

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19	ES	11 21	486743	10	AI
		22	FECHA DE PRESENTACION		
		11 DIC. 1979			

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
31	NUMERO	22 Enero 1979		U.S.A.	
5.070					

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		C08F 18/08		---	

24	TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para preparar látex de copolímero de acetato de vinilo-etileno"	

71	SOLICITANTE (ES)
NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
99 Park Avenue, New York, New York, U.S.A.	

72	INVENTOR (ES)
Manfred Heimberg y Louis Joseph Rekers	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
M. Curell Suñol	

A-2540  
EX-US

UNE A-4 MOD. 3108

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 99 Park Avenue, New York, New York, U.S.A., por "Procedimiento para preparar látex de copolímero de acetato de vinilo-etileno", con prioridad de la solicitud norteamericana 5.070 de fecha 22 Enero 1979.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los látex de copolímero de acetato de vinilo-etileno (AVE) han hallado considerable aplicación como bases para pinturas y otros recubrimientos superficiales, como adhesivos, como agentes de tratamiento de textiles y en aplicaciones similares. Con los años se ha desarrollado un gran campo tecnológico tanto con respecto a los procedimientos para preparar estos látex, comercialmente importantes, como con respecto a sus usos finales.

De manera general, un látex de copolímero de AVE se prepara introduciendo primero, en un reactor, una fase acuosa que contiene agua, surfactante, tampón, catalizador o un sistema catalítico del tipo de radicales libres y, usualmente, un coloide protector tal como alcohol polivinílico (APV). En algunos procesos, se introduce también inicialmente, en el reactor, una carga de monómero de acetato de vinilo y en otros se introduce toda la cantidad de monómero de

acetato de vinilo. El reactor se barre con nitrógeno y se hermetiza y se inicia la agitación. Entonces se bombea etileno en el reactor hasta que se alcanza la presión deseada. El reactor puede represurizarse una o más veces, si la operación se realiza bajo presión variable de etileno, o puede mantenerse automáticamente una presión constante con el empleo de técnicas que son bien conocidas en este campo. Después de que se ha estabilizado la presión del reactor, su contenido se calienta a la temperatura de polimerización, usualmente por medio de hacer circular agua caliente o vapor de agua a través de una camisa que rodea al reactor. Cuando se alcanza la deseada temperatura de polimerización (comúnmente de unos 120 a unos 165°F -de unos 49 a unos 74°C), la temperatura se mantiene a este nivel por medio de controles automatizados. Luego puede añadirse al reactor un cocatalizador tal como bisulfito sódico ( $\text{NaHSO}_3$ ) (si se utiliza un sistema catalítico que emplea un agente reductor para generar radicales libres por medio de una reacción de redox) a lo que sigue todo el eventual monómero de acetato de vinilo restante. El final de la polimerización viene indicado por el cese de la demanda de etileno y por la estabilización de la temperatura de refrigerante de los reaccionantes a unos 608°F por encima de la temperatura del reactor. Acabada la polimerización, el contenido del reactor se enfría y se descarga a través de una válvula reductora de presión hacia un depósito de almacenaje, a presión atmosférica, desde la cual se expulsa el etileno no reaccionado. El látex acabado de

copolímero de AVE se hace pasar a través de un tamiz de la malla deseada para acabar el proceso de fabricación.

De los distintos ensayos usuales para medir las características de propiedades físicas/comportamiento de los látex de copolímero de AVE, los dos más significativos son el ensayo de tiempo de fraguado y el ensayo de humectación de vinilo. El ensayo de tiempo de fraguado es una medida del tiempo relativo de fraguado de adhesivo de un látex de copolímero de AVE sobre un substrato de papel kraft. Este ensayo es muy significativo en aplicaciones de embalaje dado que el régimen de fraguado del adhesivo determina la velocidad de trabajo de la línea de embalaje. Como se observará fácilmente, un tiempo de fraguado menor se traduce directamente en una mejor economía del embalado. El ensayo de humectación de vinilo mide la humectabilidad relativa de una película de vinilo flexible por medio de un adhesivo de látex de copolímero de AVE. Esta propiedad es significativa en relación con la importante aplicación comercial de los adhesivos de látex para la estratificación de varios substratos sobre película flexible de vinilo.

La viscosidad inherente es una propiedad física muy importante de los látex de copolímero de AVE y ha resultado influenciar directamente el comportamiento de los látex en otro ensayo significativo de comportamiento, a saber el ensayo de fluencia. Este ensayo mide la resistencia a la desestratificación de una unión por adhesivo bajo una carga aplicada a alta temperatura. En general, cuanto mayor es la

viscosidad inherente de un látex de copolímero de AVE, mejor es su comportamiento en el ensayo de fluencia.

