



(19) ES	(11) NUMERO 468.711	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 17 MAR. 1978	

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

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
778.819 876.285	17 Marzo 1977 9 Febrero 1978	U.S.A. U.S.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
--------------------------	--	---

(54) TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para preparar látex de partículas de polímeros de adición con plastificación interna"

(71) SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

David Richard Gehman, Joseph Michael Owens y Richard Edward Zdanowski

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Sufiol

U.S. Serials 778.819 and 876.285 - Case 75-119A
EX-GB-II

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento para preparar látex de partículas de polímeros de adición con plastificación interna", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 778.819 y 876.285 de fechas 17 marzo 1977 y 9 febrero 1978, respectivamente. - - - - -

10.

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Esta invención se refiere a la preparación y uso de nuevos látex poliméricos útiles en la formación de recubrimientos, adhesivos y aglomerantes o aglutinantes ("binders"). Los látex son particularmente útiles para substituir combinaciones de polímeros y coalescentes en composiciones de productos para abrillantar o pulimentar (denominados en la presente "pulimentos") y de otros recubrimientos. Los pulimentos o recubrimientos resultantes pueden ser adecuados para la aplicación a superficies duras o blandas y a superficies
- 15.

- del suelo y de paredes para formar recubrimientos transparentes que tienen un aspecto brillante. La invención se refiere también a la preparación de las composiciones de recubrimiento, adhesivas y aglomerantes que contienen los látex preparados según la invención, a métodos de pulimentado y a los artículos pulimentados asociados con los mismos. - - -
- 5.

- El polímero, en un látex formador de película, debe ser lo suficientemente blando para formar una película de buena integridad, pero lo suficientemente duro para que la película tenga alta resistencia, poca capacidad de captación de la suciedad y muchas otras propiedades análogas que dependen de la aplicación específica. Es conocido que si la temperatura de transición al estado vítreo (T_g) del polímero es inferior a la temperatura a la que se forma la película se produce normalmente una película de buena integridad, esto es no "desmenzable", al secarse una capa del látex. Sin embargo, la excesiva blandura de las partículas de látex, que conduce a una buena formación de la película, significa que la película producida tiende a ser blanda o pegajosa en vez de fuerte, dura, resistente al desgaste y resiliente. La solución convencional de este dilema es añadir, a un polímero relativamente duro, coalescentes suficientemente volátiles para dejar la película después de que ha tenido lugar su formación. Principalmente por razones de contaminación del aire se prefiere eliminar los coalescentes volátiles. La eliminación de los coalescentes representa tam
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

bién un ahorro de costes. - - - - -

Otra solución para preparar polímeros de alta Tg con temperaturas mínimas de formación de la película (TMP) es la incorporación en el polímero de una alta proporción de monómeros hidrófilos (por ejemplo, los que tienen funciones hidroxilo, amina o carboxilo). Esto provoca el hinchado con agua de las partículas del látex, lo que reblandece la partícula en el látex. Sin embargo, a concentraciones poliméricas normales, el hinchado está acompañado por muy altas viscosidades, particularmente si el pH de almacenaje o de uso es tal que los grupos carboxílicos o los grupos amina resultan neutralizados o parcialmente neutralizados. Otra desventaja es la sensibilidad al agua de la película final, así como la sensibilidad a las disoluciones ácidas o básicas. En la patente US 3.935.368 se indican polímeros de monómeros hidrófilos preparados por procesos de polimerización en disolución y aplicados en disolución, para el uso en el recubrimiento de materiales para suelos a base de cloruro de vinilo. - - - - -

Aún otra solución al problema de obtener un recubrimiento duro en forma de una película bien integrada es la de la patente US 3.949.107 que revela la aplicación, a un suelo, de un pulimento que contiene una dispersión acuosa de una resina con una Tg de 30°C a 80°C, habiéndose precalentado el pulimento o el suelo a una temperatura por en-

cima de la Tg de la resina. - - - - -

En la presente invención los inventores forman se-
cuencialmente, por polimerización, un polímero usualmente
relativamente duro (alta Tg) y relativamente hidrófobo, so-
bre partículas de látex de copolímero usualmente relativa-
mente blando (baja Tg) y funcionalizado hidrófilo, para for-
mar partículas de látex que, por claridad, se denominarán
partículas de látex de polímeros con plastificación inter-
na. Esto produce un látex de baja viscosidad pero que sigue
formando película a una temperatura baja en comparación con
la Tg calculada del polímero en las partículas. La viscosi-
dad y la temperatura mínima de formación de película (TMP)
se miden bajo condiciones normales de uso, es decir de pH
neutro a alto, para polímeros que contienen ácido, y de pH
neutro a bajo, para polímeros que contienen base. Preferen-
temente, el látex de partículas de polímeros con plastifica-
ción interna se constituye preparando un polímero de adic-
ción hinchable en agua bajo condiciones normales de polime-
rización en emulsión. Este polímero hinchable en agua puede
también ser soluble en agua a un pH apropiado y normalmente
es soluble a alto pH cuando contiene grupos ácidos o a bajo
pH cuando contiene grupos básicos. Bajo las condiciones de
polimerización, sin embargo, no se disuelve en el medio acu-
so sino que se mantiene como látex. Entonces se forma un se-
gundo polímero por polimerización en presencia del látex y
puede interactuar con el primero y eventualmente interpene-

- trarse con el mismo. Esto se logra por medio de la adición al primer látex de monómero que formará polímero menos sensible al agua, es decir menos hidrófilo, y usualmente más duro que el del látex inicial, y por polimerización subsiguiente. El segundo sistema monomérico se elige de modo que tenga suficiente compatibilidad con el polímero inicial de modo que hinche el polímero inicial. El segundo polímero, en su interacción con el primero, sirve para limitar la hinchabilidad en agua del primer polímero. Así, el producto
5. puede considerarse como un primer polímero hidroplástico, hidrofobizado adicionalmente y usualmente endurecido por el
10. segundo polímero; o, alternativamente, como un segundo polímero hidrófobo usualmente duro hidroplastificado adicionalmente y usualmente reblandecido por el primer polímero. El
15. polímero formado, plastificado internamente, tiene propiedades distintas de las propiedades de cualquier polímero componente, no siendo tampoco estas propiedades la simple suma o la media de las propiedades de los componentes. Por ejemplo, si el primer polímero es completamente soluble a alto
20. pH resulta que, después de la formación del polímero plastificado internamente, esta porción del primer polímero ya no es soluble incluso a valores de pH muy altos. - - - - -

- Podría esperarse que un polímero componente altamente hinchable en agua produjera un látex de alta viscosidad, aunque la TMP fuese baja en comparación con la Tg. En
25. esta invención, la modificación, por parte de la segunda

etapa, de las propiedades del polímero de la primera etapa, hinchable en agua, origina la viscosidad relativamente baja del látex. - - - - -

Los polímeros preferidos preparados y utilizados

- 5. según esta invención comprenden por lo menos un miembro elegido de entre unidades monoméricas acrilato, metacrilato, viniléster y vinilaromático. Las unidades monoméricas iónicas hidrófilas preferidas (si las hay) de los polímeros comprenden unidades monoméricas con grupos ácido carboxílico.
- 10. Las unidades monoméricas no iónicas hidrófilas preferidas del polímero comprenden unidades monoméricas de hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos o unidades monoméricas de alcohol vinílico. - - - - -

El polímero plastificado internamente, preparado

- 15. según esta invención, puede formarse por polimerización de un primer sistema monomérico etilénicamente insaturado que comprende monómero relativamente hidrófilo, usualmente por polimerización en emulsión, y luego, en presencia del látex resultante, polimerizando por emulsión una segunda carga de
- 20. monómero etilénicamente insaturado, carga que, por sí misma, formaría un polímero más duro y más hidrófobo que el polímero de la primera carga. El polímero formado por la primera carga (o etapa) se mantiene como emulsión, aunque es hinchable en agua o soluble en agua. Por "soluble en agua"
- 25. los inventores quieren indicar en esta memoria "soluble en

- agua cuando el pH del agua se ajusta, por medio de la adición de ácido o base, para neutralizar completa o parcialmente el polímero". Por "hinchable en agua" los inventores quieren designar en esta memoria que "el polímero embebe agua o puede hacerse que embeba agua por medio de tal ajuste de pH". Se prefiere que la gama de pH considerada útil sea de unos 4 a unos 10. La relación de hinchado del polímero hinchable, es decir el volumen del polímero hinchado en un gran exceso de agua partido por el volumen del polímero cuando está seco, es preferentemente mayor de dos y más preferentemente mayor de seis. - - - - -
- 5.
- 10.

- Los inventores crean comprender el modo de actuación del monómero hidrófilo, incluido en cantidades del orden de unas 10 a unas 100 partes por cien partes del monómero de la primera carga, pero esta invención no debe entenderse limitada por tales consideraciones técnicas. Parece que el monómero hidrófilo puede servir, cuando está polimerizado, para ligar cualesquiera cantidades de agua que se transmitan a la composición, por ejemplo por vía de agua de hidratación. Por ello es útil cualquier monómero que pueda polimerizarse en la mezcla y que sea suficientemente hidrófilo para ligar eficazmente el agua. Entre los monómeros hidrófilos adecuados se hallan, por ejemplos: acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alquil- y arilacrilatos y metacrilatos hidroxisustituídos, acrilatos y metacrilatos de poliéster, acrilatos y metacrilatos alquilfosfatoalquilo, acrilatos y
- 15.
- 20.
- 25.

- metacrilatos alquifosfonalquilo, ácido acrílico, ácido me-
tacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, N-vinilpirroli-
dona, amidas alquiflicas y alquiflicas substituidas de ácido
acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (mono- y diamid-
5. das), ácido fumárico (mono- y diamidas), ácido itacónico
(mono- y diamidas), acrilamida, metacrilamida, otras formas
semiácido de los anteriores ácidos dibásicos, tales como se-
miésteres, monómeros amino, tales como acrilatos y metacri-
latos alquiflicos aminosubstituidos, vinilpiridinas y amino-
10. alquiviliniléteres, y monómeros ureído, incluyendo los que
tienen grupos ureído cíclicos. El objeto propiamente dicho
de la invención debe interpretarse también de modo que in-
cluya las variantes en cuanto a la inclusión del monómero
hidrófilo en la mezcla monomérica, como sucede, por ejemplo,
15. cuando las unidades monoméricas hidrófilas se forman in situ
o se forman posteriormente. Por ejemplo, puede incluirse un
monómero en la mezcla de polimerización que no sea por sí
mismo hidrófilo pero que se altera con el tratamiento o en
una etapa subsiguiente, por ejemplo por hidrólisis, para
20. proporcionar hidrofilia; son ejemplos de ello los monómeros
que contienen anhídrido y epóxido. - - - - -

- Los monómeros hidrófilos adecuados preferidos in-
cluyen los compuestos acrílicos, particularmente las amidas,
y los hidroxialquilésteres de ácidos metacrílico y acríli-
25. co; las amidas e hidroxialquilésteres de otros ácidos son
también preferidos pero menos que los correspondientes metac-

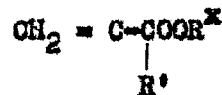
- acrilatos y acrilatos que se polimerizan más fácilmente. Son también preferidos los monómeros que contienen grupos ácido carboxílico, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. Otro grupo preferido de monómeros hidrófilos está representado por ejemplos específicos de monómeros hidrófilos potenciales que producen las unidades monoméricas hidrófilas reales en el polímero, con la hidrólisis. Estos monómeros incluyen ésteres de alcohol vinílico, tales como formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y versitato de vinilo. La hidrólisis de estos monómeros produce unidades monoméricas hidrófilas alcohol vinílico en el polímero. De entre éstos, el monómero preferido es el acetato de vinilo. - - - - -
- 5.
- 10.

- Polimerizados con el monómero hidrófilo de la primera carga pueden hallarse otros monómeros cuidadosamente elegidos para dar otras propiedades deseables al polímero final. Cualquier monómero polietilénicamente insaturado, si está presente, es preferentemente del tipo en el que los distintos grupos etilénicos, es decir los grupos insaturados polimerizables por adición, participan en la polimerización aproximadamente al mismo régimen o velocidad. Preferentemente, en el sistema monomérico de la primera etapa no se halla presente tal monómero reticulante o injertante polietilénicamente insaturado. La expresión "monómero injertante" se define en la columna 4 línea 62 hasta la columna 5 línea 20 de la patente US 3.796.771, definición que se cita aquí
- 15.
- 20.
- 25.

por lo que pueda ser útil. Preferentemente, la primera carga comprende monómero monoetilénicamente insaturado. - - -

- Se desea que el polímero de la primera carga sea más blando que el polímero de la segunda carga. La dureza de la primera carga puede controlarse por medio de la elección del monómero hidrófilo y de cualquier comonómero utilizado con el mismo. Los comonómeros adecuados que forman polímeros blandos en presencia de catalizadores de radicales libres incluyen alquilaacrilatos primarios y secundarios, con substituyentes alquilo que tengan hasta dieciocho o incluso más átomos de carbono, alquilmetacrilatos primarios o secundarios con substituyentes alquilo de por lo menos cinco, por ejemplo hasta dieciocho o más, átomos de carbono, u otros compuestos etilénicamente insaturados que son polimerizables con los catalizadores de radicales libres para formar polímeros sólidos blandos, incluyendo vinilésteres de ácidos monocarboxílicos de más de dos átomos de carbono. Los compuestos etilénicamente insaturados preferidos son los indicados acrilatos y metacrilatos y, de éstos, los ésteres más prácticos son los que tienen grupos alquilo de como máximo 8 átomos de carbono. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Los monómeros preferidos que por sí mismos proporcionan polímeros blandos pueden resumirse por medio de la fórmula: - - - - -



- en la que R' es hidrógeno o el grupo metilo y R^x representa, cuando R' es metilo, un grupo alquilo primario o secundario de 5 a 18 átomos de carbono o, cuando R' es hidrógeno, un grupo alquilo de no más de 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono y, más preferentemente, de 1 a 4 átomos de carbono. - - - - -
- 5.

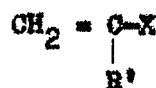
- Los compuestos típicos que entran dentro de la anterior definición son el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de do decilo, acrilato de estilo, acrilato de octadecilo, acrilato de octadecanilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de sec-amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de octadecilo y los que tienen grupos alquilo substituidos, tales como acrilato o metacrilato de butoxietilo.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que, por sí mismos, forman polímeros duros pueden utilizarse metacrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo de como máximo cuatro átomos de carbono y también metacrilato de terc-amilo, acrilato de terc-butilo o terc-amilo,
- 25.

acrilato o metacrilato de ciclohexilo, bencilo o isobornilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, constituyendo éstos un grupo preferido de los monómeros que por sí mismos forman polímeros duros. Pueden utilizarse estireno, cloruro de vinilo, clorostireno, acetato de vinilo y p-metilestireno, que también forman polímeros duros. - - - - -

5.

