

(19) ES	(11) NUMERO 467.994	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 17-3-1.978	

IN.-



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
52-29306	18-3-1.977	Japón

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX COPOLIMERICICO.

(71) SOLICITANTE (S)
ASAHI-DOW LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hibiya-Mitsui Building, 1-2, Yurakucho 1-chome - Chiyoda-ku, Tokyo 100 - JAPON

(72) INVENTOR (ES)
Michio Tsurumi; Takashi Sakakiyama; Kichiya Tazaki y Masaoki Koyama, todos de nacionalidad japonesa, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR
QUALITY

1 El uso de látex halogenados auto-extinguibles, como los
látex de cloruro de vinilideno, látex de cloropreno, látex
de cloruro de vinilo, etc, como componentes adhesivos de las
composiciones mezcladas de combustión retardada es muy cono-
5 cido. De hecho, se sabe que los látex de cloruro de vinili-
deno con un elevado contenido en cloro son extraordinariamen-
te útiles como componentes adhesivos de las composiciones de
combustión retardada debido a su notable poder retardante
de la combustión. Sin embargo, estos látex de alto conteni-
10 do en cloro presentan los siguientes inconvenientes: 1) ba-
ja estabilidad coloidal o estabilidad de almacenamiento así
como baja estabilidad frente a los iones metálicos y álcalis,
2) deshidrocloración gradual que se produce cuando se expo-
ne al calor o a la luz, dando lugar a coloraciones y dete-
15 rioro de la resistencia y 3) aplicabilidad limitada a muchos
materiales debido a su adhesividad inadecuada a los mismos.
Así, a pesar de la característica de excelente retardancia
de la combustión, estos látex de cloruro de vinilideno de
elevado contenido en cloro, utilizados como componentes adhe-
20 sivos de las composiciones mezcladas de combustión retarda-
da para diversos substratos, están extraordinariamente
limitados en su aplicabilidad. Además, el uso de composicio-
nes adhesivas que contienen un látex copolimérico de cloruro
de vinilideno y butadieno y estireno (patente estadounidense
25 n° 2.476.967), un látex copolimérico de cloruro de vinilide-
no-estireno-butadieno-ácido carboxílico etilénicamente insa-
turado (publicación provisional de patente alemana número
2.451.627) o una mezcla de látex de cloruro de vinilideno y
látex de estireno/butadieno también presenta varios inconve-
30 nientes, especialmente inferioridad de estabilidad coloidal

1 e inestabilidad frente al calor y la luz.

5 Esta invención proporciona un nuevo látex copolimérico que se obtiene por copolimerización en emulsión, en un medio acuoso, de 5 a 60 % en peso de una diolefina conjugada alifática, de 5 a 55 % en peso de un monómero monoolefínico constituido por monómeros vinílicos aromáticos, ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos, de 0,5 a 10 % en peso de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y de 25 a 70 % en peso de cloruro de vinilideno, en un proceso de copolimerización en emulsión en el que una primera mezcla monomérica que contiene prácticamente la totalidad, y preferiblemente la totalidad, del cloruro de vinilideno se somete primero a copolimerización en emulsión y después una segunda mezcla monomérica que contiene prácticamente la totalidad, y preferiblemente la totalidad, de la diolefina conjugada alifática y prácticamente la totalidad, y preferiblemente la totalidad, de cualquier monómero vinílico aromático empleado se somete a copolimerización en emulsión en un medio acuoso que contiene el producto de la primera copolimerización en emulsión. El látex así obtenido es superior a la mezcla de látex de cloruro de vinilideno y látex de estireno/butadieno y a los látex tetrapoliméricos de cloruro de vinilideno-estireno-butadieno-ácido carboxílico etilénicamente insaturado en cuanto a su estabilidad coloidal y a su resistencia a la decoloración por la acción del calor y de la luz así como en adhesividad a diversos tipos de sustratos.

20
25
30 Además, también se proporcionan las composiciones adhesivas de combustión retardada o auto-extinguibles que contienen los látex copoliméricos de esta invención, que presentan ventajas (y por lo tanto son de gran valor industrial)

1 tanto en los procesos para su preparación como en uso, porque pue-
den evitarse en la preparación de estas composiciones adhesi-
vas los complicados procesos de dispersión y porque pueden
5 eliminarse sustancialmente los efectos perjudiciales sobre
las reacciones como la vulcanización cuando se utilizan es-
tas composiciones adhesivas. Además, esta invención propor-
ciona materiales fibrosos mejorados, materiales compuestos
estratificados y pinturas que emplean las composiciones de
10 c o m b u s t i ó n retardada o auto-extinguibles de la inven-
ción como adhesivos sobre o en el interior de dichos mate-
riales.