Hasta ahora se han intentado distintas variaciones de la cantidad y de la naturaleza de los componentes de un medio de copolimerización de AVE y de las variables del proceso de copolimerización a fin de optimizar alguna o algunas de las propiedades del látex resultante. La patente US 3.644.262 describe una copolimerización que, por regulación de la adición de acetato de vinilo a una composición acuosa de emulsificación que contiene un iniciador de radicales libres a un régimen que mantendrá la concentración de acetato de vinilo no polimerizado a un nivel no superior a unos 3,5% en peso de la composición de emulsificación y, opcionalmente, por retraso de la adición de agente superficialmente activo, permite la introducción de substancialmente más etileno en el copolímero para una presión y una temperatura dadas de lo que sería alcanzable si se trabajara de otra forma. Se dice que los látex de copolímero de AVE resultantes, con alto contenido de etileno, están mejor adaptados a sus usos finales que los látex de un contenido de etileno relativamente inferior. Un intento distinto de obtención de mejores látex de copolímero de AVE se describe en la patente US 3.423.352 en la cual se obtienen látex de copolímero de AVE con alto contenido de sólidos, de menor viscosidad y de mejor estabilidad a la congelación-descongelación por medio del control de la adición de monómero, de catalizador y de surfactante. Según dicha patente, se añaden cantidades rela-

tivamente grandes de surfactante, es decir desde unos 3% a unos 10% en peso, y catalizador a un látex de acetato de polivinilo preparado convencionalmente, que tiene un contenido de sólidos de hasta unos 52% y que contiene cantidades relativamente grandes de acetato de vinilo, en momentos determinados, una vez ha tenido lugar la polimerización hasta cierto grado. Se dice que ello origina una notoria reducción de la viscosidad de la emulsión. Frecuentemente, estas y otras técnicas anteriores para preparar látex de copolímero de AVE logran una mejora de una o dos características de comportamiento pero a expensas de una o más otras características vitales de comportamiento. Así, por ejemplo, puede alcanzarse un superior comportamiento en el ensayo de humectación de vinilo pero con una pérdida substancial o incluso total del comportamiento en el ensayo de fluencia.

Se ha descubierto ahora que combinando un nivel relativamente bajo de agente superficialmente activo con una adición en varias partes del agente superficialmente activo y del monómero de acetato de vinilo durante el curso de la reacción de copolimerización del AVE, pueden obtenerse látex de copolímero de AVE que tienen excelente tiempo de fraguado y excelentes características de comportamiento en el ensayo de humectación de vinilo y, al mismo tiempo, unas características perfectamente aceptables de comportamiento en el ensayo de fluencia.

En términos generales, el procedimiento para preparar látex de copolímero de AVE, según esta invención, com-

prende copolimerizar una cantidad principal de monómero de acetato de vinilo y una cantidad secundaria de monómero de etileno contenidas en una emulsión acuosa que contiene un total de no menos de unos 1% y no más de unos 2% de agente superficialmente activo en peso de los comonomeros totales, un catalizador y un coloide protector, estando presentes una porción de dicho agente de actividad superficial y dicho monómero de acetato de vinilo en la emulsión al principio de la reacción de copolimerización y añadiéndose el resto de dicho agente de actividad superficial y de dicho monómero de acetato de vinilo a la emulsión en por lo menos un incremento retrasado durante el progreso de la reacción de copolimerización.

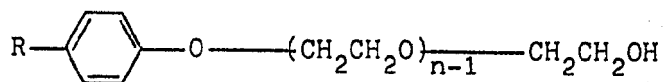
Los látex resultantes, debido a su excelente combinación de propiedades, son particularmente adecuados para el uso en la fabricación de película flexible de vinilo y en operaciones de embalado.

La cantidad de monómero de acetato de vinilo copolimerizado con el monómero de etileno variará desde unos 60% hasta unos 95% en peso de la carga total de comonomeros, estando constituido el resto de dicha carga por etileno y, si se desea, pequeñas cantidades de uno o más comonomeros etilénicamente insaturados que no sobrepasen la cantidad en peso del etileno. Se incluyen entre estos comonomeros adicionales los hidrocarburos alifáticos monoetilénicamente insaturados, tales como propileno e isobutileno, los hidrocarburos alifáticos monoetilénicamente insaturados substituidos, tales co-

mo fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilideno, 1-cloro-1-fluoroetileno, clorotrifluoroetileno y tetrafluoroetileno, los ácidos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido itacónico, así como sus derivados polimerizables, por ejemplo acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo, tales como acrilatos de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo y metacrilato de isobutilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolacrilamidas alquilizadas, tales como N-metoximetilacrilamida y N-butoximetilacrilamida y acroleína, los ésteres vinílicos alifáticos, tales como formiato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo, los éteres vinílicos alifáticos, tales como viniléter de metilo, viniléter de etilo y viniléter de n-butilo, las vinilcetonas, tales como metilvinilcetona, etilvinilcetona e isobutilvinilcetona, los alilésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, por ejemplo acetato de alilo, propionato de alilo y lactato de alilo, y los alquilésteres de ácidos bicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo maleato de dietilo, maleato de dibutilo, maleato de dioctilo, fumarato de dipropilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dioctilo, fumarato de dodecilo, itaconato de dibutilo e itaconato de dioctilo.

