

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 222**

51 Int. Cl.:
C08F 2/26 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
D06M 15/227 (2006.01)
C09D 123/08 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08007840 .5**
96 Fecha de presentación: **31.10.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1958967**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Látex polímero de alta funcionalidad**

30 Prioridad:
21.11.2000 US 717861

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2012

73 Titular/es:
**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)
1601 WEST LBJ FREEWAY
DALLAS, TX 75234-6034, US**

72 Inventor/es:
WILLIAMS, DONALD R.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 393 222 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Látex polímero de alta funcionalidad

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a emulsiones etileno-acetato de vinilo (EVA) ricas en etileno que comprenden un copolímero dispersable en agua que es no dispersable en soluciones acuosas que contienen 0,5% en peso o más de una sal inorgánica. La invención se refiere también a emulsiones etileno-acetato de vinilo que contienen al menos 55% en peso de etileno, y un proceso para producir dichas emulsiones EVA ricas en etileno. La invención se refiere también a emulsiones que comprenden un etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno que es no dispersable en soluciones acuosas que contengan 0,5% en peso o más de una sal inorgánica, donde el polímero tiene un valor Tg inferior a 25°C.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los polímeros etileno-acetato de vinilo (EVA) proporcionan propiedades útiles a un coste relativamente bajo en muchas aplicaciones industriales. El monómero etileno es un monómero de coste bajo y por tanto la incorporación de una cantidad de etileno lo mayor posible en un polímero etileno-acetato de vinilo permite aprovechar la ventaja de los beneficios de coste y eficiencia.

La patente U.S. número 3.644.262 da a conocer un proceso para aumentar el contenido de etileno de una emulsión EVA. Un contenido de etileno de 5 a 40% se considera como diana en la patente, y se citan ejemplos de copolímeros que contienen 11 a 21% en peso de etileno.

20 EP 0990688 describe un adhesivo EVA de contacto que contiene monómero carboxílico tal como ácido acrílico o acrilato de carboxietilo. Dicho PSA tiene un contenido de etileno mayor que 45%, y muy preferiblemente de 45 a 55%.

25 La patente US No. 5.747.578 da a conocer polímeros EVA que tienen un contenido medio de etileno de al menos 30% en peso. Estos polímeros tienen una construcción heterogénea con una primera fase de polímero que incluye acetato de vinilo y más de 40% en peso de etileno, basada en la cantidad total de monómeros en esta fase, y una segunda fase de polímero, que incluye acetato de vinilo y 5 a 40% en peso de etileno basado en la cantidad total de monómeros en esta fase. Estos polímeros, además de etileno y acetato de vinilo, comprenden monómeros que contienen carboxilo tales como ácido acrílico y/o ácido metacrílico y aproximadamente 14% de un estabilizador.

30 DE 196 31 935 A1 describe copolímeros etileno-acetato de vinilo que comprenden N-metilol-acrilamida. En los ejemplos de esta solicitud, el contenido de etileno en el copolímero resultante es aproximadamente 31% en peso. Se describen copolímeros preferidos que tienen un contenido de etileno comprendido entre 10 y 40% en peso.

35 La patente US NO. 3.708.388 describe copolímeros etileno-acetato de vinilo que comprenden monómeros tales como acrilato de glicidilo y un anhídrido maleico. En los ejemplos de esta solicitud, el contenido de etileno del polímero resultante está comprendido en el intervalo de 18 a 20%. El contenido de etileno en estos copolímeros se describe como comprendido entre 5 y 40% en peso.

Los polímeros sensibles a la sal son dispersables en agua, pero no dispersables en soluciones salinas. Dichos polímeros son útiles en aplicaciones en las cuales se desea un film que se disolverá o dispersará en agua. Tales aplicaciones incluyen productos polímeros que pueden desecharse en agua, en donde el film se dispersará.

40 La patente U.S. número 5.312.883 da a conocer una composición de un polímero soluble en agua que es insoluble en soluciones de sal al 0,5%. La composición requiere 30 a 75% de ácido acrílico, 5 a 30% de un (met)acrilato de alquilo C₈ a C₁₂, y 20 a 40% de un (met)acrilato de alquilo C₂ a C₄. La descripción se limita a copolímeros de ácido acrílico y (met)acrilatos específicos. Asimismo, el proceso dado a conocer para preparar estos polímeros es costoso y consumo mucho tiempo.

45 WO 00/38751 da a conocer un polímero sensible a los iones que es insoluble en una solución salina neutra que contiene al menos 0,3% en peso de sal, y es soluble en agua del grifo que contiene 15 ppm a 500 ppm de uno o más iones multivalentes. Dichos polímeros se forman como polímeros en solución.

50 La Solicitud de Patente U.S. 09/540033 describe emulsiones acuosas sensibles a la sal que son no dispersables en soluciones acuosas que contienen 0,5% o más de una sal inorgánica que contiene un copolímero de 10 a 90% de un monómero ácido y un segundo monómero.

55 Sorprendentemente, se ha encontrado que pueden producirse polímeros EVA en emulsión que contienen un alto nivel de etileno sin un monómero que contenga carboxilo. Dichos polímeros, que utilizan otros comonómeros funcionales, producen mejores propiedades que los EVAs que contienen carboxilo. Se ha encontrado también que pueden obtenerse polímeros EVA en emulsión estables que tienen un contenido de etileno mayor que 55% en peso. Asimismo, se ha encontrado que pueden producirse emulsiones que forman films flexibles que son

dispersables en agua pero no en una solución acuosa que contenga 0,5% o más de una sal inorgánica. La combinación de estos dos descubrimientos produce un polímero en emulsión etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno capaz de formar un film que es redispersable en agua pero no es redispersable en una solución con 0,5% o más de sal inorgánica.

