 5 kg de metanol, y
  - 2) solución acuosa de 240 kg de agua desionizada, 7 kg de persulfato potásico y 50 g de sal sódica de ácido etilendiamintetraacético.

30 Después de agitar durante 4 horas a 80°C el la-

5 tex al 51 % obtenido se ajusta a un pH de 8,5 con 10 % de solución de hidróxido sódico y se estabiliza con 5 kg de emulsión al 50 % de un agente contra el envejecimiento fenólico de grado comercial standard. El latex se libera de los restos de monómeros sin polimerizar por striping con vapor. El latex obtenido está libre de estrias y depósitos bastos. Tiene una tensión superficial alta de 48 dyn/cm, una viscosidad baja de 30 cP y un diametro medio de partícula de 280 nm. Al comprobar la estabilidad mecánica del latex no se observaron, después de 10 minutos, formaciones de microcoagulos o de coagulos bastos. El latex es adecuado para ser empleado, entre otros, para impregnar cartones que se pueden conformar por calor y que se emplean, por ejemplo, para caperuzas de zapatos.

### Ejemplo 3

15 En un autoclave de acero inoxidable, de 40 litros de capacidad, dotado de un agitador, termómetro y termostato se introducen los siguientes ingredientes: 9600 g de agua desionizada, 16 g de persulfato potásico, 1,6 g de sal sódica de ácido etilendiamintetraacético, 16 g de la sal sódica de una mezcla de sulfato de alcohol C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> graso y 60 g de hidróxido sódico. El reactor se enjuaga con nitrógeno y después se calienta a una temperatura interior de 50°C. Se agregan entonces los siguientes componentes: 640 g de butadieno, 960 g de estireno, 80 g de ácido metacrílico, 80 g de ácido acrílico y 100 g de tetracloruro de carbono. La temperatura se aumenta entonces a 90°C bajo agitación y se mantiene a este nivel durante 1 hora. A continuación se introducen uniformemente los siguientes dos flujos, bajo agitación, durante un periodo de 6 horas:

- 20  
25  
30
- 1) mezcla de monómeros de 6720 g de butadieno, 7040 g de estireno, 240 g de ácido metacrílico, 240 g de ácido acrílico, 400 g de tetracloruro de carbono y 160 g de metanol y
  - 2) la solución acuosa de 4800 g de agua desionizada, 144 g de persul-

fato amónico, 48 g de sal sódica de una mezcla de sulfatos de alcohol C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-graso y 0,8 g de la sal sódica de ácido etilendiamintetraacético. La temperatura interna se mantiene en 90°C durante la adición de estos dos flujos y después durante 6 horas. El latex al 52 % obtenido se estabiliza con 240 g de una emulsión al 50 % de agente contra el envejecimiento fenólico de grado comercial standard y se ajusta a un pH de 8,7 con amoniaco semiconcentrado. Esta libre de estrias y de depósitos bastos. Tiene una tensión superficial de 46 dyn/cm, una viscosidad de 60 cP y un tamaño medio de partícula de 240 nm. En la comprobación de la estabilidad mecánica según DIN 53 567 el latex se puede agitar durante 10 minutos sin que se formen estrias. El latex es adecuado, entre otros, como aglutinante de impregnación para tapices de flecos de fibras y para consolidar los pelos de los tapices aterciopelados.

#### Ejemplo comparativo A

Como comparación se prepara un latex conteniendo solamente un 4 % de ácido metacrílico como ácido carboxílico polimerizable según la receta del ejemplo 3.

Latex comparativo A: la mezcla contenía aproximadamente 6 kg de coágulos bastos y estaba mezclada con microcoagulados. El agitador, el tubo del termómetro y las paredes del recipiente de reacción están recubiertos de depósitos.

#### Ejemplo comparativo B

Como comparación se prepara un latex conteniendo solo un 4 % de ácido acrílico como ácido carboxílico polimerizable según la receta del ejemplo 3.

Latex comparativo B: después de ajustar el pH a 8,8 se obtiene un latex que ya no se puede manipular debido a su viscosidad de 1200 cP. (Brookfield, husillo 1, 3 rpm).

#### Latex comparativo C

5 Como comparación se prepara un latex según la -  
receta del ejemplo 3 empleando 160 g (colocados en el autoclave) y 160  
g (en el flujo acuoso) de sal sódica de una mezcla de sulfatos de alco-  
hol C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-graso. Su cantidad corresponde a un 2,0 % calculados sobre  
100 partes de monómero, en contraste con los 0,4 % en el ejemplo 3.

El latex obtenido tiene una marcada tendencia a -  
espumar y una tensión superficial baja de 28 dyn/cm, una viscosidad -  
de 180 cP y un diametro medio de partícula de 130 nm.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar,  
que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modi-  
ficaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; tam-  
15 bién se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Paten-  
te presentada en República Federal Alemana, con fecha 17 de abril de  
1974, Nº P 24 18 419.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que -  
conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que consti-  
tuye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de  
20 Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obten-  
ción de un látex polimérico conteniendo grupos carboxilo; caracterizán-  
dose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para la obtención de un latex -  
polimérico conteniendo grupos carboxilo, caracterizado porque compren-  
de la polimerización en solución acuosa de:

25 73,5 a 18,5 partes en peso de butadieno,

20,0 a 80,0 partes en peso de estireno,

1,0 a 4,0 partes en peso de ácido acrílico,

0,5 a 6,0 partes en peso de ácido metacrílico,

0 a 10,0 partes en peso de acrilonitrilo y

30 0 a 5,0 partes en peso de como mínimo una amida de ácido carboxíli-

co etilénicamente insaturada, o un derivado metilólico de la misma: -  
efectuándose la polimerización en presencia de un catalizador formador  
de radicales y en presencia de como mínimo 0,5 partes en peso, por  
100 partes en peso del monomer, de como mínimo un emulsionante --  
aniónico.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la amida de ácido carboxílico etilénicamente insatu-  
rado o el derivado metilólico de la misma, se selecciona entre acríla-  
mida, metacrilamida, N-metilol-(met)acrilamida, N-metoximetil(met)-  
acrilamida y (met)acrilamidometilencarbaminato de etilo.

10

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y  
2, caracterizado porque la suma del ácido acrílico y ácido metacrílico  
presente es de 1,5 a 6 % en peso de la totalidad del monómero.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción en peso entre --  
ácido acrílico y ácido metacrílico es de 1:2 a 2:1.

15

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de emulsionante anio-  
nico empleado es de 0,05 a 0,4 % calculado sobre el monomero.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 5, caracterizado porque el emulsionante aniónico es lau-  
rilsulfato sódico o laurilsulfato amónico.

20

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización se efectúa a  
una temperatura de 75 a 98°C.

25

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-

racterizado porque la temperatura es de 80 a 95°C.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la polimerización se efectúa a un pH de 2 a 6.

10.- Procedimiento para la obtención de un látex polimérico conteniendo grupos carboxilo tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

- 2 OCT. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

I. GOMEZ ACEBO Y MOUET

Firmado y Certificado