Los monómeros preferidos que, por sí mismos, forman polímeros duros pueden resumirse por medio de la fórmula - - - - -



10.

en la que R' es hidrógeno o el grupo metilo y en la que X representa uno de los grupos -CN, fenilo, metilfenilo y grupos formadores de ésteres, -COOR", en la que R" es ciclohexilo o, cuando R' es hidrógeno, un grupo terc-alquilo de cuatro a cinco átomos de carbono o, cuando R' es metilo, un

15.

grupo alquilo de uno a cuatro átomos de carbono. Ya se han citado algunos ejemplos típicos de éstos. Otros compuestos específicos son metacrilato de metilo, metacrilato de estilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec-butilo y metacrilato de terc-butilo. También pueden uti-

20.

lizarse como monómeros acrilamida y metacrilamida para contribuir a la dureza del copolímero. - - - - -

Estos monómeros pueden contener otros grupos funcionales para otros fines, tales como para producir reticulación en el polímero con el curado o una mejor adherencia al sustrato. Son ejemplos de tales grupos funcionales el carboxilo, en forma del ácido libre o la sal, el amido incluyendo amido sustituido, tal como alcoxialquilamido y alquilolamido, epoxi, hidroxilo, amino incluyendo oxazolidinilo y oxacinilo, y ureido. En la mayor parte de los casos, estos grupos funcionales son también grupos hidrófilos y muchos de los monómeros son hidrófilos. - - - - -

5.

10.

Otro grupo de monómeros útiles en esta invención y que si se polimerizan por sí mismos proporcionan polímeros blandos son butadieno, cloropreno, isobuteno e isopreno. Estos monómeros son utilizados comúnmente en los látex de caucho junto con monómeros que producen polímeros duros y también útiles en esta invención, tales como acrilonitrilo, estireno y otros "monómeros duros" como se ha indicado anteriormente. Los monómeros de olefinas, particularmente de etileno y propileno, son "monómeros blandos" adecuados. Son copolímeros de la primera etapa particularmente útiles los copolímeros de etileno/acrilato de etilo y los copolímeros de etileno/acetato de vinilo que contienen monómero hidrófilo añadido. - - - - -

15.

20.

Otra clase de polímeros útiles en esta invención son los polímeros de los ésteres de alcohol vinílico, tales

25.

- como formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y versitato de vinilo. Se prefiere el poli(acetato de vinilo) y los copolímeros de acetato de vinilo con uno o más de los siguientes monómeros: cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, viniltolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de acrilato o metacrilato y los monómeros indicados anteriormente que contienen grupos funcionales. Entre los polímeros de ésteres de vinilo, en sentido amplio, se prefiere que los polímeros de la primera etapa contengan por lo menos 10% y preferentemente por lo menos 30% en peso de unidades de acetato de vinilo, siendo más preferido que sean por lo menos del 80%. Antes de que la polimerización de los ésteres de alcoholes de vinilo esté acabada tiene lugar normalmente, espontánea o deliberadamente, cierta hidrólisis a unidades monoméricas de alcohol vinílico. Las unidades monoméricas de alcohol vinílico así producidas son hidrófilas y se consideran aquí como derivadas de monómero de alcohol vinílico. La cantidad de hidrólisis puede controlarse por medio del control del tiempo, de la temperatura y del pH de la reacción para producir la cantidad deseada de alcohol vinílico en el producto. Los mayores tiempos, las temperaturas más altas, las condiciones muy ácidas o muy alcalinas son circunstancias que sirven todas para aumentar la cantidad de hidrólisis y por lo tanto la cantidad de alcohol vinílico en el producto final. La cantidad de hidrólisis puede determinarse por procesos de titulación ácido-base en agua o en sistemas disol-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

ventes adecuados. - - - - -

- Una composición preferida preparada según esta in
vención es aquélla en que las unidades monoméricas de la
primera etapa comprenden de 65 a 85% en peso de acrilato de
alquilo (C_1-C_4), metacrilato de alquilo (C_1-C_4) y/o estire-
no, de 5 a 10% de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o áci-
do itacónico y de 10 a 25% de hidroxiacrilato de alquilo
(C_1-C_4) o hidroximetacrilato de alquilo (C_1-C_4) y las unida-
des monoméricas del polímero de la etapa posterior compren-
den metacrilato de metilo y/o estireno. Otra composición
preferida es aquélla en que las unidades monoméricas de la
primera etapa comprenden, en peso, de 50 a 85% de acetato
de vinilo (para la subsiguiente hidrólisis), de 1 a 10% de
ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y/o áci-
do maleico (derivable de anhídrido maleico) y de 8 a 25% de
alcohol vinílico, y las unidades monoméricas de la etapa
posterior comprenden de 70 a 100% de metacrilato de metilo
y/o estireno y de 0 a 30%, preferentemente de 10 a 20%, en
peso de unidades monoméricas que contienen ácido, tales co-
mo unidades monoméricas de ácido acrílico, metacrílico y/o
itacónico. Es deseable que las unidades monoméricas con áci-
do de la primera etapa comprendan hasta 5%, basándose en
el peso del polímero de la primera etapa, de anhídrido ma-
leico o de ácido maleico, prefiriéndose del 0,2 al 2 por
ciento. Cuando se utiliza de este modo, la expresión "unida-
des monoméricas" significa la unidad, en el polímero de adi-

ción, derivada del monómero citado por adición al doble enlace. - - - - -

- En general los monómeros hidrófilos preferidos utilizados en esta invención son monómeros con una solubilidad de por lo menos 6 gramos por 100 gramos de agua, los que tienen una solubilidad de por lo menos 20 gramos por 100 gramos de agua son más preferidos y los más preferidos son aquellos en que por lo menos 50 gramos del monómero son solubles en 100 gramos de agua. El polímero de la primera etapa contiene por lo menos 10% de unidades monoméricas hidrófilas prefiriéndose de 10 a 70%, prefiriéndose aún por lo menos 25%, y prefiriéndose más aún la gama de 25% a 35%. Del contenido de monómero hidrófilo es deseable tener por lo menos 0,5% de unidades monoméricas hidrófilas iónicas ácidas, tales como unidades monoméricas que contengan grupos carboxilo, o básicas, tales como grupos amino, ya sea en forma no neutralizada o neutralizada. Es también deseable que por lo menos el 10% de las unidades hidrófilas sean no iónicas, es decir no ionizables, tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, que pueden producirse in situ, tales como unidades monoméricas no iónicas procedentes de unidades monoméricas de éster de hidroxietilo y de alcohol vinílico. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- El polímero de la última etapa es más hidrófobo y preferentemente más duro que el de la primera etapa. Por
- 25.

"más hidrófobo" se quiere decir que el polímero de la última etapa, solo, es menos hinchable en agua que el polímero de la primera etapa, solo. Por "más duro" se quiere decir que el módulo del polímero de la etapa posterior es mayor que el del polímero de la primera etapa, realizándose las medidas en muestras de los polímeros sumergidas en agua. Se prefiere que el monómero de la última etapa sea monoetilénicamente insaturado. - - - - -

Los polímeros plastificados internamente preparados según la presente invención se preparan convenientemente por procesos de polimerización en emulsión, utilizando una técnica secuencial multietapa. Sin embargo, pueden también prepararse por medio de una polimerización continua en la que se varía la composición de monómero que se alimenta continuamente, realizándose la variación de forma intermitente o continua, durante la polimerización. En tal polimerización cualquier cambio brusco o discontinuo de la composición de la alimentación o carga monomérica puede considerarse como una etapa terminal. Si no existen tales cambios en la composición de carga para indicar un cambio de una etapa a otra, la primera mitad de la carga del polímero puede considerarse representativa de una primera etapa y la segunda mitad representativa de una segunda etapa. En la forma más simple de los látex preparados según la invención, el polímero hidrófilo se forma en una primera etapa y el polímero más hidrófobo se forma en una segunda etapa. Cualesquiera de

- Los polimeros componentes pueden también polimerizarse secuencialmente por sí mismos, es decir constar de múltiples etapas. Los monómeros de la primera etapa, junto con los iniciadores, jabón o emulsionante, modificadores de polimerización o agentes de transferencia de cadena, reciben la
5. forma de mezcla inicial de polimerización y se polimerizan, por ejemplo por calentamiento, mezclado o refrigeración según se requiera, de forma bien conocida y totalmente convencional hasta que los monómeros están substancialmente agotados. Los monómeros de la segunda y, sucesivamente, de cualquier etapa subsiguiente se añaden entonces con otros materiales apropiados, de modo que la polimerización deseada de cada etapa tenga lugar en secuencia hasta el agotado substancial de los monómeros. Se prefiere que en cada etapa de
10. después de la primera las cantidades de iniciador y de jabón, si los hay, se mantengan tales que la polimerización tenga lugar sobre las partículas existentes y que no se forme un número substancial de nuevas partículas o "semillas" en la emulsión. - - - - -
- 15.
20. Cuando las polimerizaciones se realizan en procesos multietapa secuenciales pueden existir además etapas que son, en composición y proporción, la combinación de las dos etapas distintas y que producen polimeros que tienen propiedades que son intermedias de entre los mismos. La primera etapa hidrófila constituye por lo menos 10%, preferentemente de 20% a 80%, más preferentemente de 30% a 70% y,
- 25.

- más preferentemente aún, de 40% a 60% del polímero total. Desde luego pueden existir otras etapas antes, entre o después de las dos de principal interés. Estas otras etapas son siempre proporciones menores en peso del polímero en conjunto que cualquiera de los polímeros componentes principales cuando no pueden considerarse una porción del uno o del otro de los polímeros componentes principales debido a su composición. Se prefiere que el polímero preparado según la invención sea un polímero en dos etapas. Los entendidos en un campo dado de la técnica prepararán usualmente unas pocas muestras de látex de polímeros con plastificación interna que difieran en la relación en peso de la primera etapa respecto a la segunda y elegirán aquél que tenga las propiedades óptimas para la aplicación dada. La relación en peso igual es el punto de partida usual para estos ensayos que usualmente constan de una relación más alta y una relación más baja, eligiéndose la gama de la relación teniendo en cuenta las propiedades finales deseadas, por ejemplo la dureza, la TNP, la viscosidad del látex, el tiempo que tarda en quedar libre de pagajosidad, etc. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El copolímero se prepara preferentemente por medio de la copolimerización en emulsión de los distintos monómeros en las proporciones adecuadas. Las técnicas convencionales de polimerización en emulsión se describen en las patentes US 2.754.280 y 2.795.564. Así, los monómeros pueden emulsionarse con agente dispersante aniónico, catiónico

25.

o no iónico, utilizándose usualmente de unos 0,5 a 10% del mismo, basándose en el peso del monómero total. Cuando se utiliza monómero soluble en agua, el agente dispersante sirve para emulsionar cualquier otro monómero. Puede utilizarse un iniciador de polimerización del tipo de radicales libres, tal como persulfato amónico o potásico, ya sea solo o en combinación con un acelerante, tal como metabisulfito potásico o tiosulfato sódico. El iniciador y el acelerante, denominados comúnmente catalizador, pueden utilizarse en proporciones de 1/2 a 2% cada uno, basándose en el peso de monómeros a copolimerizar. La temperatura de polimerización puede ser desde la temperatura ambiente a 90°C o más, como es convencional. - - - - -

5.

10.

15.

20.

Los ejemplos de los emulsionantes o jabones adecuados para el procedimiento de polimerización de la presente invención incluyen sales de metal alcalino o sales amónicas de alquil-, aril-, alcaril- y aralquilsulfonatos, -sulfatos y -sulfatos de poliéster; los correspondientes fosfatos y fosfonatos; y ácidos grasos etoxilados, ésteres, alcoholes, aminas, amidas y alquilfenoles. - - - - -

En la mezcla de polimerización son frecuentemente deseables agentes de transferencia de cadena, incluyendo mercaptanos, polimercaptanos y compuestos polihalógeno. - -

25.

Otra forma de describir y de definir los monómeros de la primera y de la segunda etapa preparados según es

- ta invención se basa en el uso del concepto de "parámetro de solubilidad". La obra "Polymer Handbook", 2ª edición, J. Brandrup y E. H. Immergut (John Wiley and Sons, New York 1975), sección IV, parte 15, titulada "Valores del parámetro de solubilidad" de H. Burrell, en las páginas IV-337 a
5. IV-359, mencionada aquí por lo que pueda ser útil, define el parámetro de solubilidad, describe cómo se determina o calcula, contiene tablas de parámetros de solubilidad y da
10. otras referencias a literatura científica sobre los parámetros de solubilidad. El parámetro de solubilidad es la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva que a su vez es el valor numérico de la energía potencial de 1 cc del material, resultando el potencial de las fuerzas de atracción de van der Waals entre las moléculas en un líquido o sólido.
15. Burrell describe varias formas de calcular parámetros de solubilidad a partir de constantes físicas determinadas experimentalmente y dos formas de calcularlos a partir de la fórmula estructural de una molécula. Los métodos que emplean la fórmula estructural se utilizan normalmente cuando
20. no se dispone de los datos para el cálculo a partir de las constantes físicas o se consideran particularmente inseguros. El cálculo a partir de la fórmula estructural utiliza tablas de las constantes de atracción molar del grupo, tales como las dadas en la página IV-339 del "Polymer
25. Handbook". Se prefiere la tabla de Small. - - - - -

El concepto de parámetro de solubilidad puede con

- siderarse una extensión de la vieja regla "los semejantes se disuelven entre sí" que se remonta a los primeros días de la química. Un polímero no reticulado se disolverá normalmente en un disolvente de un parámetro de solubilidad semejante y un polímero reticulado será normalmente hinchado por un disolvente de un parámetro de solubilidad semejante. Inversamente, los disolventes con parámetros de solubilidad muy distintos de los de los polímeros ni disolverán ni hincharán al polímero. Tal como lo da Burrell, el parámetro de solubilidad de los polímeros puede determinarse, entre otras formas, midiendo el hinchamiento del polímero en una serie de disolventes. El parámetro de solubilidad para los polímeros puede también estimarse por cálculo a partir de las constantes de atracción molar del grupo como se ha mencionado anteriormente. En la situación usual, se halla que los disolventes con una gama de parámetros de solubilidad de alrededor del parámetro del polímero disolverán el polímero no reticulado. Los entendidos en la técnica han añadido el perfeccionamiento de clasificar los disolventes como "poco ligados al hidrógeno", "moderadamente ligados al hidrógeno" y "fuertemente ligados al hidrógeno". Se ha hallado que la gama del parámetro de solubilidad para disolver un polímero no reticulado dado difiere de una clase a la siguiente aunque usualmente se observa un considerable solapamiento. La Tabla 4 de Burrell, al principio de la página IV-149, da gamas de parámetros de solubilidad para disolventes poco, moderadamente y fuertemente ligados al hidrógeno,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

utilizados para disolver un gran número de polímeros. En la Tabla 5 al principio de la página IV-354, se dan parámetros de solubilidad de varios polímeros determinados por cálculo y por otros métodos. - - - - -

5. Para formar el sistema polimérico plastificado internamente preparado según esta invención se eligen el polímero de la primera etapa y los monómeros de la etapa posterior de modo que interaccionen en un grado apropiado. Existen límites superior e inferior del grado de compatibilidad deseado entre el polímero de la primera etapa y las cargas monoméricas de las etapas subsiguientes (la segunda o la última como se ha descrito anteriormente). Se ha hallado que el grado apropiado de compatibilidad puede expresarse en términos numéricos por medio de una propiedad basada en el
10. parámetro de solubilidad y denominada aquí "parámetro de interpenetración" (P_i). El parámetro de interpenetración puede considerarse como el parámetro de solubilidad ajustado de modo que se pongan en la misma escala los disolventes fuertemente, moderadamente y poco enlazados con el hidrógeno.
15. Para una molécula dada, el parámetro de interpenetración se define como el parámetro de solubilidad más el valor de incremento de enlace con el hidrógeno dado luego. Los parámetros de solubilidad de varias moléculas, incluyendo varios monómeros, se dan en las Tablas 1 y 2 de Burrell al principio de la página IV-341. Estas tablas dan también el
20. grupo de enlace con el hidrógeno apropiado para la molécula
- 25.

dada. Los valores de incremento, otro punto nuevo de esta invención, son de 17,2 para moléculas fuertemente enlazadas con el hidrógeno, de 7,2 para moléculas con enlace moderado con el hidrógeno y de 2,8 para moléculas con poco enlace con el hidrógeno. - - - - -

5. La siguiente tabla contiene una lista de monómeros junto con los valores de su parámetro de solubilidad, parámetro de interpenetración y solubilidad en agua. Se da también la clase de enlace con el hidrógeno apropiada para el monómero. Los valores del parámetro de solubilidad y la clase de enlace con el hidrógeno de la mayor parte de estos monómeros son los dados en la Tabla 1 de Burrell. El alcohol vinílico es un caso especial debido a que, como es bien conocido, este monómero no tiene una existencia estable. Pueden prepararse polímeros que contienen unidades monoméricas correspondientes al alcohol vinílico por hidrólisis de un polímero que contenga la correspondiente unidad monomérica de éster vinílico, tal como acetato de vinilo. El parámetro de solubilidad de este monómero hipotético se calcula por medio del método de Small como se ha indicado anteriormente. Los valores para los otros monómeros que no se hallan en la tabla de Burrell se determinaron o calcularon siguiendo las enseñanzas de los trabajos de Burrell, y.g. Las dimensiones para los parámetros de solubilidad dados en la tabla son las usuales, o sea raíz cuadrada de (calorías por centímetro cúbico). El parámetro de interpenetración tiene las mig

10.