5 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida a un polímero en emulsión etileno-acetato de vinilo que comprende:

- a) un copolímero de etileno y acetato de vinilo que tiene más de 55% en peso de etileno; y
- b) un estabilizador en una cantidad de 0,5 a 10% en peso

10 en donde dicho copolímero etileno-acetato de vinilo comprende hasta 25% en peso de otro monómero funcionalizado y está exento de monómeros que contengan carboxilo.

La presente invención está dirigida adicionalmente a una emulsión etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno, que comprende más de 55% en peso de etileno como se ha descrito arriba, y a un proceso para producir dicho polímero EVA con alto contenido de etileno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 La invención está dirigida a un polímero en emulsión etileno-acetato de vinilo que tiene al menos 55% en peso de etileno, y un proceso para producir dicho polímero en emulsión. La invención está dirigida también a una combinación de polímeros en emulsión sensibles a la sal que contienen un polímero dispersable en agua que es no dispersable en soluciones acuosas que contengan 0,5% en peso o más de una sal inorgánica y polímeros EVA en emulsión que tienen al menos 55% en peso de etileno que producen un polímero EVA en emulsión con
20 alto contenido de etileno que es dispersable en agua, pero no dispersable en una solución acuosa que contenga 0,5% o más de una sal inorgánica.

Emulsiones EVA con Alto Contenido de Etileno

La presente invención se refiere a copolímeros en emulsión etileno-acetato de vinilo que contienen más de 55% en peso de etileno, y un proceso para producir dichos polímeros.

25 El etileno está presente en los polímeros a un nivel mayor que 55% en peso, preferiblemente mayor que 60% en peso, y muy preferiblemente a un nivel mayor que 65% en peso.

Además de etileno y acetato de vinilo, los polímeros de la presente invención incluyen uno o más monómeros funcionalizados etilénicamente insaturados distintos. El copolímero EVA con alto contenido de etileno está exento de monómeros que contengan carboxilo tales como ácido acrílico y metacrílico. Los monómeros útiles en
30 la presente invención son monómeros funcionalizados. Ejemplos de monómeros funcionalizados útiles en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitante, monómeros con funcionalidad nitrógeno, ésteres vinílicos, monómeros con funcionalidad alcohol, y (met)acrilatos. Monómeros preferidos incluyen N-metilol-acrilamida, acrilamida, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, sulfonato de acrilamidopropilo y sales de los mismos, acrilonitrilo, acrilamidopropil-sulfonato de amonio. Un monómero funcionalizado especialmente preferido es N-metilol-acrilamida. Un monómero funcionalizado especialmente preferido es N-metilol-acrilamida. Un monómero funcionalizado puede estar presente en el polímero a un nivel de hasta 25% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso, y muy preferiblemente hasta 15% en peso, basado en el polímero.

40 El polímero en emulsión se forma utilizando un estabilizador. El estabilizador puede ser un agente tensioactivo o un coloide. El agente tensioactivo puede ser cualquier agente tensioactivo conocido en la técnica. Preferiblemente, el agente tensioactivo es un agente tensioactivo aniónico o no iónico, o una mezcla de dichos agentes tensioactivos. Un agente tensioactivo no iónico preferido es un agente tensioactivo no basado en alcoxifenol. Preferiblemente, el agente tensioactivo es un alcohol etoxilado. Agentes tensioactivo aniónicos preferidos son sales sulfonato o sulfato, muy preferiblemente derivados de ácido sulfosuccínico.

45 El polímero en emulsión puede formarse por un proceso exento de agentes tensioactivos utilizando un estabilizador de coloide polímero. El estabilizador coloidal puede formarse in situ o añadirse por separado. Por selección de un estabilizador coloidal, como se describe más adelante, el polímero EVA puede ser sensible a la sal.

El polímero EVA en emulsión se forma utilizando el proceso siguiente. Se añade una pequeña carga inicial a un reactor, preferiblemente desde 0 a 10% basado en el peso de polímero. La carga inicial y la alimentación lenta contienen una cantidad de estabilizador suficiente para mantener la estabilidad de la emulsión, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso basada en el peso del polímero. La presión de etileno se mantiene en el reactor a una presión superior a 34,47 bar (500 psi), preferiblemente por encima de 75,83 bar (1100 psi) y muy preferiblemente de 48,26 bar a 96,52 bar (700 a 1400 psi), desde antes de la iniciación hasta después que se completa la reacción. La conversión se mantiene alta durante toda la reacción por agitación suficiente a una temperatura lo
55 bastante alta para asegurar una conversión rápida, pero suficientemente baja para favorecer la solubilidad del etileno. La temperatura de reacción se mantiene entre 25 y 100°C, y preferiblemente entre 50 y 80°C. Se utiliza

una alimentación de monómero lenta, que dura de 1 a 10 horas, preferiblemente de 2 a 6 horas y muy preferiblemente de 3 a 5 horas.