En el sentido utilizado aquí, el término "de combustión
retardada" significa que el material al que se refiere este
15 término presenta una tendencia limitada a inflamarse por ex-
posición a una fuente de ignición a pequeña escala tal como
un mechero Bunsen y que, si se inflama bajo dicha exposición,
este material presenta una tendencia limitada a propagar la
combustión después de haber retirado la fuente de ignición
a pequeña escala. En el sentido utilizado aquí, el término
20 "autoextinguible" se refiere a materiales que se inflaman
bastante rápidamente cuando se exponen a una fuente de igni-
ción a pequeña escala (v.g. un mechero Bunsen) pero que pre-
sentan una tendencia limitada a propagar la combustión des-
pués de retirar dicha fuente de ignición. Naturalmente, los
25 materiales que presentan a la vez una tendencia limitada a
inflamarse y una tendencia limitada a propagar la combustión
(es decir, los materiales que son "retardadores de incen-
dios") son especialmente preferidos.

30 Un procedimiento de ensayo para determinar las dos ca-
racterísticas anteriores (es decir, la tendencia a inflamarse

1 se y la tendencia a propagar la combustión) se describe con
detalle más adelante. (Véase el Procedimiento de Ensayo de
la Incombustibilidad en el Ejemplo 1 dado a continuación).
5 Sin embargo, hay que reconocer que todos los polímeros sin-
téticos conocidos arden cuando se someten de forma continua
a una fuente de calor suficientemente intensa. Por consi-
guiente, el método de ensayo indicado no debe tomarse como
reflejadador del comportamiento en las condiciones de un in-
cendio real.

10 Los monómeros que no deben encontrarse en la primera
o en la segunda mezcla de monómeros pueden distribuirse en-
tre éstas a voluntad. Así, por ejemplo, la cantidad que se
emplea del ácido carboxílico etilénicamente insaturado puede
15 estar contenida totalmente en la primera mezcla monomérica
o en la segunda mezcla monomérica, a voluntad, o alterna-
tivamente cada una de estas dos mezclas monoméricas puede
contener una parte de dicho ácido carboxílico etilénicamente
insaturado.

20 De forma similar, la cantidad de cualquier éster acrí-
lico y/o éster metacrílico que se emplee puede estar conteni-
da en la primera mezcla monomérica o en la segunda mezcla mo-
nomérica o bien este tipo de componente monomérico puede es-
tar distribuido entre las dos mezclas monoméricas a voluntad.
25 Así, por ejemplo, todo el éster acrílico empleado puede es-
tar contenido en la primera o en la segunda mezcla monomérica
o, si se desea, puede emplearse una parte del mismo en cada
una de las dos mezclas monoméricas. Análogamente, todo el
éster metacrílico empleado puede encontrarse en la primera
30 o en la segunda mezcla monomérica o, si se desea, cada una
de las dos mezclas monoméricas puede contener una parte del

1 mismo.

5 Como diolefina conjugada alifática para las composiciones de esta invención puede utilizarse, por ejemplo, butadieno o isopreno. Si se desea, por ejemplo para obtener una mayor eficacia retardadora del incendio o autoextinguible, también puede utilizarse cloropreno. Estos monómeros son importantes ya que comunican al polímero resultante una elasticidad razonable y ejercen un gran efecto sobre el tacto y el aspecto de, por ejemplo, los productos textiles finales.

10 Es conveniente emplear estos monómeros en una proporción del 5 al 60 % en peso, calculado sobre el peso total de los monómeros. Un contenido inferior al 5 % en peso generalmente no comunica una elasticidad adecuada ni produce un tacto y un aspecto apropiados mientras que un contenido superior al

15 60 % en peso no es conveniente porque la adhesividad y la resistencia en mojado disminuyen en general.

20 El monómero monoolefínico que se utiliza en esta invención puede ser, por ejemplo, monómeros vinílicos aromáticos como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, etc; ésteres acrílicos como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, etc y ésteres metacrílicos como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo o metacrilato de glicidilo. Estos monómeros monoolefínicos comunican una dureza razonable al copolímero resultante y una mayor resistencia en mojado a los productos textiles. Es conveniente emplear estos monómeros individualmente o en combinación en una proporción

25 del 5 al 55 % en peso, calculado sobre el peso total de los monómeros.

30

Como ácido carboxílico etilénicamente insaturado que

1 puede utilizarse para las composiciones de esta invención,
podemos citar, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrí-
lico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o anhí-
dridos dicarboxílicos. El uso de estos ácidos carboxílicos
5 etilénicamente insaturados en una proporción del 0,5 al
10 % en peso, calculado sobre el peso total de los monóme-
ros, es beneficioso para mejorar no solamente la adhesividad
de las composiciones resultantes a los substratos sino tam-
bién la estabilidad mecánica de los látex copoliméricos. Un
10 contenido inferior al 0,5 % en peso generalmente no produce
estos efectos mientras que un contenido superior al 10 % en
peso no es conveniente porque esta proporción excesiva re-
duce generalmente la resistencia en mojado.