15.

20.

25.

mas dimensiones. La solubilidad en agua se da en gramos de monómero por 100 gramos de agua a 25°C. El enlace fuerte, moderado o escaso con el hidrógeno se determina utilizando el método de C. M. Hansen, Journal of Paint Technology, Vol. 5. 39, páginas 104-117 y 505-514 (1967). - - - - -

<u>Monómero</u>	<u>Parámetro de solubilidad</u>	<u>Enlace con el hidrógeno</u>	<u>Parámetro de interpenetración</u>	<u>Solubilidad en agua</u>	<u>Abreviatura</u>
Acroleína	9,8	S	27,0	40	Acr.
Acido acrílico	12,0	S	29,2	CM	AA
Acilonitrilo	10,5	P	13,3	25-30	AN
o-bromocastireno	9,8	P	12,6		BrSt
1,3-butadieno	7,1	P	9,9		Bi
Acrilato de <u>i</u> -butilo	8,5	M	15,2	0,2	iBA
Acrilato de <u>n</u> -butilo	8,8	M	16,0	0,2	BA
Metacrilato de butilo	8,2	M	15,4	0,01	BMA
Clorocastireno	9,5	P	12,3		ClSt
Acrilato de <u>i</u> -decilo	8,2	M	15,4	0,01	iDA
Diclorocastireno	9,1	P	11,9	0,01	DCE
Acrilato de <u>e</u> tilo	8,6	M	15,8	1,51	EA
Oxido de <u>e</u> tileno	11,1	M	18,3	CM	EO
Etilenepiclorhidrina	12,2	S	29,4		EEPC
Etilmetacrilato de dimetilamino	7,0	S	24,2	CM	DMAEMA

<u>Número</u>	<u>Parámetro de solubilidad</u>	<u>Enlace con el hidrógeno</u>	<u>Parámetro de interpenetración</u>	<u>Solubilidad en agua</u>	<u>Abreviatura</u>
Metacrilato de dihidroxipropilo	9,0	S	26,2	CM	DHPMA
Acrilato de etil hexilo	7,8	M	15,0		EHA
Metacrilato de etilo	8,3	M	15,5	0,1	EMA
1-hexeno	7,4	P	10,2		hex
Metacrilato de hidroxietilo	8,0	S	25,2		HEMA
Isopreno	7,4	P	10,2		Ipn
Anhidrido maleico	13,6	S	30,8	16,3(79) ¹	MAN
Acido metacrílico	11,2	S	28,4	CM	MAA
Acrilato de metilo	8,9	M	16,1	5,2	MA
Metacrilato de metilo	8,8	M	16,0	1,6	MEMA
2-metilestireno	8,5	P	11,3		MeSt
Estireno	9,3	P	12,1		ST
Acetato de vinilo	9,0	M	16,2	2,3	VAc
Cloruro de vinilo	7,8	M	15,0		VCl
Viniltolueno	9,1	P	11,9		Vtol
(Alcohol vinílico)	8,4	S	25,6	(CM)	VOH

S = Fuerte
P = Escaso
M = Moderado
CM = Completamente miscible

¹ Como ácido maleico

- Para un polímero en látex preparado según esta in ven ción, el parámetro de interpenetración de la primera etapa será mayor que el de la segunda etapa, preferentemente mayor en por lo menos una unidad (caloría por centímetro cúbico). Sin embargo, el parámetro de interpenetración de la primera etapa no debe ser demasiado mayor que el de la segunda etapa. La diferencia no es superior a 8, deseablemente no es superior a 6 y preferentemente no es superior a de 1 a 6 unidades. Cuando el polímero de la primera etapa contiene 65% o más, en peso, de acrilato de alquilo C_1-C_4 , metacrilato de alquilo C_1-C_4 , estireno o una mezcla de los mismos, es deseable que el P_i de la primera etapa no sea mayor en 6 unidades que el de la última etapa, siendo preferible una diferencia de 1 a 4 unidades y siendo más preferida aún una diferencia de 2 a 3 unidades. Cuando el polímero de la primera etapa contiene 50% o más, en peso, de acetato de vinilo es deseable que el P_i de la primera etapa sea de 1 a 8 unidades mayor que el de la etapa posterior, siendo preferible una diferencia de 2 a 6 unidades y siendo más preferible una diferencia de 4 a 5 unidades. Debe observarse en este contexto que la segunda etapa o la etapa posterior pueden contener algunos monómeros hidrófilos y cumplir aún esta regla sobre la diferencia entre el parámetro de interpenetración de la primera etapa y el de la segunda etapa. - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Como se ha indicado anteriormente, en una realización preferida, la primera etapa contiene unidades monoméri-

cas ácidas, preferentemente carboxílicas, así como las otras unidades monoméricas hidrófilas. Las unidades monoméricas carboxílicas se obtienen preferentemente de los monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico.

5. Las otras unidades monoméricas hidrófilas son preferentemente unidades hidroximetacrilato de alquilo C₁-C₄, hidroxiacrilato de alquilo C₁-C₄ o alcohol vinílico. - - - - -

- Las viscosidad del polímero producido en emulsión puede medirse por cualquiera de los procesos conocidos, preferentemente por medio del viscosímetro Brockfield Synchronic modelo LV 1, eligiéndose preferentemente las combinaciones de husillos y de velocidades que originen lecturas de la gama media. Las medidas, a 20°C, se realizan a valores de pH de la gama de 3 a 10 en emulsiones ajustadas, con agua, a un contenido de 20% de sólidos. El pH de las emulsiones copoliméricas que contienen ácido se ajusta de manera general por medio del uso de una base mineral o una base orgánica, tal como amina, o amoniaco, prefiriéndose el último. El pH de los látex poliméricos con plastificación interna que contienen grupos básicos, tales como grupos amina, o grupos amonio cuaternario, puede ajustarse por medio del uso de ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, o de ácidos orgánicos, tales como ácido acético. La viscosidad del látex, en la gama de pH de 3 a 10, es en general inferior a 5.000 centipoises, mejor aún inferior a 500 centipoises, mejor aún inferior a 150 centipoises, mejor aún infe-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

rior a 40 centipoises y preferentemente inferior a 10 centipoises; los valores inferiores son particularmente deseables para ciertas aplicaciones, tales como pulimentos para suelos. - - - - -

5. La temperatura mínima de película (TMP) debe medirse en un colado de película a partir del látex a 20% de sólidos y un pH de 7,5 a 9 para polímeros que contienen ácido, neutralizados con amoníaco, y de 3 a 4 para polímeros que contienen base, neutralizados con ácido acético. Se sigue el proceso del método de la American Society for Testing Materials D2354-68. La TMP es inferior en más de 5°C a la temperatura de transición al estado vítreo calculada (Tg) del polímero cuando la Tg es superior a 5°C. Se prefieren TMP inferiores a 18°C con polímeros que tengan una Tg calculada para toda la composición polimérica superior a 25°C.
10. La expresión TMP, tal como se utiliza aquí para definir ciertos polímeros, designa el valor determinado en un látex al pH y al contenido de sólidos acabados de indicar. En algunos de los ejemplos dados posteriormente, los valores de la TMP determinados bajo otras condiciones se dan sólo a título de comparación y no se aplican ni se refieren a las TMP utilizadas al definir los polímeros preparados según esta invención. - - - - -
- 15.
- 20.

25. La dureza se expresa como número de dureza Knoop (NDE) y se determina por medio del durómetro de microdureza

Tucon sobre una película formada por colado del látex en un sustrato sólido, tal como una placa de vidrio. Se prefiere que los polímeros tengan un NDK superior a 3, siendo más preferido superior a 5 y siendo preferente superior a 8. -

5. La Tg calculada para cada etapa y la de todo el polímero se determina por cálculo basado en la Tg de los homopolímeros de los monómeros individuales, tal como lo describe Fox, Bull. Am. Physios Soc. 1, 3, página 123 (1956). Las Tablas de la Tg de los homopolímeros se dan en "Polymer Handbook" sección III, parte 2 de W. A. Lee y R. A. Rutherford. La Tg calculada desada de la primera etapa es inferior a 40°C, siendo preferida la inferior a 5°C y siendo la más preferida la inferior a -10°C. La Tg calculada de sada de la segunda etapa es mayor de 35°C, siendo preferida mayor de 75°C y siendo aún más preferida la superior a 100°C. La Tg calculada del polímero basada en la composición polimérica total es mayor de 15°C, preferentemente mayor de 20°C y prefiriéndose aún mayor de 30°C para pulimentos de suelos y usos similares. Para otros usos, tales como adhesivos, aglomerantes, aglutinantes y pinturas, son adecuados polímeros con valores de Tg calculada inferiores a unos 40°C, incluyendo los valores inferiores a cero. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las emulsiones poliméricas con plastificación interna preparadas según esta invención pueden tener una notable combinación de propiedades, especialmente (1) una baja

- temperatura mínima de película junto con una alta dureza y alta Tg; y (2) baja viscosidad en emulsión del polímero incluso cuando está neutralizado. Así pueden utilizarse sistemas poliméricos de látex relativamente duros con una cantidad de coalescente mucho menor de lo usual o sin ningún coalescente. Esto es particularmente interesante en situaciones en las que el coalescente da lugar a desventajas secundarias. Debido a la ausencia o a la manipulación de la adición de coalescente en la formulación pueden prepararse recubrimientos que desarrollan muy rápidamente la dureza a partir de los polímeros preparados según esta invención.
5. Otras ventajas implicadas por la eliminación de la adición de plastificante, coalescente o disolvente orgánico son la disminución de los costes, la menor inflamabilidad durante el tratamiento y la menor emisión de vapores tóxicos y contaminantes durante la aplicación y después de la misma. Estas propiedades son de particular importancia en la formulación y el uso de recubrimientos industriales basados en agua, tanto incoloros como pigmentados. En la tecnología de las tintas, son de gran importancia las ventajas presentadas por los polímeros plastificados internamente respecto al secado extremadamente rápido y a la no inflamabilidad.
10. En el comercio, la combinación de alta dureza y de baja temperatura mínima de película da lugar a un recubrimiento resistente en bloque y que seca al aire. Otra ventaja del látex preparado según esta invención es que la formulación es muy fácil, lo que origina un considerable ahorro de costes,
- 15.
- 20.
- 25.

- debido a los pocos ingredientes y a la facilidad de mezclar los cuando tiene lugar el trabajo en la factoría. La facilidad de mezclado probablemente procede de que el látex preparado según esta invención es resistente al denominado fenómeno de "choque"; esto es, el látex no se flocula o gelifica fácilmente cuando se mezcla con otro componente de la formulación. Así, pueden mezclarse usualmente los ingredientes en cualquier orden en el equipo usual de la factoría y, además, el mismo equipo se deja mucho más limpio de lo que sucede con los látex ordinarios. - - - - -
- 5.
- 10.

- Como se ha descrito anteriormente, los látex poliméricos preparados según esta invención son particularmente útiles para substituir los sistemas de látex más plastificante o de látex más coalescente que comprenden varias formulaciones utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones para látex poliméricos. Estos látex son útiles para formar películas libres y también para formar recubrimientos, tales como pinturas, lacas, barnices, recubrimientos en polvo y similares. Los látex preparados según esta invención son también útiles como impregnantes y adhesivos, tanto para materiales naturales como sintéticos, tales como papel, textiles, madera, plásticos, metal y cuero, así como aglomerantes para géneros no tejidos. Pueden utilizarse para hacer bajar la temperatura mínima de formación de película o para facilitar la formación de la película de otros sistemas de látex, cuando se utilicen en combinación con éstos. En las composi
- 15.
- 20.
- 25.

ciones poliméricas preparadas según la invención pueden incluirse pigmentos, tintes, cargas, antioxidantes, antiozonantes, estabilizantes, agentes de control de la fluencia, surfactantes u otros ingredientes opcionales. - - - - -

5. Las composiciones poliméricas preparadas según esta invención pueden aplicarse con o sin disolvente por colgado permanente o amovible sobre un substrato adecuado, particularmente para utilizarlas como recubrimientos, cargas o adhesivos. Puede utilizarse la aplicación a brocha, por fluencia, por inmersión, por pulverización y otros medios conocidos para aplicar el látex preparado según esta invención. Una de las ventajas particulares de la presente invención es que pueden prepararse polímeros reactivos para el uso como recubrimientos, cargas o adhesivos curados al aire o curados térmicamente, sin requerir disolventes orgánicos, coalescentes o plastificantes aunque pueden ser deseables pequeñas cantidades de estos materiales. Esto es particularmente importante debido a que la eliminación de disolventes volátiles u otros elementos volátiles, tales como coalescentes, disminuye los peligros ecológicos potenciales. - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

- Es de especial importancia que los grupos ácidos, los grupos hidroxilo o los otros grupos funcionales incorporados en la primera etapa de la polimerización se hallen disponibles para la reacción posterior, por ejemplo de neutralización o reticulación. Esta capacidad distingue al látex
- 25.

polimérico plastificado internamente de un látex en el que una segunda o posterior etapa recubre o interactúa de tal forma con la primera etapa que disminuye o elimina la disponibilidad de los grupos funcionales de la primera etapa para las reacciones posteriores. La reticulación mencionada puede ser según cualquiera de los medios usuales, tales como reticulación por coordinación, reticulación iónica o formación de enlaces covalentes. En general, las reacciones de estos látex pueden ser reacciones iónicas o covalentes. Las reacciones iónicas se ilustran por medio de la reticulación iónica en la aplicación de estos látex a pulimentos de suelos, como se indica posteriormente. La formación de enlaces covalentes por reacción con aminoplastos, epóxidos, isocianatos y ésteres beta-hidroxietilo son bien conocidos en la técnica. - - - - -

Los látex poliméricos preparados según la presente invención son particularmente útiles en la formulación de pulimentos para suelos y se utilizan ventajosamente en los pulimentos para suelos revelados por la patente US 3.328.325 de Florman, y en las patentes US 3.467.610 y US 3.573.239. - - - - -

En general las composiciones de pulimento que utilizan los polímeros preparados según la presente invención pueden definirse en términos de las siguientes proporciones de los constituyentes principales: - - - - -

	<u>Constituyente:</u>	<u>Proporción</u>
	(A) Polímero de edición plastificado internamente e insoluble en agua, partes en peso	10 - 100
	(B) Cera, partes en peso	0 - 90
5.	(C) Resina soluble en álcalis, partes en peso .	0 - 90
	(D) Agentes humectantes, emulsionantes y dispersantes, por ciento	0,5 - 20
	(E) Compuesto de metal polivalente, por ciento.	0 - 50
10.	(F) Agua para constituir un total de sólidos de 0,5% a 45% y preferentemente de 5 a 30%.	