5 La formación del polímero EVA en emulsión se facilita por el uso de un estabilizador polimerizable tal como vinil-sulfonato de sodio, ácido vinil-fosfónico, ácido acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y sus sales y derivados. Preferiblemente, el estabilizador polimerizable es vinil-sulfonato de sodio. El estabilizador polimerizable se incorpora en el polímero en una proporción de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 4% en peso, y muy preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, basada en el peso del polímero EVA.

10 Los polímeros EVA con alto contenido de etileno tienen excelentes propiedades de exfoliación y cizallamiento. Los mismos exhiben también excelente adhesividad sin un agente de adherencia. Los EVAs ricos en etileno son útiles en operaciones de reconversión en pasta repetida que permiten que el papel se recicle sin requerir eliminación del polímero en un paso separado costoso. Los polímeros EVA ricos en etileno son útiles también en muchas aplicaciones industriales tales como, pero sin carácter limitante, adhesivos de contacto, ligantes no tejidos, ligantes de saturación de papel, recubrimientos de papel reconvertibles en pasta, ligantes adhesivos, y sistemas polímeros activables por sal.

15 Los polímeros de la presente invención pueden utilizarse para producir productos respetuosos con el medio ambiente, tales como reciclados de papel menos costosos y productos sanitarios lavables.

Polímeros en Emulsión Sensibles a la Sal

20 Los polímeros en emulsión sensibles a la sal son polímeros que se forman por un proceso de polimerización en emulsión, y que forman films que son dispersables en agua del grifo, pero no son dispersables en agua que contenga al menos 0,5% en peso de una sal inorgánica monovalente, divalente, o trivalente, o mixturas de las mismas. El polímero es dispersable, más bien que soluble, en agua. Dispersable, como se utiliza en esta memoria, significa que en agua del grifo, un film formado por el polímero se rompe en pequeños fragmentos discretos o partículas que pueden separarse por filtración. Estas piezas son susceptibles de ser separadas del agua por filtración. Si bien no se desea quedar ligados por la teoría, se cree que la dispersión del film polímero está relacionada con el hecho de que se forma un film a partir de una emulsión por coalescencia de partículas de polímero, formando enlaces débiles entre las partículas. En el agua, algunos enlaces entre las partículas se romperán, dando como resultado agrupaciones de partículas de polímero. Esto es diferente de un polímero en solución en el cual las cadenas de polímero se mezclan y enmarañan durante la formación del film, y este film se disuelve en cadenas de polímero individuales, que no pueden separarse por filtración. Dado que el polímero contiene un alto nivel de monómero(s) hidrófilo(s), cuando la emulsión se seca para formar un film, las partículas se dispersan fácilmente en agua.

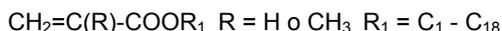
35 Los polímeros EVA en emulsión ricos en etileno de la presente invención están constituidos por un polímero que está estabilizado por un coloide polímero hidrófilo. El polímero propiamente dicho no es sensible a la sal. El coloide puede ser o no sensible a la sal. Sin embargo, la partícula de polímero estabilizada por el coloide es sensible a la sal.

El coloide polímero contiene al menos un monómero, e idealmente dos o más monómeros. Al menos uno de los monómeros es un monómero hidrófilo.

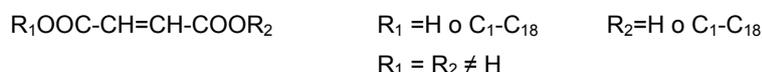
40 El monómero hidrófilo puede ser un monómero ácido que contenga un ácido carboxílico, un ácido dicarboxílico, un ácido sulfónico, o un grupo ácido fosfónico, o una mixtura de los mismos. Ejemplos de monómeros de ácido carboxílico incluyen, pero sin carácter limitante, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, semiésteres de ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, y ácido crotónico. Ácidos carboxílicos preferidos incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico. Los monómeros de ácido sulfónico incluyen, pero sin carácter limitante, ácido estireno-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido vinilsulfónico, y las sales de estos ácidos. Ejemplos de monómeros que contienen un grupo ácido fosfónico incluyen, pero sin carácter limitante, ácido estireno-fosfónico, vinil-fosfonato de sodio, ácido vinilfosfónico, y $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OPO}_3\text{H}$, donde n es de 2 a 4. Un monómero de ácido fosfórico preferido es ácido vinil-fosfónico. Otros monómeros hidrófilos incluyen, pero sin carácter limitante, aquéllos que contienen un grupo hidroxilo, acrilamidas y metacrilamidas.

El coloide polímero puede contener también al menos otro monómero. Ejemplos de monómeros útiles en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitante,

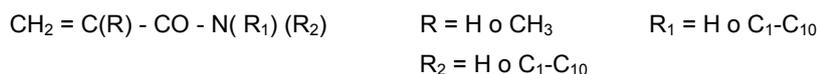
50 (Met)acrilatos



Maleatos



(Met)acrilamidas



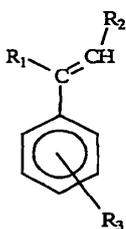
Ésteres vinílicos



Itaconatos



Estirénicos



5 Hidrocarburos Insaturados y Acrilonitrilo



Funcionalidad Nitrógeno

10 (Met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, N-propil-(met)acrilamida, N-butil-(met)acrilamida, N-t-octil-(met)acrilamida, N,N-dimetil-(met)acrilamida, N,N-dietil-(met)acrilamida, N,N-dipropil-(met)acrilamida, N,N-dibutil-(met)acrilamida, N,N-di-t-octil-(met)acrilamida, (met)acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, N-[3-(dimetilamino)propil]-(met)acrilamida, N-metolil-(met)acrilamida, N-(isobutoximetil)acrilamida, acrilonitrilo, N-vinil-formamida, vinil-pirrolidona, N-caprolactama, t-octil (met)acrilamida. Los expertos en la técnica pueden considerar versiones lineales y ramificadas así como cadenas alquílicas superiores.