Los agentes de actividad superficial previstos por

esta invención incluyen cualesquiera de los conocidos y convencionales agentes surfactantes y emulsionantes, principalmente los materiales no iónicos y aniónicos y sus mezclas, empleados hasta ahora en la copolimerización en emulsión de acetato de vinilo y etileno, prefiriéndose especialmente los surfactantes no iónicos. Entre los agentes de actividad superficial no iónicos que han resultado proporcionar los mejores resultados se incluyen los "Igepals" (G.A.F.), los "Tweens" (Atlas Chemical) y los "Pluronic" (BASF Wyandotte). Los "Igepals" son miembros de una serie homóloga de alquilfenoxipoli(etilenoxi)etanoles que pueden representarse por la fórmula general



en la cual R representa un radical alquilo y n representa el número de moles de óxido de etileno empleado, entre los que se hallan los alquilfenoxipoli(etilenoxi)etanoles que tienen grupos alquilo que contienen de unos 7 a unos 18 átomos de carbono, inclusive, y que tienen de unas 4 a unas 100 unidades etilenoxi, tales como los etilfenoxipoli(etilenoxi)etanoles, nonilfenoxipoli(etilenoxi)etanoles y dodecilfenoxipoli(etilenoxi)etanoles, las sales sódica o amónica de los ésteres de sulfato de estos alquilfenoxipoli(etilenoxi)etanoles, alquilpoli(etilenoxi)etanoles, alquilpoli(propilenoxi)etanoles, cloruro de octilfenoxietoxietildimetilbencilamónio y t-dodeciltioéter de polietilenglicol. Los "Tweens" son derivados de polioxialquileno de ésteres de ácidos grasos

de cadena larga, anhídrido parcial de hexitol (incluyendo los sorbitanos, los sorburos, los manitanos y los manuros), tales como derivados de polioxialquileno de monolaurato de sorbitán, monopalmitato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, triestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán y trioleato de sorbitán. Los "Pluronic" son condensados de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por condensación de óxido de propileno con propilenglicol y similares. Otros surfactantes no iónicos adecuados que pueden emplearse aquí son los derivados de óxido de etileno de alcoholes grasos de cadena larga tales como alcohol octílico, dodecílico, laurílico o cetílico.

Es esencial para obtener la buena combinación de propiedades característica de los látex de copolímero de AVE preparados según esta invención que se utilice por lo menos unos 1% y no más de unos 2% en peso de agente de actividad superficial en peso del total de comonomeros. Por debajo de la cantidad mínima anteriormente indicada de agente de actividad superficial, los látex de copolímero de AVE se comportarán mal en el ensayo de tiempo de fraguado, mientras que por encima de la otra cantidad las viscosidades inherentes tenderán a bajar más de lo que se desea. Se prefiere especialmente de un 1,2% a un 1,5%, en total, de agente de actividad superficial.

Según esta invención, se incorpora en las emulsiones acuosas un coloide protector. Son perfectamente adecuados para el uso en la presente los coloides protectores cono-

cidos y convencionales tales como: los alcoholes polivinílicos parcial y totalmente hidrolizados, los éteres de celulosa, por ejemplo hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa y derivados de almidón etoxilado, las gomas naturales y sintéticas, por ejemplo tragacanto gomoso y goma arábica, el ácido poliacrílico, poli(metilviniléter/anhídrido maleico), preferentemente a un nivel de unos 0,1% a unos 2% en peso de la emulsión. Los alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados son especialmente ventajosos para el uso en esta invención.

Los catalizadores utilizados en la reacción de copolimerización son cualesquiera de los conocidos y convencionales catalizadores de polimerización por radicales libres utilizados hasta ahora para la preparación de látex de copolímero de AVE e incluyen peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, perclorato sódico y perborato sódico, persulfatos inorgánicos tales como persulfato sódico, persulfato potásico y persulfato amónico, y agentes reductores tales como bisulfito sódico. El catalizador (incluyendo el agente reductor cocatalizador, si es que se emplea) se utiliza de manera general a un nivel de unos 0,1% a unos 1% en peso del total de comonomeros.

Puede añadirse al sistema acuoso, para mantener el pH al nivel deseado, un agente tampón alcalino tal como bicarbonato sódico, bicarbonato amónico, acetato sódico y similares. La cantidad de tampón es, en general, de unos 0,01 a 0,5% en peso, en base a los monómeros.

A fin de mantener una viscosidad inherente mínima del látex de unos 1,90, cuando se emplea una cantidad de agente de actividad superficial dentro de la gama requerida por esta invención, por ejemplo de unos 1-2% en peso de como-  
5 números, se ha hallado necesario añadir el surfactante y el acetato de vinilo en por lo menos dos partes, una de las cuales se halla presente en el medio de emulsión al principio de la polimerización y la otra de las cuales se añade a medida que progresa la copolimerización, como se describe más  
10 completamente a continuación. Así, pueden añadirse al reactor, antes del principio de la copolimerización, de unos 25% a unos 90% y, preferentemente, de unos 40% a unos 60% en peso, del total de agente de actividad superficial y de unos  
15 5 a unos 90% y, preferentemente, de unos 10% a unos 20% en peso del total de monómero de acetato de vinilo, añadiéndose el resto de surfactante y el resto de monómero de acetato de vinilo al reactor durante la fase posterior de copolimerización.