15 Un contenido en cloruro de vinilideno inferior al 25 %
en peso generalmente no comunica las propiedades adecuadas
de autoextinción o combustión retardada mientras que un con-
tenido superior al 70 % en peso no es conveniente ya que
este exceso generalmente reduce la estabilidad coloidal de
20 los látex copoliméricos resultantes además de la resistencia
a la decoloración por el calor y la luz.

25 En el procedimiento empleado en esta invención, es pre-
ferible que la copolimerización en emulsión de la primera
mezcla monomérica se efectúe a una temperatura relativamente
más baja, por ejemplo 70°C, desde el punto de vista de la
estabilidad de la polimerización, mientras que la copolimeri-
zación en emulsión de la segunda mezcla monomérica puede efec-
tuarse en un proceso de polimerización a alta temperatura o
a baja temperatura, empleando un iniciador redox de la poli-
30 merización. Sin embargo, debe observarse que esta forma de
reacción no impone ninguna limitación sobre esta invención.

1 Es preferible utilizar un emulgente aniónico para obtener los látex copoliméricos de acuerdo con esta invención. Estos emulgentes aniónicos incluyen los sulfatos de alcoholes superiores, alquilarilsulfonatos, alquilsulfonatos, etc. También pueden utilizarse en combinación con los emulgentes aniónicos otros emulgentes no iónicos como éteres polioxietilenalquílicos, éteres polioxietilenalquifenólicos o ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol.

5 Como iniciador de la polimerización en esta invención pueden utilizarse los peróxidos inorgánicos como persulfatos y peróxido de hidrógeno o los peróxidos orgánicos como hidropéroxido de cumeno y peróxido de lauroílo o los llamados catalizadores redox que utilizan agentes reductores como hidrosulfito sódico y sulfonatos de formaldehído en combinación con los agentes oxidantes antes mencionados.

10 Opcionalmente pueden emplearse modificadores convencionales del peso molecular en la polimerización de los látex copoliméricos de esta invención. Son ejemplos de estos modificadores convencionales los mercaptanos como t-dodecilmercaptano y los hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, por ejemplo.

15 Las composiciones adhesivas de combustión retardada o autoextinguibles de esta invención comprenden como componente principal de las mismas el látex copolimérico anteriormente descrito y también pueden contener pigmentos minerales como arcilla y carbonato cálcico, ligantes auxiliares como caseína, resina fenólica y resina de urea u otros diversos tipos de aditivos como agentes vulcanizantes, acelerantes de la vulcanización, antioxidantes, espesantes, etc, a voluntad. Asimismo, debe observarse que las composiciones adhesivas a

20

25

30

1 base de látex copoliméricos de acuerdo con esta invención
también pueden contener aditivos orgánicos o inorgánicos re-
tardadores de la combustión, incluidos los hidrocarburos ha-
5 logenados como parafina clorada, compuestos aromáticos halo-
genados como pentabromotolueno y diversos compuestos de fós-
foro, bromuro amónico, hidróxido de aluminio, trióxido de
antimonio, etc, si se desea. Sin embargo, estos aditivos
retardadores de la combustión no son necesarios para la ma-
yoría de los fines en las formulaciones adhesivas de esta
10 invención.

Las composiciones adhesivas de combustión retardada o
autoextinguible de esta invención son útiles en combinación
con diversos materiales fibrosos (v.g. substratos) para for-
mar artículos fibrosos de combustión retardada o autoextin-
15 guible que comprenden estas composiciones adhesivas (v.g.
como capa o recubrimiento adhesivo externo, como ligante adhe-
sivo interno, etc.). Son ejemplos de estos materiales fibro-
sos los materiales fibrosos naturales orgánicos o inorgáni-
cos como pulpa, fibra de coco, algodón, lana, amianto, lana
20 mineral, materiales fibrosos regenerados como rayón, materia-
les fibrosos químicos sintéticos como nylon, poliéster, po-
liacrilonitrilo, polipropileno, cloruro de polivinilideno y
materiales fibrosos químicos inorgánicos como fibras de vi-
drio, fibras de carbón, etc.

25 En cuanto a la forma de aplicación a los diversos proce-
dimientos industriales, las composiciones adhesivas de combus-
tión retardada o autoextinguibles de acuerdo con esta inven-
ción pueden utilizarse para aprestar substratos como alfom-
bras, moquetas, suelos acolchados, etc, impregnar o recubrir
30 substratos como géneros no tejidos, hojas de papel, etc y

1 estratificar diversos substratos.

