



20 JUL. 1978
Concedido el Registro de patentes
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	466824	AI
FECHA DE PRESENTACION	9 FEB. 1978	

PATENTE DE INVENCION

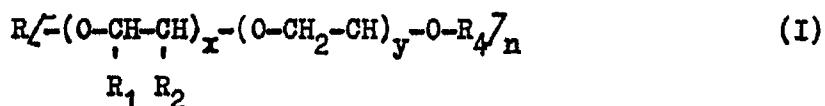
50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 05 555.6	10 de febrero de 1.977	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>C08K</i>	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS ESTABLES DE LATEX DE POLIMERO, SENSIBILIZADAS AL CALOR.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Hermann Perrey, Martin Matner, Ernst Schwinum.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

Las mezclas de latex sensibles al calor son en principio conocidas. Se obtienen de látices de polímero termosensibilizable. Estos látices se pueden obtener por polimerización en emulsión. Su sensibilización térmica y los medios adecuados para ello se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 1.268.828, 1.494.037 y en la patente US 3.484.394. Un procedimiento para la obtención de látices de caucho sintético termosensibilizable se describe en la patente alemana 1.243.394. Las mezclas de latex termosensibilizadas se pueden emplear para la impregnación de vellones de fibras y para la obtención de cuerpos huecos (por ejemplo guantes) por el procedimiento de inmersión.

Las mezclas de latex termosensibilizadas, hasta ahora conocidas, no son sin embargo suficientemente estables en su elaboración: la estabilidad mecánica de los látices sensibilizados al calor frecuentemente no es suficiente por lo que en la elaboración en los rodillos de inmersión o en los rodillos exprimidores se presentan segregaciones indeseadas. Como medida para mejorar la estabilidad mecánica se le agregan a las mezclas de latex, por regla general, emulsionantes no iónicos. Para obtener una estabilidad suficiente se han de agregar sin embargo cantidades considerables. De esta manera se empeora en la mayoría de los casos la sensibilización térmica, es decir, que se precisan de mayores cantidades de sensibilizadores térmicos para ajustar una temperatura de coagulación previamente dada.

La invención se basa en el descubrimiento que las mezclas de látex sensibilizadas al calor reciben una mejor estabilidad mecánica si contienen determinados poliésteres. El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento

para la obtención de mezclas estables de látex de polímero, sensibilizadas al calor, conteniendo un 0,05-10% en peso de un agente termosensibilizador, referido al polímero, caracterizado porque como estabilizador se copolimeriza con un 0,05 - 5 10% en peso, referido al polímero, de un poliéter o de una mezcla de poliéteres de fórmula general



10 donde R significa restos alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos por arilo, R₁, R₂, R₃ independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo, clorometilo, etilo o fenilo, bajo la condición de que no todos los restos pueden significar simultáneamente hidrógeno, donde en el caso y = 0, R₁ ó R₂ no 15 pueden representar simultáneamente hidrógeno, R₄ significa hidrógeno o un resto acilo alifático, cicloalifático o aromático, con 1 - 30 átomos de carbono, x representa un número entero de 5 - 100, y significa un número entero de 0 - 50 y n representa un número entero de 1 - 10.

20 En los poliéteres o mezclas de poliéteres preferentes corresponde R a un resto alquilo o cicloalquilo con 2 - 10 átomos de carbono, R₁ y R₃ a hidrógeno, R₂ a metilo, R₄ a hidrógeno o un resto acilo alifático con 10 - 22 átomos de carbono, x a un número entero de 10-50, y a un número entero 25 de 0-25 y n a un número entero de 1-6.

Como especialmente preferente se han de considerar aquellos compuestos donde y representa 0-10.

El resto R₄ puede ser bien hidrógeno o bien un resto acilo, teniendo ambas alternativas su importancia.

30 Los poliéteres utilizables según la presente inven-

ción se obtienen polialcoxilando alcoholes mono- o polivalentes y esterificando los productos que se forman, en caso dado a continuación aún total o parcialmente con ácidos carboxílicos, en forma conocida.