La temperatura y la presión de la reacción de polimerización pueden elegirse aquí a niveles que se han empleado anteriormente en la copolimerización en emulsión de AVF. Según ello, pueden emplearse con buenos resultados temperaturas de unos 70°F a unos 160°F (de unos 21°C a unos 71°C) y presiones de 100 a 1.000 p.s.i. (de unos 7 a unos 70  
20 kg/cm<sup>2</sup>). Desde luego, los entendidos en la técnica comprenderán que en el extremo inferior de la gama de temperaturas puede ser necesario emplear un agente reductor para generar  
25

los radicales libres requeridos para iniciar la copolimerización.

En los ejemplos que siguen, se emplean los siguientes procesos de ensayo:

5                   A. Viscosidad inherente

Se dispersa 0,250 g de sólido de látex en 50-75 ml de disolución acuosa al 80% en peso de ácido acético disolvente y la dispersión se calienta bajo agitación a 50-60°C hasta que el látex está totalmente disuelto. La viscosidad de la disolución acuosa de ácido acético disolvente se mide en viscosímetro normal de tamaño 100, de manera conocida, para establecer una línea de base de viscosidad. Una cantidad de 25 ml de la disolución filtrada de látex se coloca en un vaso pesado de 50 ml y el vaso se calienta para evaporar el disolvente. Después de pesar el vaso, se determina la concentración real de látex en gramos/100 cc. Se determinan, para la disolución de látex, tres lecturas consecutivas de viscosidad utilizando el viscosímetro limpiado de tamaño 100. La viscosidad inherente se calcula como sigue:

20                   Viscosidad relativa =  $\frac{\text{Tiempo de disolución}}{\text{Tiempo de disolvente}}$

Viscosidad inherente =  $\frac{\text{Viscosidad relativa LN}}{\text{Concentración}}$

B. Ensayo de tiempo de fraguado

25                   Una hoja de papel kraft 40, de 10 pulgadas x 15 pulgadas (unos 254 x 381 mm), se fija sobre una superficie lisa, limpia y plana. Se depositan aproximadamente 5 g de un látex comercial normal y la misma cantidad de un látex que

debe compararse con el látex normal, aproximadamente a 3 pulgadas (unos 76 mm) del extremo superior del papel kraft, manteniéndose una distancia suficiente entre las muestras para que no se entremezclen. Se cuela entonces sobre el papel kraft una película de cara y cara utilizando una varilla de estiraje. Después de 10 segundos, se coloca sobre las películas coladas una hoja idéntica de papel kraft. Para garantizar un contacto uniforme, se hace correr un rodillo, dos o tres veces, sobre las hojas de papel. Después de 15 segundos, las hojas se asen por las dos esquinas superiores y se separan lenta y uniformemente, durante lo cual se observa el grado de diferencia de desgarrado del papel. Si, en comparación con el látex normal, el látex que se compara arranca fibras de papel antes que el látex normal, es superior al último, si las arranca al mismo tiempo es igual al mismo y si las arranca después del normal es inferior al mismo.

#### C. Ensayo de fluencia

Una hoja de papel kraft 40, de 10 pulgadas x 15 pulgadas (unos 254 x 381 mm), se fija sobre una superficie lisa, limpia y plana. Se cuela sobre el papel una película de un espesor de 0,003 pulgada (unos 0,076 mm) y de una anchura de 7,5 pulgadas (unos 190 mm), dejando un borde de 1,5 a 2,5 pulgadas (de unos 38 a unos 64 mm) en un lado. Inmediatamente después, la hoja recubierta se recubre con una segunda hoja idéntica de papel kraft y se garantiza un contacto uniforme por paso de un rodillo, dos o tres veces, sobre la hoja emparedada. Después de un período de acondicionamiento de

24 horas, se cortan del papel tres bandas transversales. Se separan cuidadosamente las tres lengüetas libres y se marca la línea de adhesivo. Una de las lengüetas se fija a la parte superior de una estufa (a una temperatura constante de 5 100-200°F o unos 38-93°C) y la segunda lengüeta se fija a una pesa de 200 g de modo tal que se mantenga un esfuerzo sobre la junta de adhesivo. La muestra de adhesivo se mantiene en la estufa durante 24 horas, después de lo cual se mide la cantidad de fluencia.

10 D. Ensayo de humectación de vinilo

Una película de látex sometida a medida se cuele sobre una hoja de PVC de 15 pulgadas x 10 pulgadas (unos 381 x 250 mm) utilizando una varilla de estiraje de 0,03 pulgada (unos 0,076 mm). La película se observa en cuanto a formación de "cráteres" y a arrugamiento. El comportamiento de humectación de vinilo del látex es tanto mejor cuanto menos "cráteres" y menos arrugamiento presenta la película.