5 Además de los materiales fibrosos y/o substratos antes
mencionados, las composiciones adhesivas de combustión retar-
dada o autoextinguibles de acuerdo con esta invención tam-
bién son útiles para la adhesión o encolado de diversos ti-
pos de materiales, como papel-papel, papel-láminas metálicas;
entre películas de resinas sintéticas como nylon, poliéster,
polipropileno, polietileno, poli(cloruro de vinilo), polies-
tireno, etc, o entre películas espumadas; combinaciones de
10 películas de resinas sintéticas o películas espumadas con
papel o láminas metálicas para formar las llamadas películas
estratificadas; o materiales compuestos estratificados como
plaqueados de madera-madera, madera-filme de poli(cloruro
de vinilo), madera-lámina metálica, etc. Además, estas com-
15 posiciones adhesivas de combustión retardada o autoextingui-
bles de acuerdo con la invención son especialmente ventajosas
cuando se utilizan en composiciones de pintura para formar
pinturas de combustión retardada o autoextinguibles que pue-
den ser aplicadas sobre materiales incombustibles tales co-
20 mo metal o pizarra para garantizar la prevención de la pro-
pagación de un incendio debida a la combustión de la pelí-
cula de pintura propiamente dicha.

25 En lo que sigue, esta invención será descrita con más
detalle mediante ejemplos de las realizaciones preferidas
de la misma, en comparación con diversos ejemplos con for-
mulaciones convencionales. En la descripción de las realiza-
ciones preferidas y en los ejemplos comparativos que siguen,
todas las partes son partes en peso.

1

EJEMPLO 1

Realizaciones preferidas de los látex de la invencion

<u>Formulación de poli-</u> <u>merización (I)</u>	<u>Partes en peso</u>
5 Agua desionizada	40,8
Cloruro de vinilideno	35,0
Acrilato de metilo	3,89
Acido acrílico	0,78
Dodecilbencenosulfonato sódico	0,79
10 Persulfato potásico	0,24
Hidróxido sódico	0,08

10

Se combina una mezcla monomérica que contiene cloruro de vinilideno con un emulgente y un iniciador de la polimerización de acuerdo con la Formulación de Polimerización (I) establecida anteriormente, en un autoclave con una capacidad interna de aproximadamente 8 litros, cuya atmósfera interior ha sido sustituida por nitrógeno. Después esta formulación se somete a polimerización durante 10 horas a 50°C con agitación. Después se agrega al producto de polimerización de la Formulación de Polimerización (I) una segunda formulación de polimerización, correspondiente a la Formulación de Polimerización (II) dada a continuación y la formulación resultante se somete después a polimerización durante 5 horas a 70°C con agitación.

15

20

25

<u>Formulación de Polimerización (II)</u>	<u>Partes en peso</u>
Agua desionizada	61,7
Estireno	35,0
Butadieno	24,1
Acido acrílico	0,90
Dodecilbencenosulfonato sódico	0,90
Persulfato sódico	0,12
30 t-Dodecilmercaptano	0,36

30

1 Mediante el procedimiento anterior se obtiene un grado de conversión extremadamente alto (próximo al 100 %) de monómero en polímero y se produce un látex copolimérico de buena calidad sin coagulación.

5 Después de separar los monómeros que no han reaccionado del látex copolimérico resultante, se agrega sosa cáustica para ajustar el pH del látex a 8,0 y el contenido en sólidos del mismo se ajusta al 48 % en peso. La composición del látex copolimérico se encuentra en la Tabla I (látex copolimérico (A)).

10 Después se preparan formulaciones de polimerización con las mezclas monoméricas indicadas para los Látex (B)-(H) en la Tabla I, en una vasija de reacción cuya atmósfera interna ha sido sustituida por nitrógeno, respectivamente y se somete a polimerización en las mismas condiciones que en el caso del Látex (A), salvo las diferencias indicadas en la composición de monómeros. Todas estas reacciones dan lugar a un grado de conversión del monómero en polímero superior al 99 %. Después de separar los monómeros residuales que no han reaccionado del látex copolimérico resultante en cada caso, el pH de cada látex se ajusta a 8,0 mediante sosa cáustica y el contenido en sólidos de los mismos se ajusta a 48 % en peso como en el caso del Látex (A) anterior.

15 Después se someten a un ensayo de estabilidad coloidal frente a agentes neutralizantes nueve látex copoliméricos, a saber: látex copoliméricos (A)-(F) (realizaciones preferidas de la invención), Ejemplos comparativos (G) y (H) y Ejemplo comparativo (I) que es una mezcla de látex (que contiene 50 % en peso de cloruro de vinilideno) de 58,1 partes de un látex de cloruro de vinilideno como el que resulta de

20

25

30

1 la polimerización de la Formulación de Polimerización (I)
del Látex (B) y 41,9 partes de un látex copolimérico de es-
tireno-butadieno (que contiene 58 partes de estireno, 40 par-
5 tes de butadieno y 2 partes de ácido acrílico). En este
ensayo, se determina la estabilidad coloidal por la presen-
cia y el grado de coagulación resultante cuando el pH del
látex se ajusta a 10 por adición a l mismo de un 20 % en pe-
so de sosa cáustica. Los resultados del ensayo se encuentran
en la Tabla II.