Ésteres Vinílicos

15 Formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexonato de vinilo, p-t-butil-benzoato de vinilo, éster vinílico de ácido versático (es decir Veo Va 10, Veo Va 11, Veo Va 12), laurato de vinilo, estearato de vinilo, eicosanato de vinilo, y docosanato de vinilo. Los expertos en la técnica pueden considerar versiones lineales y ramificadas así como cadenas alquílicas superiores.

Funcionalidad Alcohol

20 (Met)acrilato de 1-hidroximetilo, (met)acrilato de 2-hidroximetilo, (met)acrilato de 1-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 1-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, y (met)acrilato de 3-hidroxipropilo. Los expertos en la técnica pueden considerar versiones lineales y ramificadas así como cadenas alquílicas superiores.

Hidrocarburos Insaturados

25 Etileno, propileno, butileno, y butadieno. Los expertos en la técnica pueden considerar versiones lineales y ramificadas así como cadenas alquílicas superiores

(Met)acrilatos

30 (Met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-etil-hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de t-octilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 1-hidroximetilo, (met)acrilato de

ES 2 393 222 T3

2-hidroximetilo, (met)acrilato de 1-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 1-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, y (met)acrilato de 3-hidroxipropilo.

5 El o los monómeros hidrófilos esta(n) presente(s) en el coloide polímero en proporción de 1 a 100% en peso. Otros monómeros etilénicamente insaturados pueden estar presentes en proporción de 0 a 99% en peso. Preferiblemente, el monómero hidrófilo está presente en el coloide polímero en proporción de 10 a 100% y muy preferiblemente de 30 a 99.

10 Un enlazador de injerto y/o reticulador puede incorporarse en el coloide polímero. Ejemplos de enlazadores de injerto y/o reticuladores útiles en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitante, ftalato de dialilo, dialil-amina, metacrilato de alilo, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,6-hexano, metileno-bisacrilamida, divinilbenceno, trialilamina, cianurato de trialilo, y triacrilato de trimetilolpropano.

El coloide polímero de la invención puede utilizarse para estabilizar un látex polímero. El coloide propiamente dicho puede ser sensible a la sal o no sensible a la sal. El coloide puede añadirse al proceso de polimerización por separado, o formarse in situ.

15 Ejemplos de coloides que son sensibles a la sal incluyen, pero sin carácter limitante, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), y copolímeros de los mismos.

Ejemplos de coloides que son sensibles a la sal incluyen, pero sin carácter limitante, las sales de poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico), las sales de ácido polifosfónico, y los polioles.

El coloide está presente en el polímero EVA en emulsión con alto contenido de etileno en una proporción de 0,1 a 10 por ciento en peso basada en sólidos de polímero.

20 El proceso para la producción de emulsiones sensibles a la sal de la invención implica la formación de un estabilizador coloidal, seguida por una polimerización en emulsión utilizando dicho estabilizador por medios conocidos en la técnica. El estabilizador puede formarse in situ, o añadirse por separado. UN proceso útil para producir las emulsiones sensibles a la sal se encuentra en la Solicitud de Patente U.S. 09/540.033, que se incorpora en esta memoria por referencia. La polimerización en emulsión puede ser un proceso por lotes, semicontinuo, o continuo.

25 Un proceso preferido implica un proceso coloidal in situ en el cual una siembra de polímero se polimeriza a partir de uno o más monómeros seleccionados de monómeros ácidos insaturados, alquil(met)acrilatos y monómeros vinílicos que están neutralizados en una proporción comprendida entre 1 y 100% con bases para formar un estabilizador. Utilizando esta estabilizador, se añaden etileno y acetato de vinilo y se polimeriza por medios conocidos en la técnica de los polímeros en emulsión.

30 Otro proceso preferido implica el uso de un coloide polímero hidrófilo, como se ha descrito arriba como estabilizador en la síntesis de un copolímero etileno-acetato de vinilo, en donde el nivel de etileno en el copolímero es al menos 55% en peso del polímero.

35 El polímero en emulsión sensible a la sal es útil en capas de acabado protectoras, barnices para suelos, impresión provisional, ligantes adhesivos, cremas para la piel, filtros solares, pinturas decorativas provisionales, recubrimientos marinos, recubrimientos de papel reconvertibles en pasta, apresto para fibras de vidrio, recubrimientos o partículas de liberación/erosionables con el tiempo, y productos para cuidado personal tales como, por ejemplo, un film antitranspirante no eliminado por la transpiración pero que se elimina por medio de jabón y agua.

40 El polímero en emulsión puede ser parte de una formulación final que contenga componentes conocidos en la técnica en cantidades convencionales. Los otros componentes pueden incluir, pero sin carácter limitante, plastificantes, agentes de adherencia, cargas, humectantes, y agentes tensioactivos.