5 Como alcoholes mono- o polivalentes para la síntesis de los poliéteres de la presente invención son adecuados los compuestos monohidróxi saturados o insaturados, alifáticos o cicloalifáticos, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, alcoholes amídicos, hexanoles, octanoles, dodecanoles, alcohol estearílico, alcohol alílico, alcohol oléílico, ciclohexanol y alcohol benzílico, los alcoholes polivalentes tales como por ejemplo hexitenos, tales como sorbita o manita, preferentemente, sin embargo, etilenglicol, propilenglicol, butandioles, neopentilgliól, 10 2-etilpropandiol-1,3 y otros hexandioles, 1,4-dihidroximetilciclohexano, perhidrobisfenol-A, 2,2'-bis- $\sqrt{4}$ -(2-hidroxietoxi)-fenil $\sqrt{7}$ -propano; 2,2'-bis- $\sqrt{4}$ -(2-hidroxipropoxi)-fenil $\sqrt{7}$ propano y con especial preferencia trimetiloetano, trimetilolpropano, glicerina y pentaeritrita.

20 Para la obtención de los poliéteres de la presente invención se polialcoxilan los alcoholes mono- o polivalentes con un óxido alquilénico o, por etapas, con 2 óxidos alquilénicos diferentes. Como óxidos alquilénicos entran en consideración en una alcoxilación de una sola etapa el óxido propilénico, 1,2- y 2,3-epoxibutano, óxido isobutilénico, 2,3-epoxipentano, epiclorohidrina y óxido estirénico. Si se alcoxila 25 en dos etapas entonces demuestran ser adecuados, para la primera etapa, los óxidos alquilénicos arriba mencionados, mientras en la segunda etapa se emplean especialmente óxido 30 etilénico y óxido propilénico. En una alcoxilación de una sola

etapa se alcoxilan los alcoholes preferentemente con óxido propilénico, mientras en un procedimiento de dos etapas los alcoholes se hacen reaccionar preferentemente primero con óxido propilénico y después con óxido etilénico. Naturalmente también es posible hacer reaccionar primero con óxido etilénico y a continuación con óxido propilénico.

Además de los polímeros de bloque se pueden emplear también poliéteres copolímeros para la estabilización, por ejemplo, los productos que se obtienen por alcoxilación de los alcoholes con una mezcla de óxido propilénico y óxido etilénico que contiene hasta 20 moles - % de óxido etilénico, o aquellos que en una primera etapa de alcoxilación además de óxido propilénico contienen hasta 20 moles - % de óxido etilénico y en una segunda etapa, además de óxido etilénico, hasta 20 moles - % de óxido propilénico. Estos productos son en efecto adecuados para la estabilización en el sentido de la invención, pero sin embargo no son preferentes.

Los alcoholes alcoxilados se pueden emplear como tales o total o parcialmente esterificados con ácido carboxílico. Ácidos carboxílicos adecuados son los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos con 1 - 30 átomos de carbono, preferentemente, sin embargo, los ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados conteniendo 10 - 22 átomos de carbono, por ejemplo, ácido caprílico, laurínico, palmitínico, esteárico, bhenico, ricinólico, ricinénico, linólico, linolé-nico y abietínico, o las mezclas de los ácidos carboxílicos saturados y/o insaturados que se obtienen en la oxidación de parafina y en la oxosíntesis y que se obtienen por saponificación de grasas vegetales o animales.

Los poliéteres frecuentemente se disuelven mal en

agua o son insolubles y frecuentemente también de mala emulsio-
nabilidad. Su eficacia aumenta por el contrario con una buena
distribución. Por lo tanto es frecuentemente apropiado agre-
gar, para mejorar la emulsionabilidad de los poliéteres, emul-
sionantes anión activos o no ionógenos usuales, tales como
5 por ejemplo alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, sales de
ácido graso, etoxilatos de ácido graso, atoxilatos alquilfenó-
licos, etoxilatod arilfenólicos, etoxilatos arilfenólicos,
etoxilados de ácido graso o similares. En la mayoría de los
10 casos son suficientes aditivos de 1 - 30%, referido a los
poliéteres.

Las mezclas de latex termoestabilizadas, que con-
tienen los poliéteres arriba definidos, se caracterizan por
alta estabilidad mecánica. En muchos casos es posible incre-
15 mentar la estabilidad mediante adición de amoniaco, pudiéndose
emplear 0, 1 hasta 1% en peso, referido al polímero. Al agre-
gar el agente termosensibilizador no se presentan separacio-
nes indeseadas del coagulado.

La mejora de la estabilidad se puede alcanzar
20 en todos los látices termoestabilizables hasta ahora conocido
mediante adición de estabilizadores de poliéter una vez ter-
minada la polimerización.

Ejemplos para la obtención de tales látices ter-
moestabilizables se encuentran en la patente alemana 1.243.394
25 y en las publicaciones alemanas DOS 2.232.526 y 2.005.974. Se
obtienen sin embargo también mezclas de latex estables si los
poliéteres se agregan ya al comienzo o en el transcurso de la
polimerización del látex.