10 Además, los nueve látex copoliméricos antes mencionados
se hacen fluir sobre una placa de vidrio y se dejan sobre la
misma a una temperatura constante de 23°C y a una humedad
constante del 65 % durante 24 horas, hasta que se forman pe-
lículas secas. A partir de estas películas se preparan unas
15 muestras de 100 mm de longitud, 15 mm de anchura y 0,5 mm
de espesor para un ensayo de resistencia a la tracción. En
este ensayo, la distancia de los calzos se establece en
50 mm y la velocidad de tensión es de 200 mm/minuto. Los re-
sultados de estos ensayos de tracción se encuentran en la
20 Tabla II.

Además, los nueve látex copoliméricos antes mencionados
se someten también a un ensayo de incombustibilidad de la
siguiente forma:

Procedimiento de ensayo de la incombustibilidad

25 Una muestra en forma de película de 50 mm de longitud,
25 mm de anchura y 0,5 mm de espesor se apoya horizontalmen-
te en toda su longitud sobre una tela metálica. A continua-
ción se ajusta la altura de la tela metálica de manera que
la muestra se encuentre a 13 mm sobre la parte superior de
30 un mechero Bunsen y se acerca lateralmente a un extremo de

1 la película de muestra, en un intento para inflamar dicha
muestra, la llama azul del mechero con una porción visible
de 38 mm de longitud. En este ensayo, si la muestra no arde
5 en absoluto, se considera que es "incombustible". Si la
muestra presenta una ignición retardada (es decir, un lapso
mensurable de tiempo entre la exposición a la llama del me-
chero y la inflamación de la muestra) y la combustión cesa
(después de retirar la llama del mechero) antes de que se
10 haya consumido la totalidad de la muestra, entonces ésta se
considera "de combustión retardada". En estos casos, se mi-
de el tiempo requerido para la ignición así como el tiempo
que transcurre desde el momento de retirar la llama del me-
chero inmediatamente después de la ignición hasta su extin-
15 ción. Basándose en esta medida, las muestras que requieren
un mayor tiempo para su ignición y un tiempo más corto para
su extinción se consideran que presentan un grado correspon-
dientemente mejor de retardancia de la combustión. Las mues-
tras que se inflaman bastante rápidamente (es decir, no trans-
20 curre un lapso sustancial de tiempo antes de iniciarse la
ignición por exposición a la llama del mechero) y que con-
tinúan ardiendo en la dirección longitudinal de las mismas
después de retirar la llama del mechero se consideran "auto-
extinguibles" si el fuego se extingue antes de que la dis-
25 tancia quemada llegue a 50 mm. En estos casos, se considera
que las muestras que presentan distancias de combustión más
cortas son las que tienen un grado correspondientemente me-
jor de autoextinción. Las muestras que continúan ardiendo
hasta que se han consumido en su totalidad se consideran
30 "combustibles". Los resultados de este ensayo se encuentran
también en la Tabla II.

1

También se determinó la resistencia al calor y a la luz de los nueve látex copoliméricos antes mencionados, de la siguiente manera:

Ensayo de resistencia al calor y a la luz

5

Se prepararon unas muestras recubriendo un papel de calidad fina (papel crudo sin recubrimiento de arcilla) con un látex copolimérico mediante una varilla recubridora (n° 12) a razón de 10 g/m² de sólidos del látex. Después el papel recubierto se secó durante 5 horas a 23°C y a una

10

humedad constante del 65 %. Las muestras resultantes se sometieron a tratamiento térmico en una estufa de aire caliente a 150°C durante 15 minutos y a la radiación ultravioleta en un fade-o-meter durante 10 horas. Se midió el grado de blancura de las muestras decoloradas mediante un cromofotómetro de Hunter y se determinó la resistencia al calor y a la luz de las muestras sobre la base del porcentaje calculado de reducción de la blancura con referencia a la blancura inicial antes de dichos tratamientos. Los resultados de este ensayo se encuentran en la Tabla II.