E. Sensibilidad al agua

20 Una película de 7 milésimas de pulgada (unos 0,18 mm) de un látex preparado según esta invención se cuele a cara y cara con el látex normal sobre una placa con una varilla de estiraje de 0,007 pulgada (unos 0,18 mm) de una anchura de 6 pulgadas (unos 152 mm), teniéndose cuidado en no entremezclar las películas. Después de un período de acondicionado de 24 horas, se coloca sobre cada película un círculo 25 de agua de una anchura de una pulgada (unos 25,4 mm). Después de un minuto, utilizando un movimiento constante hacia atrás y hacia adelante con los dedos, ambas películas se fro-

tan en un grado igual hasta que se levantan de la placa de vidrio. Se observa si el látex preparado según la invención es más adherente (superior), igualmente adherente o menos adherente (inferior) que la película de látex normal.

5

F. Estabilidad mecánica

10

Se colocan 300 gramos de un látex preparado según esta invención en una mezcladora Waring y se agitan a alta velocidad durante cinco minutos. Entonces el látex se filtra a través de un filtro de malla 200. El filtro no debe retener ningún coágulo o, como máximo, sólo muy poco coágulo. El ensayo se repite con 300 gramos de látex diluidos con agua a una concentración total de sólidos del 5%. Un látex que pase ambos ensayos puede considerarse mecánicamente estable.

15

20

En los siguientes ejemplos, se comparan látex de copolímero de AVE preparados según la invención con un látex de copolímero de AVE normal que tiene un contenido de sólidos de 55%, una viscosidad Brookfield (husillo 3) a 2 rpm de 5.000 a 8.200 y a 20 rpm de 2.500 a 17.000, una viscosidad inherente de 1,9 a 2,0 y un tamaño de partícula de 0,50 micras.

EJEMPLOS 1 a 3

25

Estos ejemplos son ilustrativos de látex de copolímero de AVE preparados según esta invención. Las propiedades de los látex se comparan con el látex de copolímero de AVE normal descrito anteriormente.

Se preparan las siguientes formulaciones de copolimerización (Tabla I):

TABLA I

Formulaciones de copolimerización

Ejemplo	Acetato de vinilo	Etileno	Agua	Gelvatol <sup>1</sup> 20-30	Gelvatol <sup>1</sup> 20-60
	g partes/100 partes	g partes/100 partes	g partes/100 partes	g partes/100 partes	g partes/100 partes
1	$\frac{5.450}{46,122}$	$\frac{860}{7,278}$	$\frac{5.150}{43,584}$	$\frac{190}{1,608}$	$\frac{60}{0,508}$
2	$\frac{5.450}{45,731}$	$\frac{860}{7,216}$	$\frac{5.250}{44,053}$	$\frac{190}{1,594}$	$\frac{60}{0,503}$
3	$\frac{5.450}{45,731}$	$\frac{860}{7,216}$	$\frac{5.250}{44,053}$	$\frac{190}{1,594}$	$\frac{60}{0,503}$

<sup>1</sup> El Gelvatol 20-30 y 20-60 (Monsanto) es una resina de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado utilizada como coloide protector

TABLA I (Cont.)

Ejemplo	Pluronic <sup>2</sup> L-64 g partes/100 partes	(Tampón) NaHCO <sub>3</sub> g partes/100 partes	Sistema catalítico		V-100 <sup>3</sup> g partes/100 partes
			K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> g partes/100 partes	NaHSO <sub>3</sub> g partes/100 partes	
1	$\frac{80}{0,677}$	$\frac{6,2}{0,052}$	$\frac{18}{0,152}$	$\frac{2,18}{0,016}$	$\frac{1}{0,008}$
2	$\frac{80}{0,671}$	$\frac{6,2}{0,052}$	$\frac{18}{0,151}$	$\frac{2,18}{0,018}$	$\frac{1}{0,008}$
3	$\frac{80}{0,671}$	$\frac{6,2}{0,052}$	$\frac{18}{0,151}$	$\frac{3,06}{0,020}$	$\frac{1}{0,008}$

<sup>2</sup> El Pluronic L-64 (BASF Wyandotte) es un agente de actividad superficial no iónico que es un condensado de óxido de etileno y una base hidrófoba.

<sup>3</sup> El Versene-100 (Dow) es una disolución acuosa de la sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético empleada como agente quelante.