Para la obtención de los látices estables termo-
30 sensibilizados mismos se pueden polimerizar monómeros olefíni-

camente insaturados usuales en emulsión acuosa. Como monómeros entran en consideración todos los compuestos olefinicamente insaturados, radicalmente polimerizables, por ejemplo, etileno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, estireno, divinilbenceno, α -metilestireno, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, 2-clorobutadieno-1,3, ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico con $C_1 - C_8$ - alcoholes o polioles, acrilamida, metacrilamida, N-metilol (met) acrilamida, (met) acrilamido-N-metilometiléter, ácido itacóico, ácido maléico, ácido fumárico, diésteres y semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, que se pueden emplear solo o en combinación entre sí.

La polimerización se realiza en presencia de emulsionantes pudiendose emplear los emulsionantes no iónicos o aniónicos usuales solos o en combinación entre sí. La cantidad total de emulsionante asciende aproximadamente a 0,1 - 10% en peso, referido a los monómeros. Siempre que los poliéteres ya se agregen durante la polimerización se emplean ventajosamente en combinación con los emulsionantes usuales, por ejemplo, en combinación con sulfonatos alcalinos o sulfatos alcalinos con $C_{12} - C_{18}$ átomos de carbono ó de aromatos alquilados, o con agentes tensoactivos no ionógenos, o con sales de ácidos grasos o ácidos resínicos, o con sales de ésteres de alquilo del ácido sulfosuccínico.

La cantidad en estabilizador de poliéter adicionado se encuentra entre un 0,05 y 10% en peso, referido al monómero, siempre que ya se agregue durante la polimerización al látex, o bien, 0,05 hasta 10% en peso, referido al polímero, siempre que se le agregue al látex una vez terminada la polime-

rización.

La polimerización en emulsión se puede iniciar con formadores de radicales, preferentemente con compuestos peróxido orgánicos que se agregan en cantidades de un 0,01 hasta 2% en peso, referido a los monómeros, según la combinación de los monómeros se pueden emplear simultáneamente, para reducir el peso molecular del polímero, reducidas cantidades de reguladores, por ejemplo, mercaptanos, hidrocarburos halogenados. La polimerización en emulsión es posible de dos maneras: se pueden presentar la cantidad total de los monómeros y la mayor parte de la fase acuosa que contiene los emulsionantes, iniciar la polimerización mediante adición del iniciador y agregar en el transcurso de la polimerización el resto de la fase acuosa en forma continua o por tandas. También se puede emplear la técnica de "alimentación de monómeros"; aquí se presenta solo una parte de los monómeros y de la fase acuosa que contiene el agente de emulsión y, después de iniciarse la polimerización, se agrega el resto de los monómeros y de la fase acuosa en forma igualada o por tandas, según se vaya realizando la transformación. La parte de monómero dosificada puede estar preemulsionada en la fase acuosa. Ambos procedimientos son conocidos.

Los látices termicamente sensibilizables se pueden mezclar antes o durante su elaboración con los aditivos. Así, disociadores de ácido, que se agregan adicionalmente al agente sensibilizador apoyan la capacidad de coagulación reduciendo la temperatura de coagulación. Otros aditivos son, por ejemplo, colorantes, pigmentos, materiales decarga, espesadores, electrolitos, agentes protectores contra el envejecimiento, resinas hidroxolubles o productos químicos para la vul-

canización.

A continuación de la preparación se termosensibilizan los látices termosensibilizables mediante adición de los agentes sensibilizadores al calor en cantidades de un 0,05 hasta 10% en peso, referido al polímero. Aquí se demuestra que los látices, que contienen los estabilizadores de poliéter de la presente invención son especialmente estables de manera que al agregar el agente de termosensibilizador a estos látices no se presenta ninguna formación de coagulos. Agentes de termosensibilización adecuados son, entre otros, los organopolisiloxanos, por ejemplo, según la publicación alemana DAS 1.268.828, de la publicación alemana DOS 1.494.037 y de la patente US 2.484.394. También son adecuados los polivinilmetiléteres, poliglicoléteres, polietertioéteres, poli-N-vinilcaprolactama y/o ácidos policarboxílicos.

Las mezclas de látex sensibilizadas al calor según la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, para ligar vellones de fibra constituidos de fibras sintéticas o naturales. Ejemplos son los vellones de fibra de algodón, celulosa, lana, poliamida, poliésteres, poliacrilonitrilo, fibras de vidrio, lana mineral, lana de amianto o hilos de metal.