45 La invención se ilustrará adicionalmente por el uso de los ejemplos que siguen, que no deben considerarse como restrictivos del alcance de la invención. Para los Ejemplos 1-24, el copolímero se preparó en un reactor de acero inoxidable de media presión y de 10 litros de capacidad. El reactor estaba equipado con una camisa para calentamiento y enfriamiento, una turbina de paletas provista de dos paletas inclinadas 45 grados y bombas dosificadoras para adición de los diversos componentes de la reacción. Para estos lotes se utilizó únicamente agua desionizada.

50 El contenido de etileno se midió utilizando una técnica NMR de C-13 en la cual la separación del -CHOAc-carbono está integrada.

Ejemplo 1

El reactor se cargó con 2831,38 g de agua, 42,2 g de AEROSOL A102 (sulfosuccinato Cytec) (solución al 31%), 9,53 g de TERGITOL 15S5 (alcoholes etoxilados, Union Carbide), 45,47 g TERGITOL 15S40 (alcoholes etoxilados, Union Carbide) (solución al 70%), 81,67 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,89 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,89 g de VERSENE (EDTA tetrasódico, Dow Chemical), 1,09 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio, 0,35 g de acetato de sodio y 108,9 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin el acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (395,18 g de agua y 81,65 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehído-sulfoxilato de sodio tamponada (396,75 g de agua, 73,02 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio y 3,44 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se incrementó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 507,22 g de agua, 17,42 g de TERGITOL 15S5, 99,1 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 123,06 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 25,19 g de AEROSOL OT-75 (sulfosuccinato, Cytec) (solución al 75%), 81,67 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,24 g de acetato de sodio, 31,31 g de ácido acrílico y 2.116,73 g de acetato de vinilo a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, la presión de etileno se aumentó a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podía mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en la medida necesaria para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionados, se cerró la válvula de etileno y se dejó que disminuyera la presión de etileno. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehído-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

Los contenidos se enfriaron luego a 55°C y se transfirieron a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier etileno que no hubiera reaccionado. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,81 g de hidroperóxido de t-butilo en 15,52 g de agua y 3,81 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio en 15,52 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos 51,1%

% etileno 58,8%

El lote era estable durante un día y se coagulaba luego.

Ejemplo 2

El reactor se cargó con 2896,04 g de agua, 12,59 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 3,02 g de TERGITOL 15S5, 14,35 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,55 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (337,97 g de agua y 69,83 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehído-sulfoxilato de sodio tamponada (337,97 g de agua, 69,18 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio y 2,94 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 579,21 g de agua, 21,91 g de TERGITOL 15S5, 119,37 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 140,27 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,10 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, 28,96 g de ácido acrílico y 1957,98 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómero emulsionado, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehído-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

Los contenidos se enfriaron luego a 55°C y se transfirieron a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,35 g de agua y 3,53 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio en 14,35 g de agua.

ES 2 393 222 T3

Las propiedades físicas del látex eran:

% etileno	60,2%
-----------	-------

Al día siguiente, el lote tenía una capa separada en su parte superior.

Ejemplo 3

5 El reactor se cargó con 2896,04 g de agua, 8,81 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 2,01 g de TERGITOL 15S5, 9,57 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,55 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (323,46 g de agua y 66,83 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (323,46 g de agua, 59,52 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 2,94 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 579,21 g de agua, 22,92 g de TERGITOL 15S5, 124,15 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 144,05 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,10 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, 28,96 g de ácido acrílico y 1957,98 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

30 El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,35 g de agua y 3,53 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,35 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	49,4%
% etileno	62,4%
Viscosidad	75 cP
pH	5,4

El lote tenía una capa muy delgada de separación en su parte superior.

Ejemplo 4 (Adición posterior de agente tensioactivo)

35 El reactor se cargó con 2896,04 g de agua, 8,81 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 2,01 g de TERGITOL 15S5, 9,57 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,55 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (322,16 g de agua y 68,63 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (339,42 g de agua, 62,45 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 2,95 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 579,21 g de agua, 22,92 g de TERGITOL 15S5, 124,15 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 144,05 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,10 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, 28,96 g de ácido acrílico y 1957,98 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adi-

ES 2 393 222 T3

ción lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó. Una vez que se hubo completado la reacción, se añadió al reactor una solución de 3,78 g de TERGITOL 15S5, 20,40 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 23,92 g de AEROSOL A102 (solución al 31%) y 3,78 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%).

El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,35 g de agua y 3,53 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,35 g de agua.

10 Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	48,2%
% etileno	63%
Viscosidad	56 cP
pH	5,4
VA residual	3410 ppm

El lote era estable durante una semana. Ha resultado prometedor como recubrimiento de papel retransformable en pasta.

Ejemplo 5 (Redistribución del agente tensioactivo)

15 El reactor se cargó con 2896,04 g de agua, 5,29 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 1,51 g de TERGITOL 15S5, 6,30 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,55 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (297,35 g de agua y 61,44 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (295,90 g de agua, 54,45 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 2,57 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 579,21 g de agua, 23,42 g de TERGITOL 15S5, 127,43 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 147,32 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,10 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, 28,96 g de ácido acrílico y 1957,98 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó. Una vez que se hubo completado la reacción, se añadió al reactor una solución de 3,78 g de TERGITOL 15S5, 20,40 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 23,92 g de AEROSOL A102 (solución al 31%) y 3,78 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%).

40 El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,35 g de agua y 3,53 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,35 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	48,1%
% etileno	59%
Viscosidad	45 cP
pH	5,2
VA residual	5380 ppm

El lote era estable durante más de una semana.