La copolimerización se realiza en un reactor de una capacidad de 5 galones (unos 19 l) según el siguiente proceso:

- 5           1) En un recipiente independiente provisto de un agitador, se suspenden Gevatols 20-30 y 20-60 con agitación en agua fría destilada. La suspensión se calienta a 130-140°F (unos 54-60°C) y se agita hasta que se alcanza la completa disolución del alcohol polivinílico. Preferentemente, la disolución se filtra antes de cargarla en el reactor.
- 10           2) La carga principal de acetato de vinilo se introduce en el depósito de alimentación de acetato de vinilo.
- 3) El  $\text{NaHSO}_3$  se disuelve en agua destilada y se introduce en el depósito de alimentación de catalizador.
- 4) Se introducen en el reactor la disolución de alcohol polivinílico, la carga inicial de acetato de vinilo, 15 el 50% del Pluronic necesario, el V-100, el  $\text{NaHCO}_3$  y el  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
- 5) El reactor se barre con  $\text{N}_2$  durante cinco minutos.
- 20           6) El reactor se cierra.
- 7) El reactor se calienta (120°F, unos 49°C) y se presuriza con etileno (425 psig, unos 30  $\text{kg/cm}^2$ ). Esta presión se mantiene constante durante toda la operación.
- 8) Se bombean en el reactor 100 cc (70% del total) 25 de la disolución de  $\text{NaHSO}_3$ .
- 9) Una vez se ha observado que la reacción se ha iniciado, lo que viene indicado por un descenso de la tempe-

ratura de refrigeración, se inicia el bombeo de la carga principal de acetato de vinilo y se acaba en un período de aproximadamente 135 minutos.

5 10) Se introducen en el depósito de alimentación de acetato de vinilo la carga final de acetato de vinilo y el resto del 50% de Pluronic L-64 necesario.

10 11) Acabada la adición de la carga principal de acetato de vinilo, la reacción prosigue durante aproximadamente 3-3,5 horas. Cuando la reacción está casi acabada, lo que viene indicado por una temperatura de refrigeración que es 2-3°F (unos 1-1,5°C) inferior a la temperatura de reacción de 120°F (unos 49°C):

a) Se bombea al reactor el resto del 30% de la disolución de  $\text{NaHSO}_3$ .

15 b) Se bombea al reactor la carga final de acetato de vinilo/Pluronic L-64. El control de temperatura se ajusta a "Manual" y la temperatura de reacción se eleva a un máximo de 160-170°F (unos 71-77°C). Se corta el bombeo de etileno al acabarse la adición de acetato de vinilo/Pluronic  
20 L-64.

12) La carga se mantiene a la temperatura máxima durante unas 0,5 hora.

13) La carga se enfría y se descomprime a presión atmosférica.

25 Las condiciones de trabajo de copolimerización para las formulaciones de los Ejemplos 1 a 3 se resumen en la Tabla II como sigue:

TABLA II

Datos de la operación de copolimerización

Ejemplo	Temperatura de polimerización °F	Temperatura de quemado °F	Tiempo de polimerización/horas
1	120 (unos 49°C)	170 (unos 77°C)	5 1/2
2	120 (unos 49°C)	175 (unos 79°C)	8
3	120 (unos 49°C)	175 (unos 79°C)	9

NOTAS: Coloide protector y tampón cargados inicialmente

<sup>1</sup>La destrucción (polimerización) del restante acetato de vinilo no reaccionado se realiza poco antes o poco después de acabada la adición de monómeros.

TABLA II (Cont.)

Ejemplo	Etileno	Modo de adición					Surfactante	
		Acetato de vinilo <sup>2</sup> (g)			Peróxido	Agente reductor	Inicial	Final <sup>3</sup>
		1 <sup>a</sup> etapa	2 <sup>a</sup> etapa	3 <sup>a</sup> etapa				
1	Presión constante 425 psi (unos 30 kg/cm <sup>2</sup> )	550	4300	600	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> cargado inicialmente	NaHSO <sub>3</sub> Bombeado	50	50
2	Presión constante 425 psi (unos 30 kg/cm <sup>2</sup> )	550	4300	600	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> cargado inicialmente	NaHSO <sub>3</sub> Bombeado	50	50
3	Presión constante 425 psi (unos 30 kg/cm <sup>2</sup> )	4850	---	600	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> cargado inicialmente	NaHSO <sub>3</sub> Bombeado	50	50

Las características de comportamiento de los látex de copolímero de AVE de los Ejemplos 1 a 3, en comparación con las del látex normal, se indican en la Tabla III como sigue:

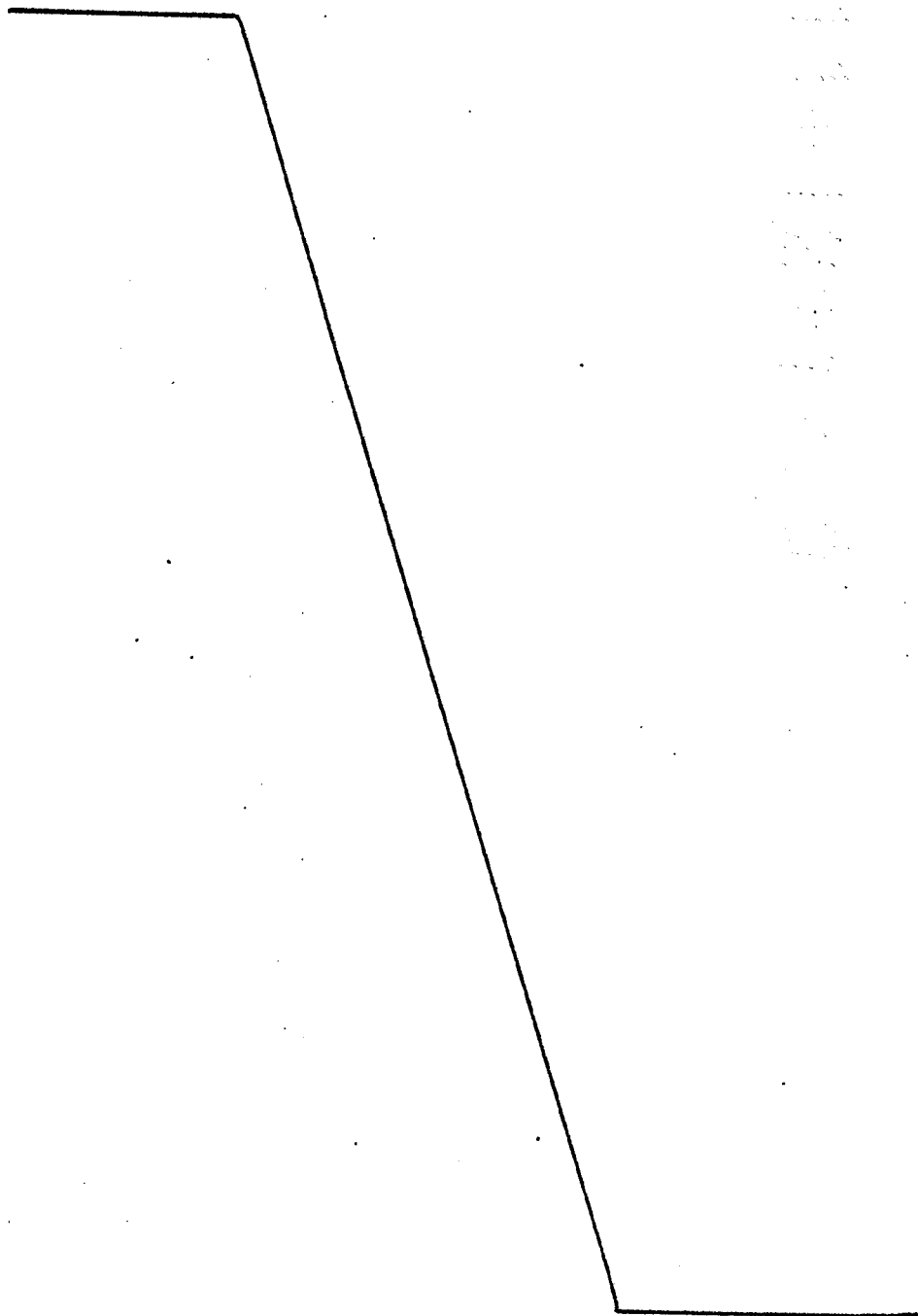


TABLA III

Resultados de los ensayos de comportamiento de los látex de copolímero de AVE

Ejemplo	Sólidos totales %	Viscosidad Brookfield <sup>1</sup>		Viscosidad inherente	Tiempo de <sup>2</sup> fraguado
		2 RPM	20 RPM		
Látex normal	55	5000 a 8200	2500 a 1700	1,9-2,0	---
1	55,9	7750	2350	1,99	Superior
2	55,0	4750	1750	1,95	Superior
3	55,2	4500	1475	1,93	Superior

<sup>1</sup> Husillo 3

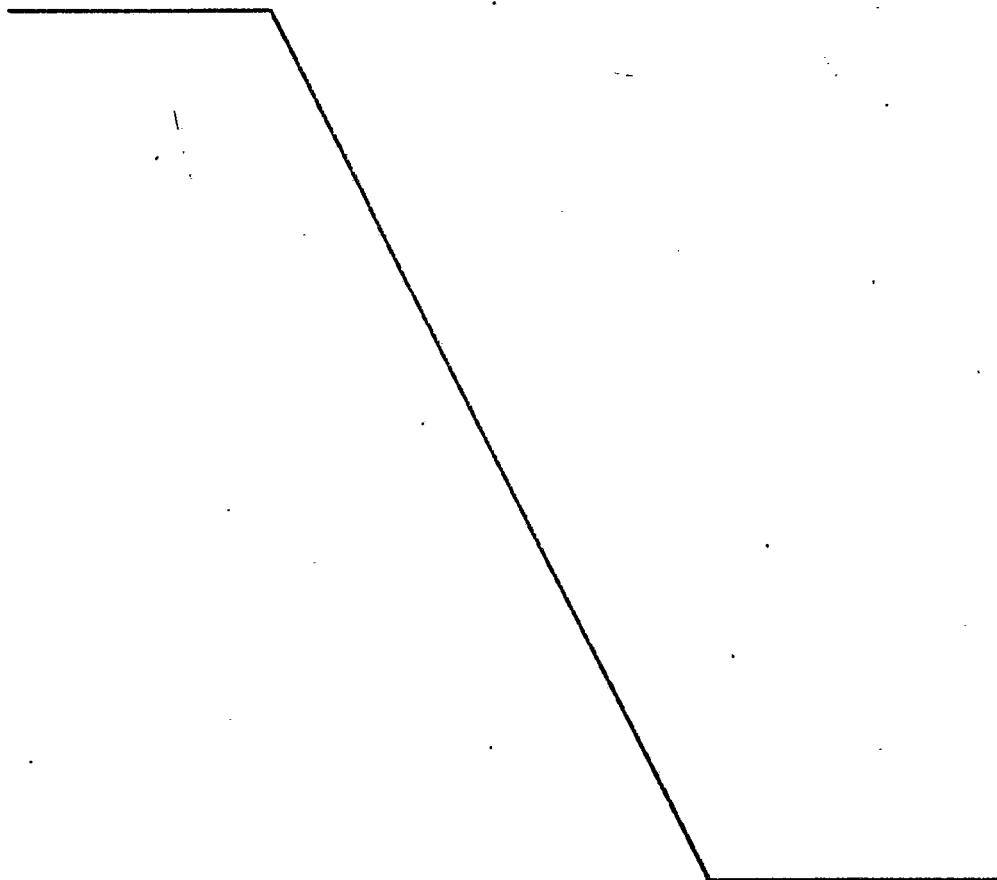
<sup>2</sup> Comparación con el látex normal.