EJEMPLO 1.-

Como ejemplos sean mencionados los siguientes agentes de estabilización:

A) Poliéteres, obtenidos por alcoxilación de trimetilolpropano con primeramente 41 moles de óxido propilénico y después con 10 moles de óxido etilénico, índice OH: 57.

B) Ester de ácido oléico del poliéter A

Para la obtención de este producto se esterifican

500 g del poliéter A con 94 g de ácido oléico (índice de acidez 203) a una temperatura de 180 - 190°C. En el transcurso de 16 horas se separan por destilación unos 9cc de agua, (índice de acidez del éster 15,4).

- 5 C) Poliéter, obtenido por alcoxilación de trimetilolpropano, primeramente con 84 moles de óxido propilénico y después con 23 moles de óxido etilénico, índice OH 28.
- 10 D) Poliéter, obtenido por alcoxilación de trimetilolpropano, primeramente con 70 moles de óxido propilénico y después con 14 moles de óxido etilénico, índice OH 35.
- E) Poliéter, obtenido por alcoxilación de pentaeritrita, primeramente con 84 moles de óxido propilénico y después con 20 moles de óxido etilénico, índice OH 37,5.
- 15 F) Polipropilenglicol, obtenido de un mol de propilenglicol y 33 moles de óxido propilénico, índice OH 58,3.
- G) Poliéter, obtenido por propoxilación de trimetilolpropano con 50 moles de óxido propilénico, índice OH 58,2.
- 20 H) Ester de ácido graso de aceite de cacahuate del poliéter E para la obtención de este producto se esterifican 498 g del poliéter E con 88 g de ácido graso de aceite de cacahuate (índice de acidez 203) a una temperatura de 180 - 190°C. En el transcurso de 14 horas se separan por destilación unos 6 cc de agua (índice de acidez del éster 17,2).
- 25 I) Ester de ácido graso de aceite de soja del poliéter C. Para la obtención de este producto se esterifican 500 g del poliéter C con 61,7 g de ácido graso de aceite de soja (índice de acidez 215,5) a una temperatura de 180-190°C. En el transcurso de 20 horas se separan por destilación unos 4,5 cc de agua (índice de acidez del éster 15,1).
- 30 K) Polipropilenglicol, obtenido por propoxilación de propilen-

glicol con 23 moles de óxido propilénico, índice OH 78,2.

L) Poliéster, obtenido por propoxilación de metanol con 17 moles de óxido propilénico, índice OH 57,1.

M) Poliéster, obtenido por alcoxilación de sorbita con primeramente 170 moles de óxido propilénico y después con 45 moles de óxido etilénico, índice OH 28.

EJEMPLO 2.-

210 partes en peso de un látex al 47% del copolímero de 62% en peso de butadieno, 34,0% en peso de acrilonitrilo y 4,0% en peso de ácido metacrílico, 27,5 partes en peso de una pasta de vulcanización, que se compone en un 0,5% en peso de azufre coloide,

0,5% en peso de N,N'-dietilditiocarbamato de zinc,

3,75% en peso de mercaptobenzotiazol de zinc,

12,5 % en peso de óxido de zinc,

12,5% en peso de dióxido de titanio y

70,25% en peso de una solución acuosa al 5% de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico con formaldehido,

2,5 partes en peso de una solución de amoniaco al 25%,

130 partes en peso de agua

1 parte en peso de organopolisiloxano (coagulant WS^R, Bayer AG) y

1 parte en peso de un agente estabilizador según el ejemplo 1 se agitan conjuntamente. El punto de coagulación de la mezcla se determina inmediatamente después de la preparación, después de una hora, después de dos horas, después de un día y después de siete días.

El punto de coagulación de la mezcla de látex se determina como sigue:

unos 10 g de la mezcla termosensibilizada se introduce en una copa de vidrio y en un baño de agua se calienta a una temperatura constante de 80°C. Bajo agitación simultánea de la mezcla con un termómetro se sigue el comportamiento de la coagulación y la elevación de la temperatura. Como punto de coagulación de la mezcla se indica la temperatura en la que se presenta una separación total y definitiva del polímero y de la fase acuosa.