(D) es en porcentaje del peso de A+B+C

(E) es en porcentaje del peso de A.

El total de A, B y C debe ser 100. - - - - -

15. La cantidad de C, cuando se halla presente, puede ser de hasta un 90% del peso del copolímero de A y preferentemente de unos 5% a 25% del peso del copolímero de A. - - - - -

20. Para composiciones que no deben frotarse, autopulibles, la cantidad de cera no debe ser superior a 35 partes en peso, preferentemente de 0 a 25 partes en peso en un total de 100 partes del polímero más la cera según la anterior tabla. Se han preparado satisfactorias formulaciones no frotables de pulimento para suelos sin la inclusión de cera. Así la cera no es un componente esencial de una composición de autopulimento. Para una composición de pulimento

25. frotable en seco, la cantidad de cera debe ser de por lo me

5. nos 35 partes en peso de dicho total. Los ejemplos de agentes humectantes y dispersantes incluyen sales de metales alcalinos y de aminas de ácidos grasos superiores que tienen de 12 a 18 átomos de carbono, tales como oleato o ricinoleato sódico, potásico, amónico o de morfolina, así como los habituales agentes no iónicos de actividad superficial. La adición de agente humectante mejora la acción de esparcido del pulimento. - - - - -

10. Para el pulido de suelos, el recubrimiento obtenido de la composición tiene preferentemente un número de dureza Knoop de 0,5 a 20 cuando se mide en una película del mismo de un espesor de 0,5-2,5 milésimas de pulgada (para equivalencias de unidades anglosajonas véase el final de la descripción) sobre vidrio. Esta gama de dureza proporciona buena resistencia a la abrasión y al desgaste y puede obtenerse por medio de la elección adecuada de los monómeros a polimerizar. - - - - -

15.

20. Se describirán ahora, sólo a título de ilustración, varias realizaciones preferidas de la invención, en los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma.

Ejemplo 1 - Preparación de emulsión polimérica con plastificación interna

Un látex con valores de Tg de la primera etapa, de

la segunda etapa y medio de -14°C , 105°C y 34°C , respectivamente, se prepara como sigue: - - - - -

A. Equipo

5. Un matraz de cinco litros y cuatro cuellos se provee de un condensador, de un agitador, de un termómetro y de una bomba de adición de monómeros. Se proveen también accesorios para el calentamiento, la refrigeración y el barrido con nitrógeno. - - - - -

B. Cargas de materiales

<u>Materia prima</u>	<u>Carga de reactor</u>	<u>Monómero de la etapa 1</u>	<u>Cargas de la etapa 2</u>
Agua	2008 g	400 g	400 g
Laurilsulfato sódico (surfactante)	16	2	2
Acrilato de butilo (BA)	-	600	-
Metacrilato de metilo (MMA)	-	140	1000
Acido metacrílico (MAA)	-	60	-
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	-	212	-
Persulfato sódico en 100 g de agua (catalizador)	12	-	-

10. C. Proceso

1. Añádase la carga del reactor, agua y el surfactante al reactor e iniciase la agitación y el barrido con nitrógeno. - - - - -

2. Combinense los materiales de cada una de las cargas monoméricas y mézclense cuidadosamente para crear emulsiones monoméricas estables. - - - - -
5. 3. Calientese el reactor a 82-84°C con agitación continua y barrido con nitrógeno. - - - - -
10. 4. Añádase la disolución catalítica al reactor e iniciase la adición de la carga monomérica de la etapa 1 a un caudal tal que la adición acabe en unos 50 minutos. Manténgase la temperatura a 82-84°C, durante toda la polimerización. - - - - -
5. 5. Cuando haya acabado la adición de la carga monomérica de la etapa 1, manténgase durante 15 minutos a 82-84°C. - - - - -
15. 6. Después del período de mantenimiento a dicha temperatura, iniciase la adición de la carga monomérica de la etapa 2 a un caudal tal que la adición esté acabada en unos 60 minutos. Manténgase la temperatura a 82-84°C durante toda la polimerización. - - -
20. 7. Cuando esté acabada la adición de la carga monomérica de la etapa 2, manténgase durante 30 minutos a 82-84°C y luego enfríese y fíltrese. - - - - -

Una muestra del látex se neutraliza a un pH de 9 con amoníaco; la T_MP es inferior a 15°C y la viscosidad es de 15 cen-

tipos (viscosidad Brookfield; 20% de sólidos). Una película colada del látex neutralizado tiene una dureza de 12,1 NDK. - - - - -

Ejemplo 2 - Relación de cargas secuenciales

5. Siguiendo el proceso general del Ejemplo 1 se preparan tres látex poliméricos con plastificación interna que tienen la misma composición en la primera y en la segunda etapa pero que difieren en la relación en peso entre la primera y la segunda etapa. Los detalles se dan en la Tabla I.

10. Se ha hallado que el balance de propiedades, la baja TMP y simultáneamente la emulsión de baja viscosidad es sensible a la relación en peso de la carga de la segunda etapa, dura e hidrófoba, respecto a la carga de la primera etapa, blanda e hidrófila. Esto demuestra que, para una composición monomérica dada, pueden necesitarse unos pocos experimentos simples de ensayo y error para determinar la relación de cargas requerida para lograr un producto preparado según esta invención. - - - - -

20. La Tabla I ilustra los efectos del cambio de la relación de cargas. La operación (en lo que sigue "operación" designa frecuentemente el producto de la operación propiamente dicha) 2B presenta baja TMP, baja viscosidad cuando se neutraliza y alta η_g . Se observa que la operación 2B es un polímero en látex preparado según esta invención

mientras que la operación 2A es de viscosidad demasiado alta a pH 9 y la 2C de TMP demasiado alta. Las operaciones 2A y 2C se dan por ello sólo para comparación. - - - - -

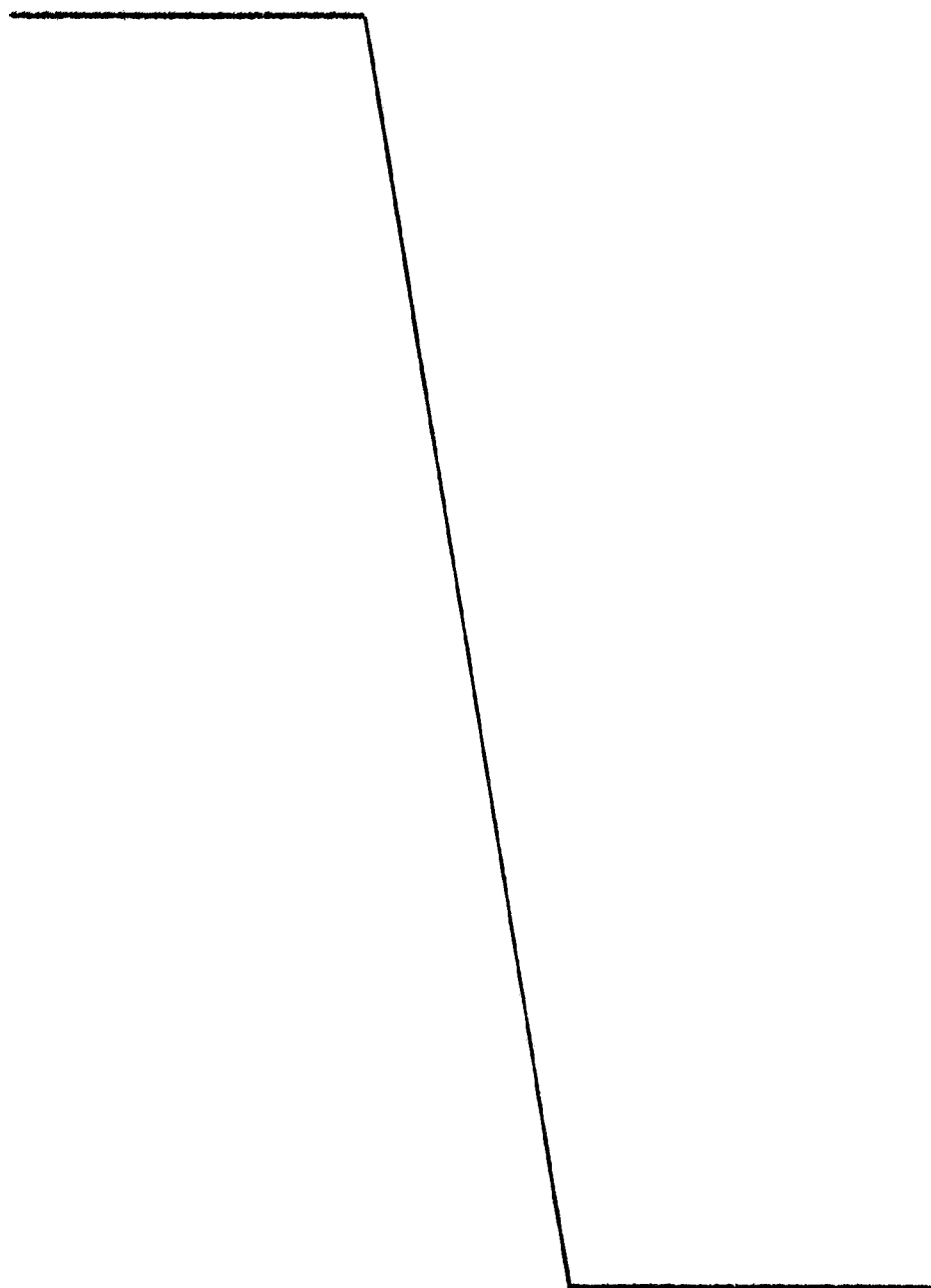


TABLA I

<u>Operación</u>	<u>Composición del polímero</u>		<u>Tg</u>		<u>TMP/Viscosidad (20% de sólidos)</u>	
	<u>BA/MMA/MAA/HEMA/MMA*</u>	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>Media</u>	<u>pH 3</u>	<u>pH 9</u>
2A (Comparativa)	27,6/7,2/7,2/18//40	4	105	38	29/2	10/18.000
2B	23/6/6/15//50	4	105	47	40/6	10/140
2C (Comparativa)	18,4/4,8/4,8/12//60	4	105	58	76/2	62/34

* Se utiliza una doble barra (//) para indicar la separación entre las etapas primera y segunda.

La TMP se da en grados Celsius y la viscosidad en centipoises a 20°C.

La Tg se calcula en grados Celsius para la primera etapa (1), para la segunda etapa (2) y para la media de todo el polímero.

Ejemplo 3 - Procedimiento de polimerización

La diferencia entre un simple copolímero en emulsión, un polímero plastificado internamente y una mezcla física de dos polímeros se ve en los datos de la Tabla II.

5. Todos los polímeros se prepararon por polimerización en emulsión siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo 1, excepto que no existía segunda carga en las preparaciones de las operaciones 3A y 3C que por ello se dan sólo a título de comparación. La composición general de cada uno
10. de los tres ejemplos es la misma; la Tg calculada es de 47°C.

TABLA II

<u>Operación</u>	<u>Composición del polímero</u>		<u>TMP/viscosidad</u>	
	<u>BA/MMA/MAA/HEMA/EMA</u>	<u>Descripción</u>	<u>pH 3</u>	<u>pH 9</u>
3A (Comparativa)	23/56/6/15//0	carga única, copolímero simple	52/3	46/55
3B ^b	23/6/6/15//50	polímero plastificado internamente	40/6	10/140
3C (Comparativa)	23/6/6/15//50	mezcla física ^a	10/10	10/gelación

^a Mezcla física 50:50 de (BA/MMA/MAA/HEMA: 46/12/12/30) y (EMA: 100).

^b El polímero de la operación 3B es igual que el de la operación 2B.

15. Se observa, en la Tabla II, que el polímero de

- una sola carga de la operación 3A tiene una TMP de los alrededores de la Tg calculada. La mezcla física, es decir la operación 3C, que es una mezcla de una emulsión que tiene la composición de la primera etapa del polímero de la operación 3B con uno que tiene la composición de la operación 3B de la segunda etapa, es tan viscosa a alto pH que la emulsión se gelifica incluso cuando se diluye al 20% de sólidos antes del ajuste del pH. Obsérvese que neutralizado a un pH de 9 el polímero plastificado internamente tiene una TMP muy inferior y sólo una viscosidad moderadamente superior que el copolímero de una sola carga. - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo 4 - Balance de carácter hidrófilo/hidrófobo de las etapas

- Utilizando la emulsión polimérica de la operación 23 como control, se hace variar la relación de composición entre el polímero de la primera etapa, hinchado en agua, y el de la segunda etapa. La interacción del polímero de la primera etapa con el de la segunda etapa se demuestra por medio del logro de plastificación interna, con viscosidad controlada, por copolímeros secuencialmente cargados (1) blandos, hidrófilos y funcionalizados y (2) duros e hidrófobos. Los datos de la Tabla III demuestran que esta plastificación interna depende del balance del carácter hidrófobo/hidrófilo de las dos cargas monoméricas. - - - - -
- 15.
- 20.

TABLA III

<u>Operación</u>	<u>Composición</u>	<u>Tg</u>			<u>TMP/Viscosidad</u>	
		<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>Media</u>	<u>pH 3</u>	<u>pH 9</u>
4A [*]	BA/MMA/MAA/HEMA//EMA 23/6/6/15//50	4	100	47	40/6	10/140
4B	BA/MMA/MAA/HEMA//EMA 29/0/6/15//50	-13	105	35	30/10	10/70
4C	BA/MAA/HEMA//MMA 29/6/15//50	14	105	53	55/10	10/1400
4D (Compa rativa)	BA/MMA/MAA/HEMA//ST 22,5/6,5/6/15//50	4	100	46	20/10	10/30.000

* La emulsión polimérica de la emulsión 4A es igual que la de la operación 2B.