15

20

25

30

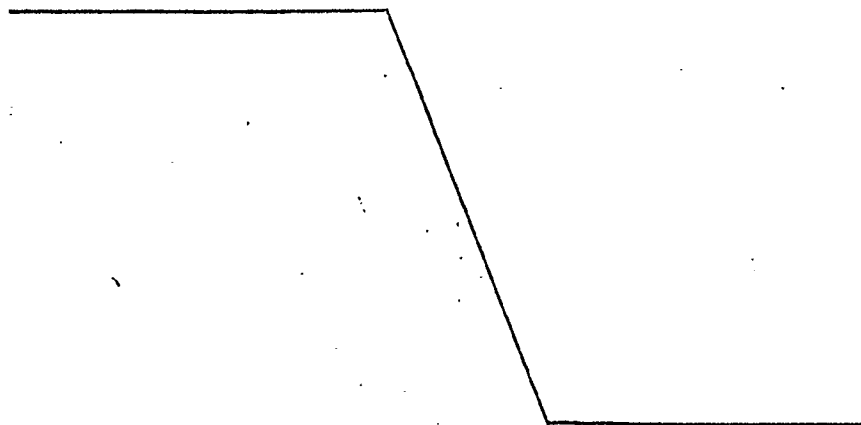


TABLA I

Composición de los látex copoliméricos (A)-(I) en partes en peso

Monómeros	Realizaciones preferidas de los látex de la invención						Ejemplos comparativos*		
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)**
Cloruro de vinilideno	35	50	50	50	50	65	20	75	-
Acrilato de metilo	3,89	5,56	-	-	-	-	2,22	8,33	-
Acrilato de etilo	-	-	5,56	5,56	5,56	7,22	-	-	-
Acido acrílico	0,78	1,11	1,11	1,11	1,11	1,44	0,44	1,67	-
Estireno	35,0 (58)	25,1 (58)	23,4 (54)	14,7 (34)	14,7 (34)	8,96 (34)	44,9 (58)	8,70 (58)	-
Butadieno	24,1 (40)	17,3 (40)	17,3 (40)	26,0 (60)	26,0 (60)	15,8 (60)	30,9 (40)	6,0 (60)	-
Metacrilato de butilo	-	-	1,73 (4)	1,73 (4)	-	-	-	-	-
Acrilato de 2-etilhexilo	-	-	-	-	1,73 (4)	1,05 (4)	-	-	-
Acido acrílico	0,90 (1,5)	0,65 (1,5)	0,65 (1,5)	0,65 (1,5)	-	0,40 (1,5)	1,16 (1,5)	0,23 (1,5)	-
Acido fumárico	-	-	-	-	0,65 (1,5)	-	-	-	-

Nota: Los valores numéricos están todos ellos dados en partes en peso sobre los monómeros totales tomados como 100 partes. Los valores entre paréntesis muestran las relaciones (en partes en peso) frente a los monómeros totales de la composición monomérica (II) tomados como 100.

*: No son ejemplos de la invención

** : Mezcla de látex de copolímero de estireno-butadieno (41,9 partes en peso) y látex de copolímero de cloruro de vinilideno (58,1 partes en peso).

TABLA I

Composición de los látex copoliméricos (A)-(I) en partes

Realizaciones preferidas de los látex de la invención

Monómeros	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Cloruro de vinilideno	35	50	50	50	50
Acrilato de metilo	3,89	5,56	-	-	-
Acrilato de etilo	-	-	5,56	5,56	5,56
Acido acrílico	0,78	1,11	1,11	1,11	1,11
Estireno	35,0 (58)	25,1 (58)	23,4 (54)	14,7 (34)	14,7 (34)
Butadieno	24,1 (40)	17,3 (40)	17,3 (40)	26,0 (60)	26,0 (60)
Metacrilato de butilo	-	-	1,73 (4)	1,73 (4)	-
Acrilato de 2-etilhexilo	-	-	-	-	1,73 (4)
Acido acrílico	0,90 (1,5)	0,65 (1,5)	0,65 (1,5)	0,65 (1,5)	-
Acido fumárico	-	-	-	-	0,65 (1,5)

Nota: Los valores numéricos están todos ellos dados en partes en peso sobre 100 partes. Los valores entre paréntesis muestran las relaciones (en partes) totales de la composición monomérica (II) tomados como 100.

*: No son ejemplos de la invención

** : Mezcla de látex de copolímero de estireno-butadieno (41,9 partes en peso) de vinilideno (58,1 partes en peso).

TABLA I

los látex copoliméricos (A)-(I) en partes en peso

s. preferidas de los látex de la invención				Ejemplos comparativos*			
(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)**
50	50	50	50	65	20	75	
5,56	-	-	-	-	2,22	8,33	
-	5,56	5,56	5,56	7,22	-	-	
1,11	1,11	1,11	1,11	1,44	0,44	1,67	
25,1 (58)	23,4 (54)	14,7 (34)	14,7 (34)	8,96 (34)	44,9 (58)	8,70 (58)	
17,3 (40)	17,3 (40)	26,0 (60)	26,0 (60)	15,8 (60)	30,9 (40)	6,0 (60)	
-	1,73 (4)	1,73 (4)	-	-	-	-	
-	-	-	1,73 (4)	1,05 (4)	-	-	
0,65 (1,5)	0,65 (1,5)	0,65 (1,5)	-	0,40 (1,5)	1,16 (1,5)	0,23 (1,5)	
-	-	-	0,65 (1,5)	-	-	-	

Los datos dados en partes en peso sobre los monómeros totales tomados como paréntesis muestran las relaciones (en partes en peso) frente a los monómeros monomérica (II) tomados como 100.

n

de estireno-butadieno (41,9 partes en peso) y látex de copolímero de cloruro peso).