Ejemplo 6 (Adición posterior de agente tensioactivo)

5 El reactor se cargó con 2896,04 g de agua, 5,29 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 1,51 g de TERGITOL 15S5, 6,30 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,55 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (287,20 g de agua y 59,34 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (288,65 g de agua, 53,11 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 2,51 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 579,21 g de agua, 23,42 g de TERGITOL 15S5, 127,43 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 147,32 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,10 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, 28,96 g de ácido acrílico y 1957,98 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó. Una vez que se hubo completado la reacción, se añadió al reactor una solución de 3,78 g de TERGITOL 15S5, 20,40 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 23,92 g de AEROSOL A102 (solución al 31%) y 3,78 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%).

20 El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,35 g de agua y 3,53 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,35 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	48,9%
% etileno	66%
Viscosidad	40 cP
pH	5,3
VA residual	5050 ppm
Tamaño de partícula	166 nm

El lote era estable durante más de una semana.

Ejemplo 7 (Reacción a 55°C)

35 El reactor se cargó con 2896,04 g de agua, 5,29 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 1,51 g de TERGITOL 15S5, 6,30 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,55 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 40°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (348,12 g de agua y 71,93 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (349,57 g de agua, 64,32 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 3,04 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 60°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 579,21 g de agua, 23,42 g de TERGITOL 15S5, 127,43 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 147,32 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,10 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, 28,96 g de ácido acrílico y 1957,98 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 55°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 50°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de

ES 2 393 222 T3

55°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,35 g de agua y 3,53 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,35 g de agua.

10 Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	48,8
% etileno	61%
Viscosidad	48 cP
pH	5,6
VA residual	4100 ppm

El lote era estable durante más de una semana.

Ejemplo 8 (SVS menor en la carga inicial)

15 El reactor se cargó con 2976,58 g de agua, 5,21 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 1,49 g de TERGITOL 15S5, 6,20 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 3,72 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 9,92 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 9,92 g de VERSENE, 0,99 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,32 g de acetato de sodio y 99,22 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (364,34 g de agua y 75,28 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (362,92 g de agua, 66,88 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 3,15 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 570,51 g de agua, 23,07 g de TERGITOL 15S5, 125,51 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 145,11 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 22,95 g de AEROSOL OT-75 (solución al 25%), 148,83 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,13 g de acetato de sodio, 28,53 g de ácido acrílico y 1928,58 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

35 El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,47 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,14 g de agua y 3,47 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,14 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	47,9%
% etileno	60%
Viscosidad	56 cP
pH	5,3
VA residual	5410 ppm
Tamaño de partícula	179 nm

40 El lote era estable. Un lote similar, preparado sin ácido acrílico, era estable también.

Ejemplo 9 (SVS mayor en la carga inicial)

El reactor se cargó con 2856,91 g de agua, 5,22 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 1,49 g de TERGITOL 15S5, 6,21 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 111,79 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 9,94 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 9,94 g de VERSENE, 0,99 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,32 g de acetato de sodio y 99,37 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (364,34 g de agua y 75,28 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (362,92 g de agua, 66,88 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 3,15 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mezcla de monómeros emulsionada constituida por 571,38 g de agua, 23,10 g de TERGITOL 15S5, 125,70 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 145,33 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 22,99 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 149,06 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,14 g de acetato de sodio, 28,57 g de ácido acrílico y 1931,52 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mezcla de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,48 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,16 g de agua y 3,48 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 14,16 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	49,3%
% etileno	59%
Viscosidad	60 cP
pH	5,4
VA residual	5830 ppm

El lote era estable. Un lote similar, preparado sin ácido acrílico, era estable también.

Ejemplo 10 (Utilización del Ejemplo 4 como siembra)

El reactor se cargó con 2782,98 g de agua, 193,60 g de polímero del Ejemplo 4, 72,60 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 9,68 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 9,68 g de VERSENE, 0,99 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,31 g de acetato de sodio y 100,73 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (347,08 g de agua y 71,71 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución de formaldehido-sulfoxilato de sodio tamponada (35T.26 g de agua, 64,64 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 3,05 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, se aumentó la temperatura de la camisa a 70°C y se inició una adición lenta de una mezcla de monómeros emulsionada constituida por 556,60 g de agua, 22,02 g de TERGITOL 15S5, 119,31 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 138,42 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 22,39 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 145,20 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,11 g de acetato de sodio, 27,83 g de ácido acrílico y 1881,54 g de acetato de vinilo, a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, se aumentó la presión de etileno a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mezcla de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que la presión de etileno disminuyera. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó. Una vez que se hubo completado la reacción, se añadió al reactor una solución de 3,63 g de TERGITOL 15S5, 19,60 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 22,99 g de AEROSOL A102 (solución al 31%) y 3,63 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%).

ES 2 393 222 T3

El contenido se enfrió luego a 55°C y se transfirió a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,48 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,16 g de agua y 3,48 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio en 14,16 g de agua.

5 Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	48,8%
% etileno	64%
Viscosidad	58 cP
pH	5,2
VA residual	5100 ppm

El lote era estable. Un lote similar, preparado sin ácido acrílico, era estable también.