Los resultados de la Tabla III demuestran que, respecto a la operación 4A, un polímero de la primera etapa más hidrófobo, es decir menos hidrófilo, es bueno, 4B; una primera etapa más hidrófila, 4C, conduce a alta viscosidad; una segunda etapa demasiado hidrófoba, 4D, conduce a una viscosidad muy alta a alto pH, demasiado alta para la mayor parte de los usos. - - - - -

10. Ejemplo 5 - Parámetro de interpenetración

Se preparan, por medio del Ejemplo 1 (operaciones 5A a 5D, 5F a 5H, 5J a 5L y 5N a 5R) o del Ejemplo 8 (operaciones 5E, 5I y 5M) dados anteriormente, polímeros en emulsión de varias composiciones que difieren en cuanto al pará

metro de interpenetración (Pi) de las dos etapas. Las determinaciones de la viscosidad en emulsión y de la TME, realizadas en la emulsión neutralizada a un pH de 7,5-8,5 con amoníaco y diluida al 20% de sólidos poliméricos y de la dureza de las películas demuestran que las preparaciones han formado polímeros plastificados internamente. Las Tablas IV A y B presentan estos datos. - - - - -

TABLA IV A

<u>Operación</u>	<u>Composición</u>	<u>Relación</u>
5A	BA/MMA/MAA/HEMA/MMA	23/6/6/15//50
5B	BA/MMA/MAA/HEMA/MMA	30/7/3/10//50
5C	BA/MMA/MAA/HEMA/MMA	30,5/9/3/7,5//50
5D	BA/MMA/MAA/HEMA/MMA	34,8/9,4/4,3/8,5//43
5E	EA/VAc/VOH/MAA/AA//ST	5,5/37,8/5,6/0,4/0,7//50
5F	BA/MMA/MAA/DHPMA/MMA	25/11,5/6/7//50
5G	BA/MMA/MAA/VAc/VOH/MMA	23/6/6/13,5/1,5//50
5H	BA/MMA/DMAEMA/MMA	18/17/15//50
5I	EA/VAc/VOH//ST	23/23,9/2,1//50
5J (Comp)	BA/MMA/MAA//ST/AN	25/21,5/3,5//30/20
5K (Comp)	BA/MMA/MAA/HEMA//ST	22,5/6,5/6/15//50
5L (Comp)	MMA//BA/MMA/MAA/HEMA	50//2,3/6/6/15
5M	BA/VOH/VAc//MMA	24/2,1/23,9//50
5N	BA/MMA/MAA/DHPMA/MMA	25/11,5/6/7,5//50
5O	BA/MMA/MAA/HEMA/MMA	30/7/3/10//50
5P	BA/MMA/MAA/HEMA/MMA	30,5/8,25/3,75/7,5//50
5Q (Comp)	BA/MMA/MAA//ST/AN	25/19/6//30/20
5R (Comp)	EA/ST/MAA//ST	21/24/5//50

TABLA IV B

Operación	Viscosidad ¹ cps	TMP ²	NDK ³	TK ⁴		PK ⁵			
				(1)	(2)	Media	(1)	(2)	(1-2)
5A	140	<10	18	4	105	47	20,2	16,0	4,2
5B	5	<15	12	-14	105	34	18,6	16,0	2,6
5C	3	18	13	-14	105	34	18,1	16,0	2,1
5D	5	18	12	-14	105	28	18,3	16,0	2,3
5E	25	<10	15	4	105	47	19,0	16,0	3,0
5G	140	20	14	-1	105	43	17,8	16,0	1,8
5H	720	<15	—	6	105	48	18,5	16,0	2,5
5E	40	<15	18	25	100	58	17,5	12,1	5,4
5I	95	<15	—	3	100	44	16,4	12,1	4,3
5J (Comp)	20	42	9	6	99	46	16,9	12,6	4,3
5K (Comp)	30.000	<10	16	7	100	47	20,3	12,1	9,2
5H	4.250	<15	—	3	105	46	16,4	16,0	0,4
5N (Comp)	25	<10	18	4	105	47	19,0	16,0	3,0
5L (Comp)	Gel	<10	—	105	5	47	16,0	20,3	-4,3
5O	5	<15	9	-14	105	34	18,6	16,0	2,6
5P	5	<15	9	-14	105	34	18,3	16,0	2,3
5Q (Comp)	35	50	10	8	99	49	17,5	12,6	4,9
5R (Comp)	30	73	15	42	100	69	17,2	12,1	5,1

Notas a la Tabla IV B

5. 1. La viscosidad se mide en el látex a 20% de sólidos llevado a un pH de 9 con amoníaco, excepto para el Ejemplo 5H que se halla a un pH de 3 al que se ha llevado por ácido acético. - - - - -

2. T_{MP}, en grados Celsius, látex a 20% de sólidos y ajustado a pH 9 con amoníaco, excepto Ejemplo 5H (pH 3 como anteriormente). - - - - -

10. 3. La dureza es el número de dureza Knoop (NDK) determinado por medio del proceso dado en la "Resin Review", Vol. XVI, No. 2, p. 9 ff (1966), publicación de Rohm and Haas Company. - - - - -

15. 4. La T_g se calcula para un polímero alto por medio del proceso de Fox, v.g.: "(1)" y "(2)" representan primera etapa y segunda etapa o posterior y "media" el valor calculado para el conjunto de la composición. - - - - -

20. 5. P_i se calcula para la primera etapa (1) y la segunda etapa (2). La diferencia entre estos valores de P_i se tabula bajo "(1-2)". - - - - -

Los datos de la Tabla IV B demuestran que se obtiene un polímero plastificado internamente, como lo indican los valores de temperatura de transición al estado vítreo,

- de temperatura mínima de película, de viscosidad en emulsión y de dureza, cuando el valor del parámetro de interpenetración del polímero de la primera etapa es mayor que el de la segunda pero no demasiado mayor. La operación 5J, un
5. látex polimérico de la técnica anterior, no es de partículas plastificadas internamente como lo muestra la proximidad de la T_g y de la TMP. Como se indica en la Tabla IV A este polímero tiene sólo el siete por ciento de unidades numéricas hidrófilas en el polímero de la primera etapa. La
10. operación 5K no es de partículas plastificadas internamente como las preparadas según esta invención, como lo demuestra su alta viscosidad; como se indica en la Tabla IV B, su composición es tal que existe una diferencia indeseablemente
15. alta de Pi entre los polímeros de las dos etapas. La operación 5L no es según esta invención y produce una viscosidad tan alta que se forma un gel; obsérvese que la diferencia de Pi entre los polímeros de las dos etapas es demasiado baja, inferior a cero. Las operaciones 5Q y 5R, látex poliméricos de la técnica anterior, tienen valores de TMP superiores a sus valores de T_g ; ninguno de ellos contiene monómeros hidrófilos no iónicos en la primera etapa. - - - - -
- 20.

Ejemplo 6 - Pulimento para suelos

25. Se prepara un pulimento para suelos mezclando los ingredientes según la fórmula siguiente (excepto las operaciones 6A y 6E, como se indica posteriormente): - - - - -

<u>Función</u>	<u>Material</u>	<u>Carga</u>
Vehículo	Emulsión polimérica - 15% de sólidos	100,0 partes
Cera	Poly EM-40 - 15% de sólidos (marca, Cosden Oil & Chemical Co.)	15,0 partes
Coadyuvante de humectación	Fluorad FC128 - 1% de sólidos (marca, 3M Co.)	0,5 partes
Coadyuvante de igualación	Fosfato de tributoxietilo - activo al 100%	0,5 partes
Desespumante	SWS-211 - 50% de sólidos (marca, Stauffer Wacker Silicone Corp.)	0,01 partes
Base	Amoniaco - 10% acuoso	a pH 8

El pulimento para suelos se aplica y se ensaya por medio del proceso descrito en detalle en Resin Review, volumen XVI, No. 2, 1966, publicada por Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensilvania 19105, excepto cuando se especifica otro proceso. Las emulsiones poliméricas utilizadas y los resultados de ensayo obtenidos se dan en la Tabla V A y V B. - - - - -

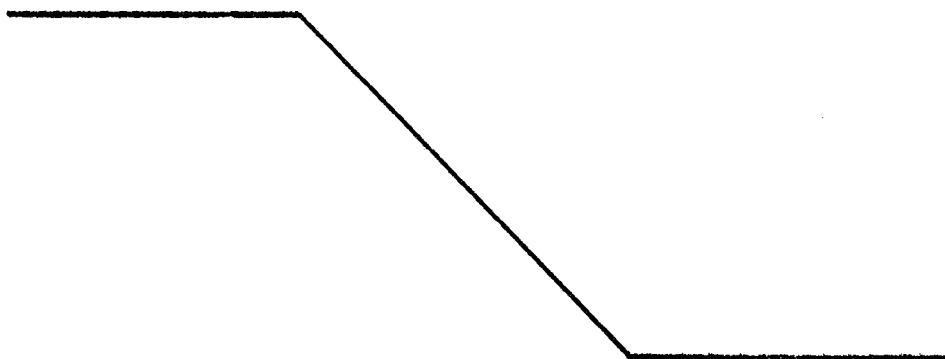


TABLA V A

<u>Operación</u>	(Comparativa) <u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>	<u>6E</u>
Emulsión polimérica (nota 1)		Opera- ción 2B	Opera- ción 50	Opera- ción 5P (no ta 3)	Opera- ción 5E (nota 4)
<u>Ensayo (nota 2)</u>					
<u>Brillo visual</u>					
Un recubrimiento	b-mb	mb	mb	mb	b-mb
Dos recubrimientos	mb	mb- exc	mb- exc	mb- exc	mb
<u>Igualación</u>					
Un recubrimiento	exc	exc	exc	exc	exc
Dos recubrimientos	exc	exc	exc	exc	exc
Brillo a 60° (ME 3)	71	82	79	80	77
Resistencia al marcado con tacones (ME 5)	mb-exc	b-mb	mb	mb-exc	normal
<u>Resistencia al agua (ME 4)</u>					
Una hora	bueno	exc	exc	exc	exc
un día	b-mb	exc	exc	exc	exc
<u>Resistencia a los de- tergentes (ME 6)</u>					
Un día	mb	bueno	bueno	mb	—
Tres días	mb-exc	—	—	—	normal
Siete días	mb-exc	mb	mb- exc	mb- exc	—
Eliminabilidad (ME 7)	mb	exc	exc	exc	normal
Coefficiente estático de fricción (ME 1)	0,5	0,6	0,6	0,6	—
Formación de polvo (ME 2)	ligera	ninguna	ninguna	ninguna	—

Notas a la Tabla V A

1. La operación 6A es ilustrativa del estado de la técnica. Emplea una emulsión polimérica de pulimento de suelos que tiene 1,65% de reticulante de iones de zinc. Este pulimento se prepara mezclando los ingre-
- 5.

dientes según la siguiente fórmula: - - - - -

<u>Función</u>	<u>Material</u>	<u>Carga</u>
Vehículo	Emulsión copolimérica de BA/MMA/MAA - 15% de sólidos	60 partes
Cera	Poly EM-40 - 15% de sólidos (marca, Cosden Oil and Chemical Co.)	15 partes
Resina soluble en álcalis	Resina totalmente acrílica de bajo peso molecular - 15% de sólidos	5 partes
Coalescente	Monometiléter de dietilenglicol	4 partes
Platificante	Ftalato de dibutilo	1,0 partes
Coadyuvante de humectación	Fluorad FC-128 - 1% de sólidos (marca, 3M Co.)	0,4 partes
Coadyuvante de igualación	Fosfato de tributoxiétilo - activo al 100%	1,0 partes
Desespumante	SW-211 - 50% de sólidos (marca, Stauffer Wacker Silicone Co.)	0,01 partes

2. La aplicación de los pulimentos para suelos se describe en el método ASTM D1436-64, método B. (ASTM = American Society for Testing Materials, Filadelfia, Pensilvania). Los métodos de ensayo, identificados como HE entre paréntesis, se indican posteriormente.
 3. La operación 6D se formula con 1,25% de iones de zinc en sólidos poliméricos en emulsión. - - - - -
 4. La fórmula para el pulimento de la operación 6E difiere de la fórmula para las operaciones 6B, C y D
- 5.
- 10.

en la omisión de cera y de desespumante y en la adición de 2 partes de coalescente, monometiléter de dietilenglicol. - - - - -

Métodos de ensayo (ME) de la Tabla V A - Datos entre paréntesis en la tabla. - - - - -

5.

1. Deslizamiento: Método ASTM D2047-72; placas acondicionadas a 25°C y 55% de humedad relativa. - - - -

2. Formación de polvo: Método ASTM D2048-69. - - - - -

10.

3. Brillo a 60°: Método ASTM D1455-64 - loseta de vinilo (Kentile No. R-44, Kentile Floors, Inc.) que substituye a la loseta de OTVA en este ensayo. - - -

4. Resistencia al agua: Método ASTM D1793-66, proceso de ensayo dinámico. - - - - -

15.

5. Resistencia al marcado con tacones de caucho: Método CSMA 9-73 (Chemical Specialties Manufacturers Association, Washington, D.C.), ensayo modificado por rotación durante 15 minutos en cada dirección.

20.

6. La resistencia a los detergentes se ensaya sobre losetas negras de vinilo amianto utilizando 10 ml de detergente Forward acuoso al 5% (marca, S.C. Johnson), trabajando durante 50 ciclos en los ensa

yos de un día, 75 en los de tres días y 100 ciclos en los de siete días. - - - - -

- 5. 7. La eliminabilidad se ensaya durante 75 ciclos utilizando 10 ml de Spic and Span al 3% (marca, Procter & Gamble) y amoníaco acuoso al 1% sobre losetas negras de vinilo amianto. - - - - -

Los ensayos de desgaste se realizan en un corredor que tiene un suelo de losetas de vinilo amianto que se somete a una carga diaria de tráfico de 3.500 a 4.000 pasadas de peatones. Una zona del corredor (con una anchura de 10 pies, por una longitud de 24 pies) se acondiciona y despoja del pulimento residual y se repule con el proceso típico en estos trabajos, como sigue: - - - - -

- 15. Se limpia con una bayeta el polvo del suelo para eliminar la suciedad suelta, con una disolución acuosa al 1:1 de disolución comercial de despojado de pulimento, se aplica Step-Off (S.C. Johnson & Sons, Inc., Racine, Wisconsin 53404) mediante una bayeta de cordones a un caudal de unos 1.000 pies cuadrados/galón; después de un período de empapado de 5 minutos, el suelo se lava con una almohadilla para suelos, para sacar lo negro, de 16 pulgadas (3M Company, St. Paul Minnesota 55101; Scotch Brite Slim Line Floor Pad No. 61-6520-0105-0) con una máquina limpiadora de suelos a 300 rpm (Mercury Floor Machines Inc., Englewood, New Jersey, modelo H-15-c); el suelo limpio de
- 20.
- 25.