TABLA II

Realizaciones preferidas de los látex de la invención	Estabilidad coloidal	R. tracción de la película (kg/cm ²)	Alargamiento de la película (%)	Combustibilidad	Resistencia al calor *2 (%)	Resistencia a la luz *3 (%)
(A)	no hay coagulación	18	810	autoextinguible	5,7	7,8
(B)	idem	26	690	altamente autoextinguible	8,4	10
(C)	idem	27	710	idem	8,1	9,8
(D)	idem	28	750	idem	9,3	12
(E)	idem	25	780	idem	9,6	11
(F)	idem	45	600	de combustión retardada	15	21
(G)	idem	15	860	combustible	4,5	6,6
(H)	ligera coagulación	65	470	de combustión altamente retardada	40	55
(I)	notable coagulación	21	630	altamente autoextinguible	48	51

Notas: * No son ejemplos de la invención

15

*1) El pH del látex se ajustó a 10 por adición de 20 % en peso de sosa cáustica

*2) Tratado térmicamente en una máquina secadora por aire caliente a 150°C durante 15 minutos.

Grado de reducción de la blancura (%) = $\frac{\text{blancura (antes del tratamiento)} - \text{blancura (después del tratamiento)}}{\text{blancura (antes del tratamiento)}} \times 100$

*3) Expuesto a los rayos ultravioletas en un fade-o-meter durante 10 horas. El grado de reducción de la blancura (%) se calculó de la misma manera que en *2)

20

25

30

1

TABLA II

	Realizaciones preferidas de los látex de la invención	Estabilidad coloidal*1	R. tracción de la película (kg/cm ²)	Alargamiento de la película (%)	Combustibilidad
5	(A)	no hay coagulación	18	810	autoextinguible
	(B)	idem	26	690	altamente auto
	(C)	idem	27	710	idem
	(D)	idem	28	750	idem
	(E)	idem	25	780	idem
10	(F)	idem	45	600	de combustión r
	(G)	idem	15	860	combustible
	(H)	ligera coagulación	65	470	de combustión a tardada
	(I)	notable coagulación	21	630	altamente autoe

Notas: * No son ejemplos de la invención

15

*1) El pH del látex se ajustó a 10 por adición de 20 % en peso de sosa cáustica

*2) Tratado térmicamente en una máquina secadora por aire caliente a 150°C durante 1

Grado de reducción de la blancura (%) = $\frac{\text{blancura (antes del tratamiento)} - \text{blancura (despu}}{\text{blancura (antes del tratamiento)}}$

*3) Expuesto a los rayos ultravioletas en un fade-o-meter durante 10 horas. El grado (de la misma manera que en *2)

20

25

30

TABLA II

<u>Gravación de la película (kg/cm²)</u>	<u>Alargamiento de la película (%)</u>	<u>Combustibilidad</u>	<u>Resistencia al calor *2 (%)</u>	<u>Resistencia a la luz *3 (%)</u>
18	810	autoextinguible	5,7	7,8
26	690	altamente autoextinguible	8,4	10
27	710	idem	8,1	9,8
28	750	idem	9,3	12
25	780	idem	9,6	11
45	600	de combustión retardada	15	21
15	860	combustible	4,5	6,6
65	470	de combustión altamente retardada	40	55
21	630	altamente autoextinguible	48	51

por adición de 20 % en peso de sosa cáustica

quina secadora por aire caliente a 150°C durante 15 minutos.

$$\frac{\text{blancura (antes del tratamiento)} - \text{blancura (después del tratamiento)}}{\text{blancura (antes del tratamiento)}} \times 100$$

Las pruebas en un fade-o-meter durante 10 horas. El grado de reducción de la blancura (%) se calculó

EJEMPLO 2

Adhesión de las películas y tejidos utilizando los látex copoliméricos de la invención

Cada uno de los látex copoliméricos (B), (D) y (F), obtenidos en el Ejemplo 1, se aplicó sobre una película de nylon, una película de poliéster y un tejido de mezcla de algodón, mediante una varilla aplicadora (n° 5) a razón de 5 g/m² de sólidos de látex y cada uno de estos substratos se adhirió a sí mismo. Después de secar en una máquina secadora de aire caliente a 120°C durante 5 minutos, estos materiales adheridos se prepararon en muestras de 10 mm de longitud y 15 mm de anchura. Se determinó la resistencia de adhesión de estas muestras de la siguiente manera:

Ensayo de la resistencia de adhesión

Se determinó la resistencia a la exfoliación como medida de la resistencia de adhesión utilizando un aparato tensil de tipo Instron a 23°C y a una humedad del 65 %, con una velocidad de tensión de 30 mm/minuto y una separación entre calzos de 50 mm.