TABLA III (Cont.)

Ejemplo	Ensayo de fluencia a 140°F (unos 60°C) mm	Humectación de vinilo <sup>2</sup>	Sensibilidad al agua <sup>2</sup>	Estabilidad mecánica
Látex normal	0-2	---	---	Pasa
1	4	Superior	Igual	Pasa
2	4	Superior	Igual	Pasa
3	14	Superior	Igual	Pasa

Como lo demuestran estos datos, el procedimiento de preparar látex de copolímero de AVE según esta invención proporciona látex que tienen una buena combinación de propiedades de comportamiento que los hace particularmente adecuados para el uso como adhesivos. Si bien los látex preparados según la presente fueron ligeramente inferiores al látex normal en el ensayo de fluencia, sus niveles de comportamiento en este ensayo se hallaban perfectamente dentro de los límites comercialmente aceptables. Sin embargo, el comportamiento general era significativamente mejor.

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



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar látex de copolíme-  
ro de acetato de vinilo-etileno, que tienen una viscosidad  
inherente no inferior a unos 1,90, caracterizado porque com-  
prende copolimerizar de unos 60% a 95% en peso de monómero  
de acetato de vinilo con de 40% a 5% en peso de monómero de  
etileno en un medio emulsionado de reacción que contiene:

10 (a) por lo menos un agente superficialmente activo  
en una cantidad no inferior a unos 1% en peso y no superior  
a unos 2% en peso, del total de monómeros;

(b) un catalizador y

(c) un coloide protector;

15 introduciéndose el peso total del agente de actividad super-  
ficial y del monómero de acetato de vinilo en el medio de  
reacción a incrementos diferidos antes y después del inicio  
de la copolimerización.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque además de etileno se copolimeriza con el ace-  
tato de vinilo por lo menos otro comonómero etilénicamente  
insaturado.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,  
caracterizado porque el agente de actividad superficial es  
un agente de actividad superficial no iónico elegido de en-  
tre (i) los alquifenoxipoli(etilenoxi)etanoles, (ii) los  
derivados de polioxialquilenos de hexitol o de ésteres parcia-  
les de ácidos grasos de cadena larga, (iii) condensados de  
óxido de etileno con una base hidrófoba o (iv) derivados de

pe

óxido de etileno de alcoholes grasos de cadena larga.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea de unos 1,2% a unos 1,5% del total de agente de actividad superficial.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el coloide protector se emplea en el medio de reacción emulsionado a entre unos 0,1% y unos 2,0% en peso del mismo.

10 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el coloide protector es un alcohol polivinílico total o parcialmente hidrolizado, éter de celulosa o una goma natural o sintética.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque de unos 25% a unos 90% en peso del agente total de actividad superficial se halla presente en el medio emulsionado de reacción al principio de la reacción de copolimerización.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque de unos 5% a unos 90% en peso del monómero de acetato de vinilo total se halla presente en el medio emulsionado de reacción al principio de la reacción de copolimerización.

25 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de polimerización de radicales libres presente en una cantidad de 0,1% a 1,0% en peso del total de monómeros.



10.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 9, caracterizado porque de 25 a 90% en peso  
del total de agente de actividad superficial y de 10% a 90%  
en peso del total de monómero de acetato de vinilo se hallan  
5 presentes en el medio emulsionado de reacción al principio  
de la reacción de copolimerización.

11.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LATEX DE COPOLI-  
MERO DE ACETATO DE VINILO-ETILENO".

10 Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de veintiocho hojas, foliadas y  
mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 11 DIC. 1979

R.A. M. CURELL SUÑEZ