Ejemplos 11-20 (Copolímeros funcionalizados y control)

10 En un procedimiento típico, el reactor se cargó con 2896,43 g de agua, 2,14 g de TERGITOL 15S5, 9,65 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 75,60 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 10,07 g de sulfato de hierro hexahidratado (solución al 1%), 10,07 g de VERSENE, 1,01 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio, 0,33 g de acetato de sodio y 100,74 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) se ajustó a pH 4 con ácido fosfórico. El reactor se purgó luego con nitrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidroperóxido de t-butilo (406,17 g de agua y 83,92 g de hidroperóxido de t-butilo) y una solución tamponada de formaldehído-sulfoxilato de sodio (406,17 g de agua, 74,75 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio y 3,53 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. Cuando el aumento de temperatura indicó la iniciación, la temperatura de la camisa se aumentó a 70°C y se inició una adición lenta de una mezcla de monómeros emulsionada constituida por 579,24 g de agua, 23,06 de TERGITOL 15S5, 124,39 g de TERGITOL 15S40 (solución a 70%), 152,81 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 23,30 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 151,11 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 1,15 g de acetato de sodio, X g de monómero funcional (véase la Tabla I) y 1958,08 g de acetato de vinilo a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, la presión de etileno se aumentó a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y las tasas de oxidante y reductor se ajustaron manualmente para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mezcla de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que disminuyera la presión de etileno. Las soluciones de hidroperóxido de t-butilo y formaldehído-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que se estabilizó la presión de etileno.

30 Los contenidos se enfriaron luego a 55°C y se transfirieron a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 3,53 g de hidroperóxido de t-butilo en 14,36 g de agua y 3,53 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio en 14,36 g de agua.

35 La medida de contenido de etileno por la técnica de NMR de C-13 se complicó por la presencia de los comonomeros funcionalizados y no pudo conseguirse. Sin embargo, se observó que el consumo de etileno durante el curso de la polimerización era similar al de los lotes previos. Las medidas de Tg por DSC no son informativas; todos los materiales exhiben adhesividad sustancial.

40 La Tabla 1 da las composiciones aproximadas de los polímeros en los Ejemplos 11-20. NMA tiene 48% de sólidos, acrilamida tiene 50% de sólidos, acrilato de hidroxietilo tiene 100% de sólidos y AMPS de amonio tiene 50% de sólidos.

Tabla I - Composición de los Polímeros EVA

Ejemplo#	Composiciones en Partes (g)		
	Etileno (est.)	Acetato de Vinilo (est.)	Monómero funcional (X g)
11	60	40	Ninguno (0 g)
12	60	39,5	0,5 N-Metilol-acrilamida (61,12 g)
13	60	36	4,0 N-Metilol-acrilamida (486,85 g)
14	60	36	4,0 N-Metilol-acrilamida (486,85 g)

Composiciones en Partes (g)			
Ejemplo#	Etileno (est.)	Acetato de Vinilo (est.)	Monómero funcional (X g)
15	60	39,5	0,5 Acrilamida (53,62 g)
16	60	36	4,0 Acrilamida (428,94 g)
17	60	39	1,0 Acrilato de hidroxietilo (53,62 g)
18	60	37	3,0 Acrilato de hidroxietilo (160,85 g)
19	60	39,5	0,5 Acrilamidopropil-sulfonato de amonio (53,62 g)
20	60	36	4,0 Acrilamidopropil-sulfonato de amonio (428,94 g)

La Tabla II da las propiedades de las emulsiones producidas en los Ejemplos 11-20.

Tabla II - Propiedades de los Polímeros EVA

Ejemplo#	Comentarios	% Sólidos	Viscosidad cP	pH
11	Sin monómero funcionalizado	49,0	75	5,7
12		49,8	66	5,8
13	Presión E inicial 1100 psi (7.584 kPa)	50,1	155	5,5
14		49,5	360	5,6
15		50,8	78	6,3
16		48,9	538	5,9
17		49,8	64	6,2
18		48,5	82	5,7
19		50,1	72	5,4
20		49,3	66	5,4

- 5 La Tabla III resume el comportamiento de adhesión de estos polímeros no formulados sobre panel de acero inoxidable, y la Tabla IV proporciona los datos de adhesión a polietileno de alta densidad (HDPE).

Tabla III - Comportamiento de Adhesión de los EVA's sin Formulación (Panel de Acero

Inoxidable)

Ei. #	Peso de Recubrimiento (#/r)	Fuerza de unión (g/pulg.), exfoliación a 180°			Adherencia de Bucle (g/cm ²)	Cizallamiento a 27,58 kPa (horas), 2,54 cm x 2,54 cm/2kg
		Inicial	24 horas, RT	24 horas, 95% RH, 37,8°C		
11	12,6	7,3 AF	4,7 AF	3,3 AF	4,39	0
12	12,9	40,5 AF	52,0 AF	2,0 AF	16,68	26,38
13	12,4	647,0 AF	712,0 AF	7,0 AF	14,93	55,81
14	12,3	573,3 AF	635,0 AF	1,0 AF	14,05	96,40
15	12,2	29,0 AF	36,3 AF	1,7 AF	10,10	10,14