Con fines comparativos, también se midió de la misma manera la resistencia a la exfoliación de la mezcla de látex (es decir látex comparativo (I) del Ejemplo 1) de un látex copolimérico de estireno-butadieno (41,9 partes) y un látex copolimérico de cloruro de vinilideno (58,1 partes). Los resultados del ensayo se encuentran en la Tabla III.

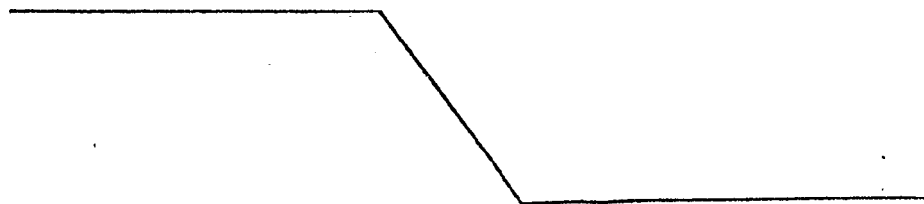


TABLA III

1

5

10

15

20

25

30

Resistencia a la exfoliación (kg/15 mm)

<u>Látex copo- limérico</u>	<u>Nylon/nylon</u>	<u>Poliéster/ poliéster</u>	<u>Tejido de algodón/ Tejido de algodón</u>
(B)	2,5	1,8	6,3
(D)	2,7	1,1	5,8
(F)	3,5	0,9	5,0
(I)* (Látex mezclado)	1,2	0,2	1,3

* No es un ejemplo de la invención.

Como se deduce claramente de los resultados de los Ejemplos 1 y 2 anteriores, los látex copoliméricos de acuerdo con la invención son útiles como adhesivos de combustión retardada que presentan unas propiedades muy mejoradas de estabilidad coloidal, resistencia al calor y a la luz y resistencia de adhesión y que dan excelentes resultados muy por encima de los conseguidos con los látex copoliméricos convencionales.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la obtención de un látex copolimérico que se obtiene por copolimerización en emulsión, en un medio acuoso, de monómeros constituidos esencialmente por 5 a 60 % en peso de una diolefina conjugada alifática, de 5 a 55 % en peso de un monómero monoolefínico seleccionado entre el grupo formado por monómeros vinílicos aromáticos, ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos, de 0,5 a 10 % en peso de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y de 25 a 70 % en peso de cloruro de vinilideno, cuya copolimeri-

1 zación se caracteriza por someter primero a copolimerización
en emulsión una primera mezcla monomérica que contiene prác-
ticamente la totalidad del cloruro de vinilideno y después
someter a copolimerización en emulsión una segunda mezcla mo-
5 nomérica que contiene prácticamente la totalidad de la diole-
fina conjugada alifática y prácticamente la totalidad de -
cualquier monómero vinílico aromático empleado, en presen-
cia del primer producto de copolimerización.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el
segundo combinado monomérico contiene un ácido carboxílico
etilénicamente insaturado.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el
primer combinado monomérico contiene un ácido carboxílico -
etilénicamente insaturado.

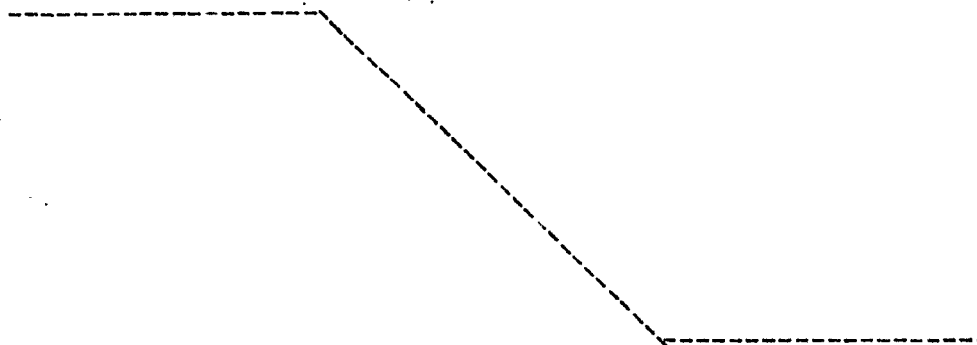
15 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el
primer combinado monomérico contiene un éster acrílico o un
éster metacrílico.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el
segundo combinado monomérico contiene un éster acrílico o un
éster metacrílico.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN -
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX COPOLIMERICO.

25

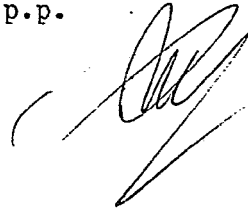
30



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen
te memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas meca
nografiadas.

Madrid, 17 de Marzo de 1.978

5 BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30