- pulimento se enjuaga cuidadosamente dos veces por medio de una bayeta con agua clara y se deja secar. El suelo limpio de pulimento se divide en zonas de 6 pies perpendiculares a la dirección normal del paso del tráfico por el corredor. A
5. cada una de estas zonas se le aplica un recubrimiento del pulimento a ensayar, con una bayeta de cordones, a un caudal de unos 2.000 pies cuadrados/galón; después de dejar durante una hora que el pulimento inicial se seque, se aplica una segunda capa de la misma manera. El aspecto de los
10. pulimentos se valora inicialmente y después de una semana y de dos semanas de tráfico intenso. Los resultados de estas observaciones y de otros ensayos, siguiendo los procesos utilizados para la obtención de los datos de la Tabla V A, se dan en la Tabla V B. - - - - -

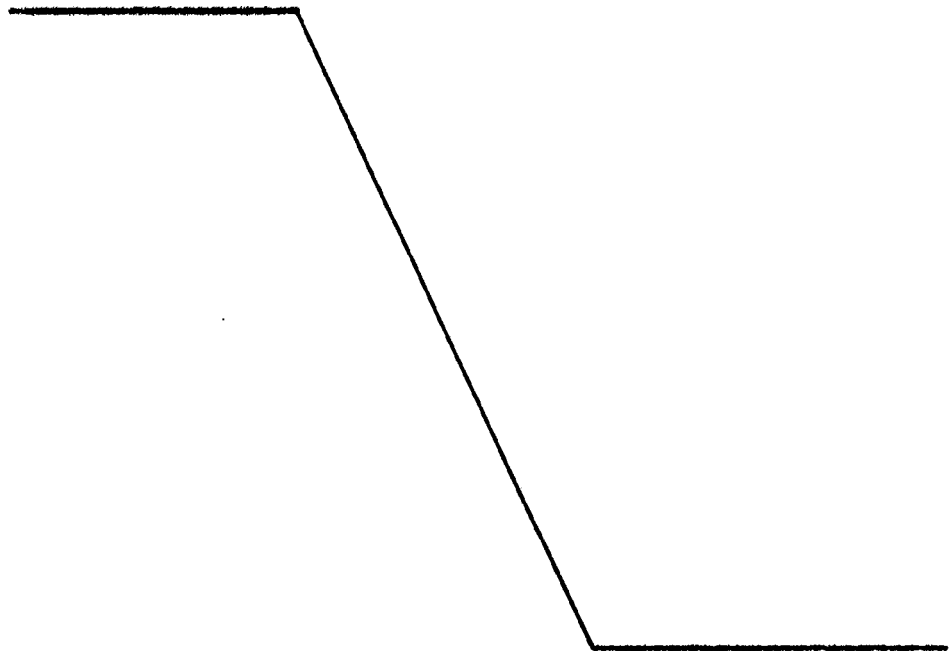


TABLA V B

<u>Operación</u>	<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>
<u>Inicial:</u>				
Brillo (visual)	mb	mb	mb+	mb+
Igualación	exc	exc	exc	exc
Capacidad de nuevo recubri- miento	exc	mb-exc	mb-exc	exc
<u>Tráfico durante una semana:</u>				
Brillo (visual)	b-mb	mb	mb	mb+
Resistencia a la captación de suciedad	exc	exc	exc	exc
Resistencia al marcado con tacónes negros	mb-exc	mb	mb-exc	mb
Resistencia al rayado	mb-exc	mb+	mb-exc	mb
<u>Tráfico durante dos semanas:</u>				
Brillo (visual)	bueno	bueno	bueno+	bueno+
Resistencia a la captación de suciedad	mb	mb	mb	mb-
Resistencia al marcado con tacónes negros	mb	mb-	mb	mb
Resistencia al rayado	b-mb	b-mb	b-mb	b-mb

Las abreviaturas utilizadas en las Tablas V A y V B son:

exc = excelente; mb = muy bueno; b = bueno; + = más; - = me-
nos, excepto cuando se utiliza entre abreviaturas, en donde
significa "a". - - - - -

5. Ejemplo 7 - Laca y pintura

El látex polimérico del Ejemplo 1 se formula como:

sigue: - - - - -

Operación 7A: El látex a 40% de sólidos se ajusta a pH 9, con amoniaco acuoso al 14%. - - - - -

5. Operación 7B: A 100 partes en peso del látex, ajustado a pH 8,5 con amoniaco acuoso al 14%, se los añade una mezcla de 9,7 partes de agua y 15,3 partes de butoxietanol. - - - - -

Operación 7C: Los ingredientes se mezclan como sigue: - - -

	<u>Partes en peso</u>
Agua	4,7
Tamol 165 (acuoso al 22%) (Rohm and Haas Co.)	1,3
Triton CF-10 (100%) (Rohm and Haas Co.)	0,16
Nopco NXZ (Diamond Shamrock)	0,05
Zopaque RGL-9 (pigmento de TiO) (SCM Corp; Glidden-Durkee Division)	18,8
Se muele con un dispersador de alta velocidad (4.000 R.p.m./min) durante 15 min y se deja con agitación cont:	
Látex polimérico	70,4
Agua	1,8
Butoxietanol	2,8
	<hr/>
TOTAL	100,0

Las propiedades clave como laca y pintura se determinan por

medio de los procesos usuales de la industria de las pinturas. Los resultados de las determinaciones, en películas preparadas a partir de las formulaciones por recubrimiento de planchas metálicas, se dan en la Tabla VI. - - - - -

TABLA VI

Propiedad (1)	Operación 7A	Operación 7B	Operación 7C
Tiempo para que quede seco al tacto/libre de pegajosidad (min a 25°C y 40% de H.R.)	19/21		
Dureza NDK, en secado al aire, 1h a 25°C y 40% de H.R.	6,5		aprox. 1
Dureza final NDK	6,5 (cocido 30 min)		6,5
Impresión en caliente (60°C/16h/4 psi) (cocido 250°F/60 min)	ninguna	ninguna	m.l. trazas
Flexibilidad al mandril (1,5 mil/B-1000/1h a 250°F) (mezclas de 1/2, 1/4, 1/8 pulgadas)	0/1/1	//1	//7-8
Impacto pulgadas-libras (D/R) Alodine 1200S*	50/16(2)		
T mezcla	T - T ₁		
Remojado con agua (16h a 100°F)	oxidación moderada, sin vejigas	oxidación moderada, vejigas	oxidación moderada, vejigas
Cabina condensadora Cleveland (16 horas a 40°C)	ligera oxidación, sin vejigas		
Resistencia química y a la corrosión:			
Alcohol (16 horas)	ataque moderado	ataque moderado	ataque moderado

Propiedad ⁽¹⁾	Operación 7A	Operación 7B	Operación 7C
Tinta (30 minutos)	ningún ataque		
Mostaza (30 minutos)	ningún ataque		
Lápiz de labios (30 minutos)	ningún ataque		
Gasolina (30 minutos)	ataque ligero	ataque de <u>li</u> gero a mode- rado	ataque de <u>li</u> gero a mode- rado

¹ Resultados determinados en películas de un espesor de 1,5 milésimas de pulgada cocidas durante 1 hora a 250°F para ensayos con películas a menos que se indiquen otras condiciones. - - - - -

5. ² Las películas secadas al aire tienen valores de 2/1. - - -

Los datos de la Tabla VI A indican que el látex de la operación 7A se seca muy rápidamente para endurecerse del todo formando una película que es a la vez dura y flexi-
ble, sin ayuda de coalescente. El coalescente retrasa el de-
sarrollo de la dureza y tiene un efecto perjudicial en algu-
nas propiedades de resistencia. Se requiere cocción para ma-
ximizar ciertas propiedades. Las propiedades de resistencia
son, en general, buenas aunque los resultados de remojado
con agua y de resistencia al alcohol no son tan buenos como
los otros resultados. - - - - -

La operación 7C demuestra que el látex del Ejemplo 1 puede emplearse para formar películas pigmentadas con rela-

tivamente poco coalescente. Las propiedades físicas de la película formada se corresponden con las de la película no pigmentada. Otros ensayos sobre la película formada a partir de la operación 7C indican: oxidación moderada de una muestra expuesta durante cinco días en una cabina de humedad, signos de fallo después de tres días en una cabina de pulverización de sales y cambio de brillo después de 32 horas a 38°C en una cabina de condensación Cleveland como sigue: - - - - -

5.

10.

Brillo inicial (20°/60°/80°)	54/77/88
Brillo final (20°/60°/80°)	21/60/72

Ejemplo 8 - Emulsión polimérica con plastificación interna basada en acetato de vinilo

15.

Un látex, con valores de Tg de la primera etapa, de la segunda etapa y medio de 25, 100 y 58 grados Celsius respectivamente y valores de Pi de 17,5 y 12,1 para las etapas primera y segunda, respectivamente, se prepara como sigue: - - - - -

A. Equipo

20.

Se provee un matraz de cinco litros y cinco cuellos con un condensador, un agitador eficaz, un termómetro y embudos de adición y con accesorios de calentamiento, refrigeración y barrido con nitrógeno. - - - - -

B. Cargas de materiales

<u>Materia prima</u>	<u>Carga monomérica</u>			<u>Carga del reactor</u>
	<u>1</u>	<u>1A</u>	<u>2</u>	
agua desionizada	166,3g		154g	883,7g
octilfenoxipoli (39)etoxietanol	3,4		5,1	1,7
Abax 183 (33%) (Alcolac Inc)	8,5		12,8	4,3
dodecilsulfonato sódico (23%)	6,8		10,2	3,4
acrilato de etilo	37,8		-	19,1
acetato de vinilo	298,5		-	150,8
estireno	-		517,5	-
anhídrido maleico	4,1		-	-
ácido acrílico	-	7,2	-	-

- Iniciador: Fe^{++} (0,15% de $FeSO_4 \cdot 6H_2O$) 6,4 ml
0,26 g de persulfato amónico (APS) en 8 g de agua.
5. 0,26 g de sulfoxilato sódico formaldehído en 8 g de agua.
- Catalizador: 1,92 g de APS y 0,32 g de hidroperóxido de t-butilo (tHHP) en 110 g de agua.
- Activador: 1,92 g de $NaHSO_3$ en 110 g de agua.
10. Casador: 0,52 g de tHMP en 5 g de agua.
0,39 g de sulfoxilato sódico formaldehído en 5 g de agua.

C. Proceso

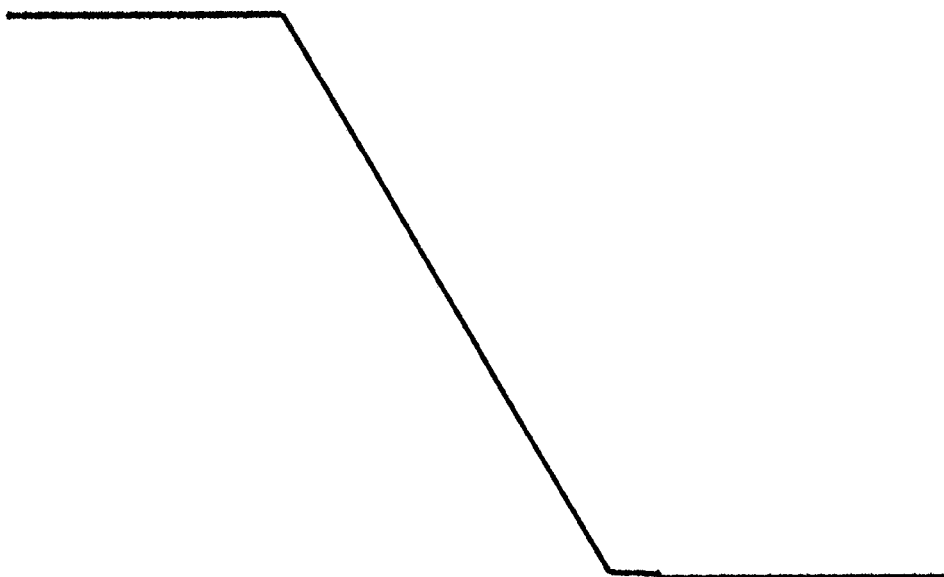
Las cargas monoméricas y las cargas del reactor se

- pesan por separado y cada una se mezcla para formar una emulsión. La mezcla iniciadora se prepara y se carga en el reactor. Se mantiene una eficaz agitación del reactor durante toda la secuencia de reacción. El calor de la reacción
5. lleva la temperatura del reactor desde 22°C a un máximo (aprox., 60°C en aprox., 7 min). A la temperatura máxima empieza la adición de la carga monomérica 1 a un caudal de 13 ml/min y se inician la adición de la disolución de catalizador y la adición de la disolución de activador como corrientes separadas de carga a un caudal de 1 ml/min. La temperatura de reacción se mantiene a unos 60°C durante todo el tiempo. Cuando se ha acabado la mitad de la adición de la carga monomérica 1 (unos 22 min), la carga 1A se mezcla con los monómeros restantes de la carga 1 y prosigue la adición.
10. Después de unos 45 minutos ha acabado esta adición de la carga monomérica (1 + 1A) y el contenido del reactor se mantiene a 62°C durante 15 minutos. Entonces empieza la adición de la carga monomérica 2 a un caudal de 13 ml/min. Esta segunda adición está acabada en aproximadamente una hora y el contenido del reactor se mantiene a 62°C durante 10 minutos, mientras se acaban las cargas de catalizador y de activador. La mezcla de reacción se mantiene a 62°C durante otros 15 minutos y luego se deja enfriar a 55°C. El catalizador se carga entonces rápidamente y la mezcla de reacción se
15. mantiene a 50-60°C durante 15 minutos. El producto se deja enfriar a temperatura ambiente y se envasa. - - - - -
- 20.
- 25.

5. Una muestra del látex producto se neutraliza a un pH de 8,5 con amoníaco y demuestra tener una viscosidad de 40 centipoises (20% de sólidos en el viscosímetro Synchron-Electric Brockfield modelo LV1 husillo 1 a 60 rpm) y una TMP inferior a 15°C. Una película colada de esta muestra tiene una dureza de 17 NDK. - - - - -

Ejemplo 9 - Emulsión de polímero con plastificación interna que tiene una etapa final que contiene ácido

10. Se prepara un látex, con valores de Tg de la primera etapa, de la segunda etapa y medio de 28, 112 y 65 grados Celsius respectivamente y valores Pi de 17,5 y 14,5 para las etapas primera y segunda, respectivamente, utilizando el mismo equipo que en el Ejemplo 8 y un proceso similar, como sigue: - - - - -



Cargas de materiales:

<u>Materia prima</u>	<u>Carga monomérica</u>			<u>Carga del reactor</u>
	<u>1</u>	<u>1A</u>	<u>2</u>	
agua desionizada	154,0g	64 g	154,0 g	832 g
octilfenoxipoli(39) etoxietanol	5,1		5,1	-
Abex 26S (33%) (M. Alcolac Inc)	12,8		12,8	-
dodecilsulfonato sódico (23%)	10,3		10,3	-
acrilato de etilo	56,9		-	-
acetato de vinilo	449,3		-	-
estireno	-		440,0	-
ácido metacrílico		7,2	77,6	-
anhídrido maleico	-	4,1	-	-

Iniciador: Fe^{++} (0,15% de $FeSO_4 \cdot 6H_2O$) 6,4 ml 0,26 g de persulfato amónico (APS) en 8 g de agua.
0,26 g de sulfoxilato sódico formaldehído en 8 g de agua.

5. Catalizador: 1,92 g de APS y 0,32 g de hidroperoxido de t-butilo (tBHP) en 110 g de agua.
Activador: 1,92 g de $NaHSO_3$ en 110 g de agua.
Cazador: 0,52 g de tBHP en 5 g de agua.
10. 0,39 g de sulfoxilato sódico formaldehído en 5 g de agua.