Tabla

Agente de estabilización	Temperatura de coagulación (°C) después de				
	inmediatamente	1 h	2h	1día	7días
A	41	41	42	42	43
B	41	41	41	42	42
C	43	42	42	43	45
D	44	46	46	46	47
E	48	50	50	50	51
F	42	40	40	39	39
G	44	46	46	45	45
H	54	55	53	53	53
I	39	40	40	40	41
K	37	37	38	37	36
L	37	39	39	37	37
M	38	41	41	41	41

EJEMPLO 3.-

Este ejemplo muestra la dependencia de la temperatura de coagulación de la cantidad de estabilizador empleada. Se preparan mezclas según el ejemplo 2 seleccionandose además de una parte en peso del estabilizador A también otras cantidades.

Tabla

Cantidad de es- tabilizador A empleada (g)	Temperatura de coagulación (°C) después de				
	inmediatamente	1 h	2 h	1 día	7 días
0,3	37	37	37	38	38
0,5	39	38	38	38	40
1,0	41	43	42	42	43
2,0	55	55	56	58	59
2,5	72	73	73	75	77

EJEMPLO 4.-

Se preparan mezclas según el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se emplean sin embargo 2 partes en peso de organopolisiloxano (coagulante WS) y distintas cantidades en peso del estabilizador A.

Tabla

Cantidad de es- tabilizador A empleada (g)	Temperatura de coagulación (°C) después de				
	inmediatamente	1 h	2 h	1 día	7 días
0,5	34	33	34	35	33
1,0	36	37	37	39	38
2,0	40	40	40	41	43
3,0	43	43	44	46	45
4,0	48	48	49	49	51

EJEMPLO 5.-

Este ejemplo muestra asimismo la dependencia de la temperatura de coagulación de la cantidad de estabilizador empleada.

250,0 partes en peso de un látex al 40% del copolímero de 60,0 % en peso de butadieno, 34,0 % en peso de acrilonitrilo, 2,0% en peso de ácido acrílico, 2,0% en peso de ácido acrílico, 2,0% en peso de metacrilamida y 2,0% en peso de metacrilamido-N-metilmetiléter, x partes en peso del estabilizador A (véase ejemplo 1), 38,0 partes en peso de agua,

5 y 2,0 partes en peso de organopolisiloxano (R Coagulant WS, Bayer AG) se reunen. Los puntos de coagulación de las mezclas se determinan después de su obtención inmediatamente, después de media hora, después de un día, y después de 6 días. Las mediciones de los puntos de coagulación se efectuan en la forma descrita en el ejemplo 2.

Tabla

Cantidad de es- tabilizador A empleada (g)	Temperatura de coagulación (°C) después de			
	inmediatamente	½ hora	1 día	7 días
0,5	43	44	45	47
1,0	52	54	54	58
1,5	61	61	64	64
2,0	68	68	70	70

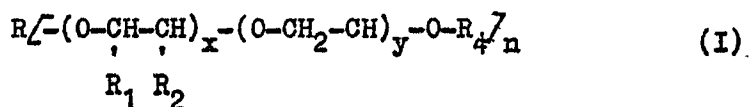
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de mezclas estables de látex de polímero, sensibilizadas al calor, que contienen un 0,05 - 10% en peso de un agente termosensibilizador, referido al polímero, caracterizado porque como estabilizador se copolimeriza con un 0,05 - 10% en peso, referido al polímero, de un poliéter o de una mezcla de poliéteres de fórmula general

5

10



15

20

donde R significa restos alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos por arilo, R₁, R₂, R₃ independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo, clorometilo, etilo o fenilo, bajo la condición de que no todos los restos pueden significar simultáneamente hidrógeno, donde en el caso y = 0, R₁ ó R₂ no pueden representar simultáneamente hidrógeno, R₄ significa hidrógeno o un resto acilo alifático, cicloalifático o aromático, con 1 - 30 átomos de carbono, x representa un número entero de 5 - 100, y significa un número entero de 0 - 50 y n representa un número entero de 1 - 10.

25

30
30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza con un poliéter o una mezcla de poliéteres de la fórmula general I donde R significa un resto alquilo o cicloalquilo con 2 - 10 átomos de carbono, R₁ y R₃ significan hidrógeno y R₂ significa metilo, R₄ significa hidrógeno o un resto acilo alifático con 10 hasta 22 átomos de carbono, x representa un número entero de 10 a 50, y significa un número entero de 0 hasta 25 y n representa un número entero de 1 - 6.

3.- Procedimiento para la obtención de mezclas estables de látex de polímero, sensibilizadas al calor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5

Madrid, - 9 FEB. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBU Y COMPA

p. B. Almadro J. Suarez Diaz