Proceso

1. Carguese el reactor y ajústese la temperatura a 20-22°C; bárrase con N_2 .

2. Prepárese la carga 1 y añádanse 231 g al reactor. - -
3. Añádase anhídrido maleico en agua y ácido metacrílico (carga 1A) al resto de la carga monomérica 1 y emulsiónese. - - - - -
5. 4. Añádase iniciador; deténgase el barrido con N_2 . - - -
9. Al cabo de varios minutos de la adición del iniciador tiene lugar una reacción exotérmica, llegando la temperatura hasta 55-60°C. - - - - -
10. 6. En este punto de la temperatura, iníciase la adición de la carga monomérica 1 y de la mitad del catalizador y del activador. Déjese que la temperatura ascienda a 62°C y manténgase a 62°C durante toda la adición. - -
15. 7. La adición de la carga 1 tiene lugar en 40-45 minutos; cuando se hayan añadido la carga 1 y la mitad del catalizador y activador, manténgase el sistema a 62°C durante 20 minutos. - - - - -
8. Después de 20 minutos, iníciase la adición de la carga 2 y del catalizador y activador. - - - - -
20. 9. La adición de la carga 2 tiene lugar en unos 55 minutos; la adición del catalizador y activador tiene lugar en otros 10 minutos. - - - - -

10. Manténgase durante 30 minutos a 62°C. - - - - -
11. Después del período de mantenimiento, enfríese a 55° y luego añádase caizador y manténgase durante 10 minutos antes de enfriar a temperatura ambiente. - - - - -
9. 12. A temperatura ambiente, ajústese el pH a 4,5-5,0 con disolución acuosa de NH_4HCO_3 al 10%. - - - - -

Una muestra del látex producto tiene una viscosidad de 19 centipoises (al 20% de sólidos, viscosímetro Brookfield Synchro-Lectric Modelo LV1, husillo 1 a 60 rpm) y una TMP de 37°C. Una película colada a partir de esta muestra tiene una dureza de 14 NDK; cuando se mezcla con 1% de Zn^{++} [como $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$] en sólidos poliméricos como lo indica la patente US 3.328.325, la dureza de la película es de 15,5 NDK. - - - - -

15. Ejemplo 10 - Efecto de la cantidad de monómero hidrófilo

20. Siguiendo el proceso del Ejemplo 9, se preparan un grupo de emulsiones poliméricas que tienen las composiciones y propiedades dadas en la Tabla VII. A partir de estas emulsiones se preparan pulimentos para suelos mezclando los ingredientes según la siguiente fórmula: - - - - -

<u>Función</u>	<u>Material</u>	<u>Carga</u>
Vehículo	Emulsión polimérica - 15% de sólidos	90,0 partes
Cera	AC 392 - 15% de sólidos (marca, Allied Chem. Corp.)	10,0 partes
Coadyuvante de humectación	Fluorad FC128 - 1% de sólidos (marca, 3M Co.)	0,5 partes
Coadyuvante de igualación	Fosfato de tributoxi etilo - ag tivo al 10%	0,5 partes
Coalescente	Octilcarbitol	4,0
Base	Amoníaco - acuoso al 10%	a pH 7,5

Cada pulimento para suelos se aplica y se ensaya por medio del proceso descrito en el Ejemplo 6. Los resultados se dan en la Tabla VII en la que se observan las superiores propiedades de los pulimentos de 10D y de 10E. - - - - -

5. El AC-392 se prepara a 35% de sólidos como sigue y se diluye a 15% de sólidos con agua. - - - - -

	<u>Formulación</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliotileno A-C 392	40
	Octilfenoxipoli(9)etoxietanol	10
10.	KOH (escama al 90%)	1,2
	Metabisulfito sódico	0,4
	Agua (1) a 50% de sólidos	50
	Agua (2) a 35% de sólidos	43

- Cárguense los cinco primeros ingredientes para producir el concentrado al 50% en un reactor resistente a la presión y agitado. Empíscose la agitación y caliéntese a 95°C (203°F) con el escape abierto. Círrrese el escape y prosígase el calentamiento a 150°C (302°F) durante 1/2 hora. Añádase agua (43 partes) a 95°C (203°F) al reactor mientras la temperatura se halla a 150°C (302°F) y luego enfríese a temperatura ambiente con agitación lo más rápidamente posible. Añádense 500 ppm de conservante a base de formaldehído. - - - - -
- 5.

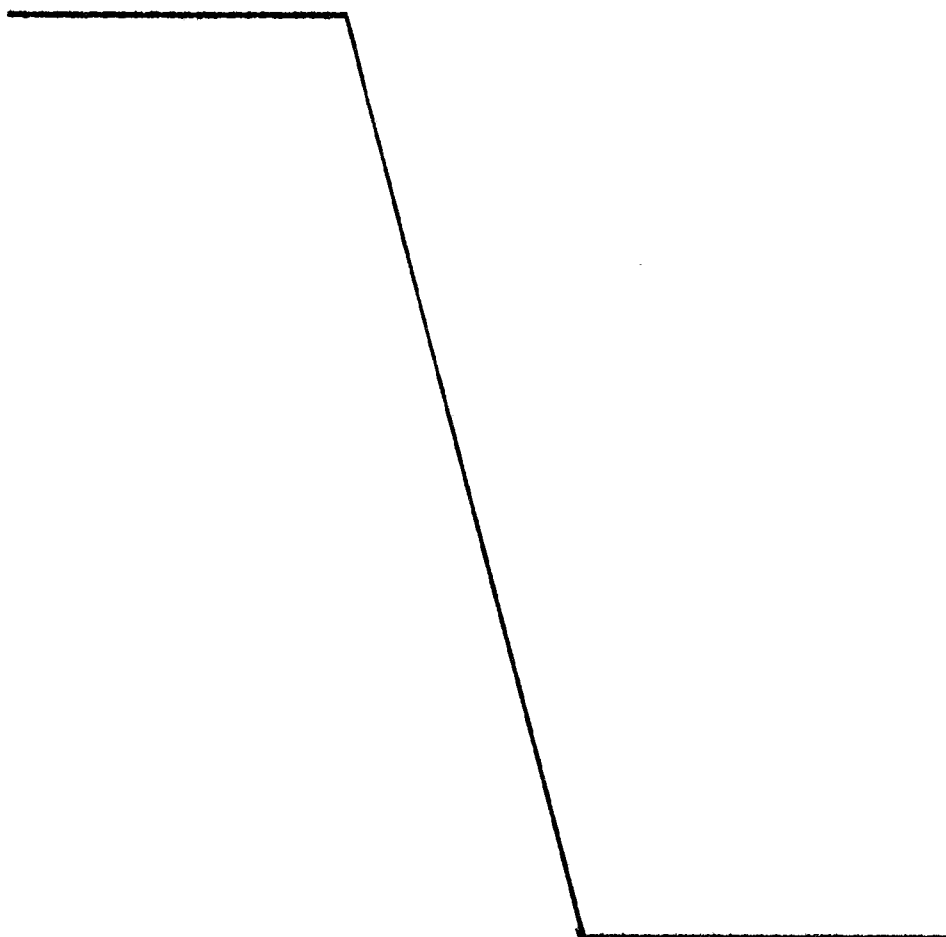


TABLA VII

<u>Operación</u>	<u>10A</u>	<u>10B</u>	<u>10C</u>	<u>10D</u>	<u>10E</u>
<u>Emulsión polimérica</u>					
Composición	VAC/VOH//ST	VAC/VOH/MAA//ST	VAC/VOH/MAA//ST	EA/VAC/VOH/MAA//ST	EA/VAC/VOH/MAA//ST
Relación en peso	49,5/0,5//50	46,75/2,0/1,25//50	45,5/2,5/2,0//50	5/39,1/3,4/2,5//50	10/32,2/2,8/5//50
TG (1), %	30	33	34	31	30
TG (2), %	100	100	100	100	100
TG - Media, %	57	59	60	57	56
TEP, %	inferior a 15	inferior a 15	inferior a 15	inferior a 15	inferior a 15
PI (1)	16,2	16,5	16,7	17,4	17,9
PI (2)	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1
PI(1) - PI(2)	4,1	4,4	4,6	5,3	5,8

Propiedades del pulimento

Viscosidad (cps)/ pH	2,0/8,2	3,6/8,0	4,5/8,3	3,5/7,2	3,7/7,0
Brillo visual	escaso	escaso	normal	bueno	bueno
Igualación	normal	muy buena	muy buena	excelente	excelente
Turbidez visual	severa	severa	moderada-severa	ligera-moderada	ligera

Ejemplo 11 - Efecto de las variaciones de ácido

5. Siguiendo el proceso del Ejemplo 9, se prepara el grupo de emulsiones poliméricas dado en la Tabla VIII. Se preparan pulimentos para suelos a partir de estas emulsiones y se ensayan como se describe en el Ejemplo 10. Los resultados de estos ensayos se hallan en la Tabla VIII en que se observa que el Ejemplo 11A no tiene pronunciadas debilidades y que los copolímeros que utilizan anhídrido maleico no son turbidos. - - - - -

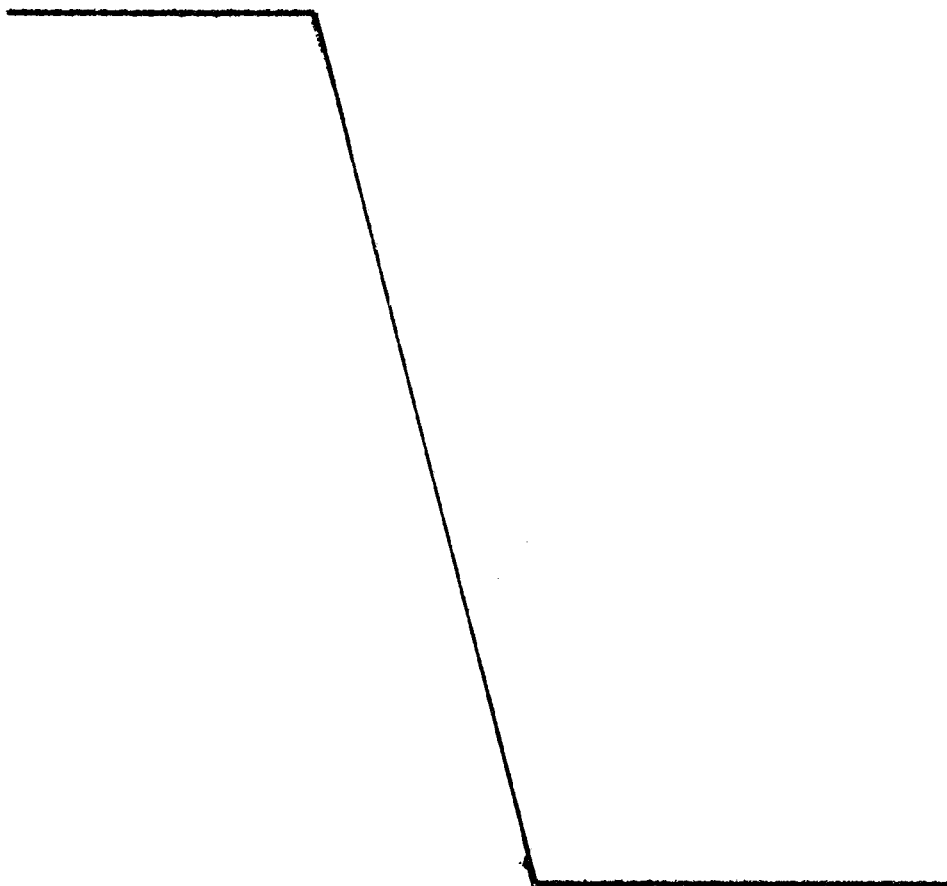


TABLA VIII

<u>Operación</u>	<u>11A</u>	<u>11B</u>	<u>11C</u>	<u>11D</u>
<u>Emulsión polimérica</u>				
Composición	--- expresadas todas como EA/VAC/VCH/MAA/MAA/ST ---			
Relación en peso	5,5/37,8/5,6/0,4/0,7//50	5,5/40,3/3,5/0,0,7//50	5,5/39,7/4,4/0,4/0//50	5,5/42,7/1,8/0/0//50
Tg(1), °C	27,7	26,4	26,2	25
Tg(2), °C	100	100	100	100
Tg - media, °C	60	59,2	59,1	58,3
THP, °C	23	24	24	—
PI (1)	17,5	17,0	17,1	16,5
PI (2)	12,1	12,1	12,1	12,1
PI (1) - PI (2)	5,5	4,9	5,0	4,4
Viscosidad* (cps)	24	18	20	20
<u>Propiedades del pulimento</u>				
Viscosidad (cps)/pH	3,0/7,5	2,8/7,2	3,4/7,5	3,0/7,2
Turbidez visual	ninguna	ligera (1)	ninguna	1-mod
Igualación	muy buena (mb)	mb-excelente	mb	buena
Brillo visual	bueno	bueno-mb	bueno	normal
Resistencia a los detergentes	normal-buena	mb-excelente	mb-excelente	excelente
Eliminabilidad	normal	escasa	escasa	escasa

Al 40% de sólidos y a un PI de 5.

Ejemplo 12 - Variaciones de la relación primera etapa/última etapa

Se preparan emulsiones poliméricas por medio del procedimiento del Ejemplo 9, que tienen una gama de relaciones en peso de primera etapa a última etapa como se indica en la Tabla IX. La composición de la primera etapa de cada una es EA/VAc/VCH/MAN/MAA = 11/75,6/11,2/0,8/1,4 y tiene una Tg(1) de 27,7°C y un Pi(1) de 17,5. La última etapa de cada una es poliestireno que tiene una Tg(2) de 100°C y un Pi(2) de 12,1. Así, el valor Pi(1) - Pi(2) de cada polímero en látex es 5,4. Se preparan pulimentos para suelos a partir de estas emulsiones y se ensayan como se ha descrito en los Ejemplos 6 y 10; los resultados de los ensayos se indican en la Tabla IX. - - - - -

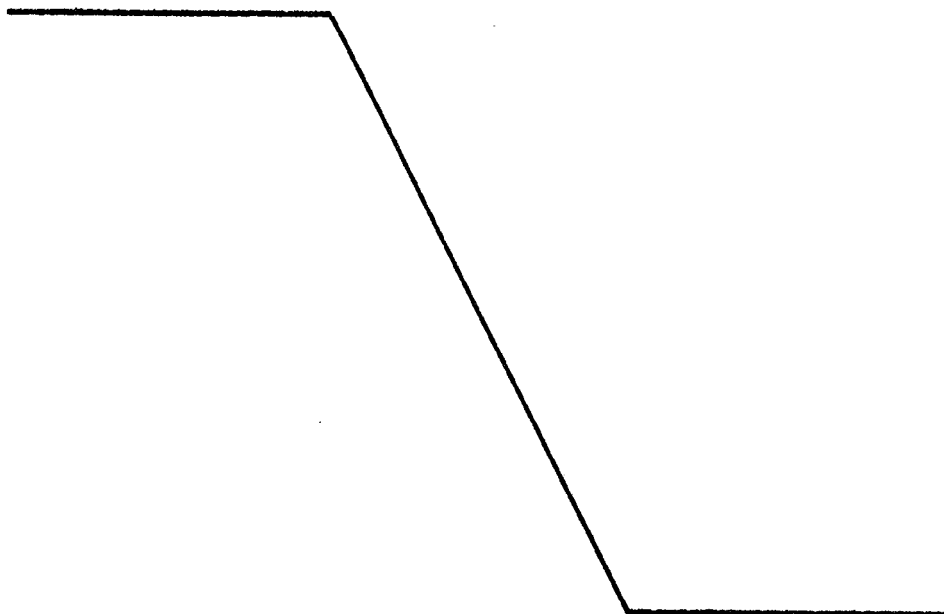


TABLA IX

<u>Operación</u>	<u>12A</u>	<u>12B</u>	<u>12C</u>	<u>12D</u>	<u>12E</u>
Emulsión polimérica					
Etapa primera/última (en peso)	70//30	60//40	50//50	40//60	30//70
TMP, °C	19	21	23	24	80
Viscosidad ^m (cps)	22	21	24	20	17
Tg - media °C	46,3	53,0	60,0	67,3	75,0
Propiedades del pulimento					
Turbidez visual	ninguna	ninguna	ninguna	ligera	moderada
Brillo visual	bueno	bueno+	bueno	bueno	normal-b
Igualación	mb	mb+	mb	mb	mb
Resistencia a los detergentes	normal	normal	normal	bueno	mb
Eliminabilidad	normal	normal	normal	escasa	escasa
Resistencia al <u>mar</u> cado con tacones	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
Resistencia total al desgaste	bueno	bueno	bueno+	bueno	bueno

* A 40% de sólidos y a un pH de 5.

Ejemplo 11 - Cantidades de anhídrido maleico/ácido metacrílico

Se preparan emulsiones poliméricas, por medio del proceso del Ejemplo 9, con una gama de cantidades de anhídrido maleico y de ácido metacrílico en la primera etapa co

5.

mo se indica en la Tabla X. Cada última etapa es de poliestireno y representa 50% en peso del polímero. El polímero de la operación 13A es igual que el de la operación 11A.

Siendo las diferencias de composición relativamente pequeñas,

5. los valores de Tg y los valores de Pi para los otros tres polímeros son poco diferentes de los de la operación 13A. Los pulimentos preparados a partir de estas emulsiones se ensayan como en los Ejemplos 6 y 10, para dar los resultados de comportamiento registrados en la Tabla X. Se logra

10. una amplia gama de eliminabilidad y de resistencia a los detergentes; es notable, teniendo en cuenta el contenido de acetato de vinilo del polímero. - - - - -

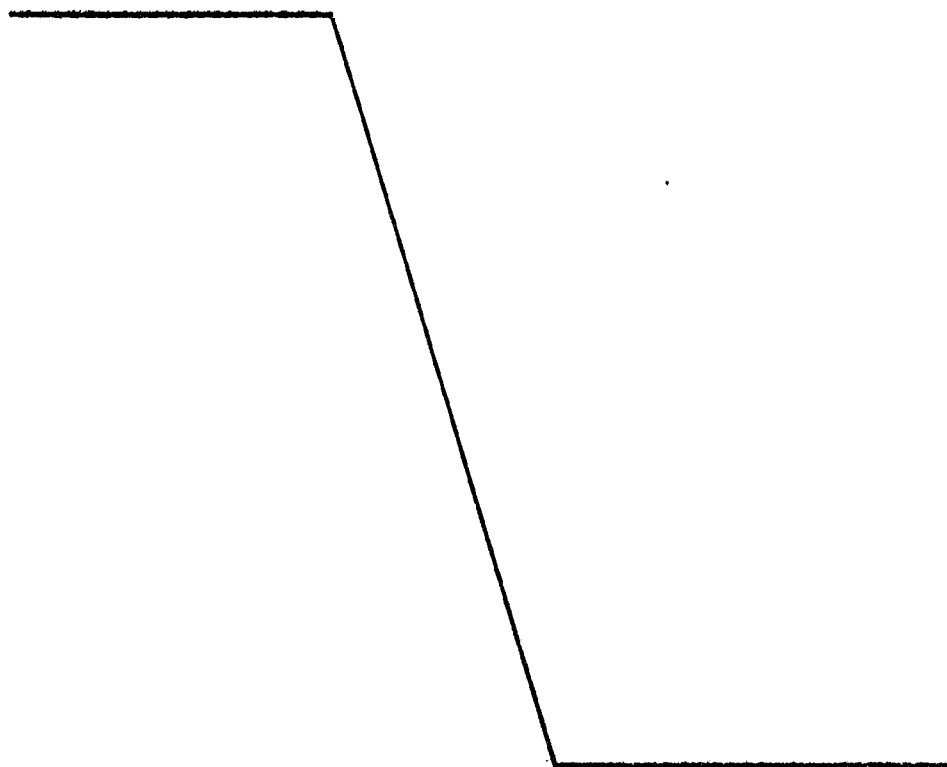


TABLA X

<u>Operación</u>	<u>11A</u>	<u>11B</u>	<u>13C</u>	<u>13D</u>
Emulsión polimérica				
Composición	- - - - la primera etapa es IA/VAc/VOE/MAA/MAA - - - -			
Relación en peso	5,5/37,8/5,6/0,4/0,7	5,5/37,2/6,0/0,4/0,3	5,3/37,0/6,2/0,2/0,7	5,5/36,9/6,5/0,8/0,7
TEMP, °C	23	23	26	24
Viscosidad ^m (cps)	24	22	18	40
Propiedades del pulimento				
Turbidez visual	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Brillo visual	bueno	bueno	bueno	normal-bueno
Igualeción	muy buena/mb	mb	mb	buena-mb
Resistencia a los detergentes	normal-buena	muy buena-excelente	normal-buena	escasa
Eliminabilidad	normal	escasa	normal-buena	excelente

* A 40% de sólidos y a un pH de 5.

Ejemplo 14 - Acido en la última etapa

- El pulimento de la operación 14A se prepara a partir del mismo látex polimérico que el de la operación 11A. Se halla que una película de este polímero tiene un número de dureza Knoop de 10. El pulimento de la operación 14B se prepara a partir del látex polimérico del Ejemplo 9 y se reticula con 1% de Zn^{++} , respecto a los sólidos poliméricos, añadido como $Zn(NH_3)_4(HCO_3)_2$. El pulimento de la operación 14C se prepara a partir de una muestra del látex polimérico de la operación 6A, Tabla V A, nota 1; una película de este polímero tiene un NDK de 13. Estos pulimentos se ensayan como en los Ejemplos 6 y 10; los resultados se hallan en la Tabla XI. Obsérvese el balance de eliminabilidad y de resistencia a los detergentes obtenido, al tiempo que se mantiene un alto grado de buen comportamiento en las otras propiedades. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

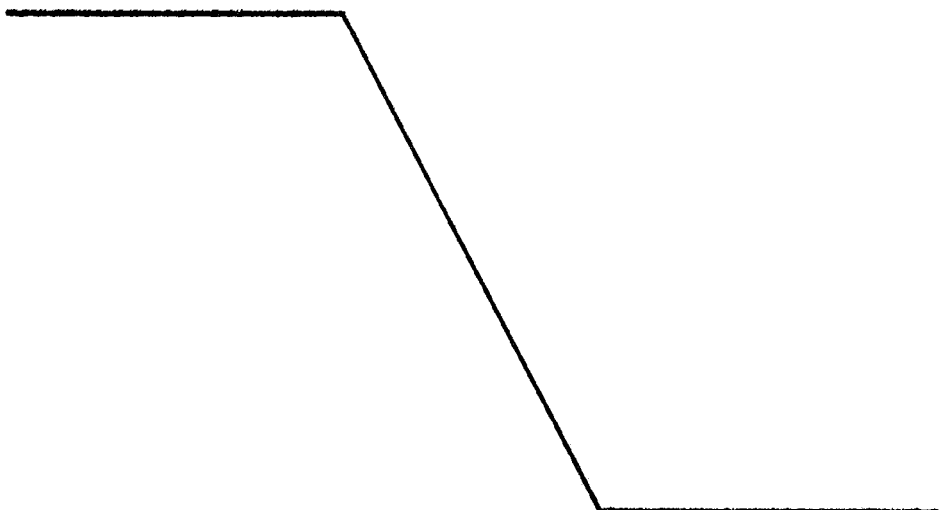


TABLA XI

<u>Operación</u>	<u>14A</u>	<u>14B</u>	<u>14C</u>
Propiedades del pulimento			
Igualación	mb-exc	mb	mb-exc
Brillo visual [®]			
un recubrimiento	b-mb/b	b-mb/b-mb	mb/b-mb
dos recubrimientos	mb-exc/mb+	exc/mb-exc	mb-exc/ exc
Turbidez visual	ninguna	ninguna	ninguna
Resistencia a los deter- gentes	normal	mb	mb-exc
Eliminabilidad	buena	mb-exc	exc

[®] Registrado como resultados en loseta de vinilo/sobre loseta de OTVA véase el método de ensayo 3 de la Tabla V A, Ejemplo 6.

5. En lo que precede se han mantenido algunas medidas en unidades anglosajonas para mayor fidelidad con el original. La equivalencia es la siguiente: 1 milésima de pulgada = 0,025 mm; 1 pie = 0,3 mm; 1 pie cuadrado/galón = 0,0245 m²/l; 1 pulgada = 25,4 mm; 1 psi = 0,07 kg/cm²; °F = (°C - 32) 0,555; 1 pulgada-libra = 0,113 julios. - - - - -

10. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para preparar látex de partículas de polímeros de adición con plastificación interna, que comprenden (A) polímero de una etapa inicial y (B) polímero de una etapa posterior, caracterizado porque comprende formar polímero (B) por polimerización en presencia de una emulsión de partículas poliméricas que comprenden polímero (A), eligiéndose la cantidad de monómeros de modo que los polímeros (A) y (B) constituyan cada uno por lo menos 10% en peso del polímero en las partículas, porque el polímero (A) contiene por lo menos 10% en peso de unidades monoméricas hidrófilas de las que por lo menos el 10% en peso son no iónicas, y el monómero para el polímero (B) se elige de modo que el polímero (B) sea menos hidrófilo que el polímero (A) y porque el polímero (A) y el monómero para el polímero (B) se eligen de modo que (i) el polímero (B) sea de mayor Tg que el polímero (A) y, de las unidades hidrófilas del polímero (A), por lo menos el 0,5% sean iónicas y el parámetro de interpenetración del polímero (A) sea mayor que el del polímero (B) en al menos ocho unidades; comprendiendo el polímero (A) unidades de monómero monoetilénicamente insaturado; o de modo que (ii) las partículas poliméricas tengan una Tg superior a 15°C y el látex tenga una viscosidad inferior a 5000 centipoises, cuando se mide al 20% en peso de sólidos en la gama de pH de 4 a 10, y tengan una temperatura mínima de película inferior en más de 5°C a la
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Tg calculada de las partículas poliméricas. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara un látex de polímeros en que los polímeros (A) y (B) constituyen cada uno por lo menos 20% en peso de los polímeros del látex. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se prepara un látex de polímeros que no contiene otras etapas que los polímeros (A) y (B). - - - - -

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara un látex de polímeros en que la Tg calculada de las partículas poliméricas es superior a 20°C. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara un látex que tiene una viscosidad inferior a 500 centipoises y porque las partículas poliméricas tienen una Tg superior a 30°C y el polímero en látex es tal que una película formada del mismo tiene un número de dureza Knoop de por lo menos 5. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara un látex de polímero en que del 0,5 al 90% en peso de sus unidades hidrófilas son ácidas o básicas y tiene una viscosidad

inferior a 150 centipoises. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara un látex en que la viscosidad es inferior a 40 centipoises y porque el polímero del látex es tal que una película formada a partir del mismo tiene un número de dureza Knoop de por lo menos 8 y el polímero (A) contiene unidades iónicas que comprenden unidades que contienen grupos carboxilo. - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se prepara un látex, en que la viscosidad es inferior a 10 centipoises, de polímero en que del 50 al 90% de las unidades monoméricas hidrófilas son unidades monoméricas de hidroxialquiléster de ácido insaturado alfa, beta. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se prepara un látex de polímero en que las unidades monoméricas comprenden unidades monoméricas de monómero acrilato, metacrilato, éster de vinilo y/o vinil-aromático. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se prepara un látex de polímero en que el polímero (A) comprende del 10% al 70% en peso de unidades monoméricas hidrófilas y el polímero (B) tiene una Tg calculada por lo menos superior a la Tg calculada del polímero

(A); siendo la cantidad de monómero tal que los polímeros (A) y (B) comprenden cada uno por lo menos 30% en peso del polímero del látex y la viscosidad del látex es inferior a 150 centipoises. - - - - -

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, ca
racterizado porque se prepara un látex de polímero cuya tem
peratura mínima de película es como máximo de 18°C y porque
una película formada a partir del polímero de látex tiene
un número de dureza Knoop de por lo menos 5, la Tg calcula-
10. da del polímero (A) es como máximo de 40°C y el polímero
(B) es más duro que el polímero (A). - - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, ca
racterizado porque se prepara un látex, que tiene una visco
sidad inferior a 40 centipoises, de polímero que forma una
15. película que tiene un número de dureza Knoop de por lo me-
nos 8 y porque la Tg del polímero (A) es como máximo de 5°C
y la Tg del polímero (B) es de por lo menos 75°C. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca
racterizado porque se prepara un látex, que tiene una vis-
cosidad inferior a 10 centipoises, de polímero en que los
20. polímeros (A) y (B) constituyen cada uno por lo menos 40%
en peso, la Tg del polímero (A) es como máximo de -10°C y la
Tg del polímero (B) es de por lo menos 100°C. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, ca

racterizado porque se prepara un látex de polímero en que, de las unidades monoméricas hidrófilas, por lo menos el 0,5% en peso son unidades monoméricas de ácido carboxílico.

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, ca-
racterizado porque se prepara un látex de polímero que com-
prende unidades de uno o más de los siguientes monómeros:
ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, ésteres de vi-
nilo y monómeros vinilaromáticos. - - - - -

10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, ca-
racterizado porque se prepara un látex de polímero en que
las unidades del polímero (A) comprenden, en peso, de 65 a
85% de unidades de acrilato de alquilo (C_1-C_4), metacrilato
de alquilo (C_1-C_4) y/o estireno; de 5 a 10% de unidades de
ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico; y de
15. 10 a 25% de unidades de hidroximetacrilato de alquilo
(C_1-C_4) y/o hidroxiacrilato de alquilo (C_1-C_4); y las unida-
des de polímero (B) comprenden unidades de metacrilato de
metilo y/o de estireno. - - - - -

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 15, ca-
racterizado porque se prepara un látex de polímero en que
las unidades del polímero (A) comprenden, en peso, de 50 a
85% de unidades de acetato de vinilo; de 1 a 10% de unida-
des de ácido acrílico, metacrílico, itacónico y/o maleico y
de 8 a 25% de unidades de alcohol vinílico; y las unidades
25. del polímero (B) comprenden de 100 a 70% de unidades de me-

tacrilato de metilo y/o estireno y de 0 a 30% de unidades ácidas, en peso. - - - - -

- 5. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca
racterizado porque se prepara un látex de polímero en que
las unidades del polímero (A) contienen, en peso, de 1 a 4%
de unidades ácidas, de las que del 0,2 al 2%, en peso del
polímero (A) son unidades de ácido maleico, del 0 al 20%
unidades de acrilato de alquilo (C₁-C₄), del 65 al 80% ace-
tato de vinilo y del 10 al 20% de alcohol vínfilico; y las
- 10. unidades del polímero (B) comprenden de 10 a 20% de unida-
des ácidas, en peso. - - - - -

- 15. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 9, caracterizado porque se prepara un látex
de polímero en que los polímeros (A) y (B) constituyen cada
uno por lo menos 30% en peso. - - - - -

- 20. 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara un
látex de polímero en que el parámetro de interpenetración
del polímero (A) es mayor que el del polímero (B) en de 1 a
6 unidades. - - - - -

21.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LATEX DE PARTI-
CULAS DE POLIMEROS DE ADICION CON PLASTIFICACION INTERNA".-

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de ochenta y tres hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 17 MAR. 1978

P.A. M. CURELL SUÑOL