Ej. #	Peso de Recubrimiento (#/r)	Fuerza de unión (g/pulg.), exfoliación a 180°			Adherencia de Bucle (g/cm ²)	Cizallamiento a 27,58 kPa (horas), 2,54 cm x 2,54 cm/2kg
		Inicial	24 horas, RT	24 horas, 95% RH, 37,8°C		
16	12,0	136,5 AF	465,0 AF	9,0AF	10,10	22,75
17	12,4	16,0 AF	33,0 AF	7,7 AF	2,20	5,82
18	12,8	140,7 AF	714,0 AF	8,3 AF	14,05	15,77
19	12,5	16,0 AF	49,0 AF	10,0 AF	15,80	6,32
20	12,5	31,3 AF	47,7 AF	10,0 AF	17,56	0,03

Tabla IV - Comportamiento de Adhesión de los EVA's sin Formulación (HDPE)

Ejemplo#	Peso de recubrimiento (#/r)	Fuerza de unión (g/in), Exfoliación a 180°	
		Inicial	24 horas, 95%RH, 37,8°C
11	12,6	34,7 AF	41,7 AF
12	12,9	80,3 AF	377 AF
13	12,4	213,0 AF	470 AF
14	12,3	211,3 AF	483 AF
15	12,2	51,3 AF	188 AF
16	12,0	106,5 AF	513,5 AF
17	12,4	96,3 AF	222 AF
18	12,8	568,3 AF	585 AF
19	12,5	56,3 AF	184,7 AF
20	12,5	60,7 AF	45 AF

- 5 Las muestras que contienen NMA son superiores al Ejemplo 11 que no contiene monómero funcional alguno. Las propiedades adhesivas de las muestras que contienen NMA son notablemente satisfactorias para compuestos sin formular. Las propiedades de los copolímeros etileno-acetato de vinilo que contienen los otros comonomeros funcionales resultan también interesantes. Es sorprendente que la exfoliación, el cizallamiento y la adhesividad aumentan a medida que aumenta el nivel de comonomero funcional.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

- 10 Una muestra de DURO-SET E-646 (EVA/N-metilolacrilamida, National Starch and Chemical) con 1% de cloruro de amonio, se testó de igual manera que las muestras 11-20.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Una muestra de DURO-SET E LITE 22 (EVA/N-metilolacrilamida, National Starch and Chemical) se testó de igual manera que las muestras 11-20.

- 15 La Tabla V proporciona los resultados del test para uso como ligante no tejido.

ES 2 393 222 T3

Tabla V – Comportamiento como Ligando No Tejido

Ejemplos	Retención	Adición	Gramos/m ²	Comportamiento de tracción: (dirección transversal a la máquina)				Desgarro
	(%)	total (%)		Condición	carga pk (gf)	Estándar	Elong. Pk (%)	(gf) CMD
Comp. 1 p/1%NH4Cl	21,2	17,4	115,1	seco	7237	200	9,1	232
				1' en 1% Aerosol-OT	4550	167	14,3	
				1' en MEK	4549	178	5,5	
				5' en 3% NaCl	4752	208	14,8	
Comp. 2 Tal como se suministra	19,2	16,1	114,8	seco	7669	466	8,8	228
				1' en 1% Ae- rosol-OT	4278	170	13,3	
				1' en MEK	4961	176	5,8	
				5' en 3% NaCl	4220	176	13,3	
11 (no funcional) Tal como se suministra	19,3	16,2	112,9	seco	2183	47	4,2	252
				1' en 1% Aerosol-OT	323	17	4,0	
				1' en MEK	643	18	2,1	
				5' en 3% NaCl	345	17	4,1	
12 (0,5 NMA) p/ 1% NH4Cl	19,8	16,5	113,9	seco	3007	76	5,2	228
				1' en 1 % Aerosol-OT	1526	46	9,5	
				1' en MEK	1461	58	2,9	
				5' en 3 % NaCl	1607	30	9,5	
13 (4,0 NMA) p/ 1 % NH4Cl	20,1	16,7	113,9	seco	3974	110	5,6	204
				1' en 1 % Aerosol-OT	2686	68	9,3	
				1' en MEK	2833	55	4,1	
				5' en 3°k NaCl	2835	60	9,5	
15 (0,5 ACM) Tal como se suministra	19,8	16,5	114,2	seco	2426	106	4,4	232
				1' en 1 % Aerosol-OT	401	31	4,7	
				1' en MEK	643	28	2,4	
				5' en 3% NaCl	446	27	5,5	
16 6 (4,0 ACM)	20,5	17,0	116,1	seco	3177	109	5,2	236
				1' en 1 % Aerosol-OT	661	61	8,1	

Ejemplos	Retención	Adición	Gramos/m²	Comportamiento de tracción:			Desgarro	Elmendorf
	(%)	(%)		(dirección transversal a la máquina)				
				Condición	carga pk (gf)	Estándar	Elong. Pk (%)	(gf) CMD
Tal como se suministra				1' en MEK	986	68	2,7	
				5' en 3% NaCl	764	37	8,8	
17	19,5	16,4	114,2	seco	2384	61	4,6	244
(1,0 HEA)				1' en 1% Aerosol-OT	384	10	4,4	
Tal como se suministra				1' en MEK	593	33	2,0	
				5' en 3% NaCl	418	26	5,2	
18	20,5	17,0	113,1	seco	2315	99	5,3	252
(3,0 HEA)				1' en 1 % Aerosol-OT	305	21	5,4	
Tal como se suministra				1' en MEK	600	21	2,8	
				5' en 3 % NaCl	347	15	5,7	
19	18,6	15,7	111,5	seco	2288	56	3,9	232
(0,5 AMPS)				1' en 1% Ae-rosol-OT	297	19	4,0	
Tal como se suministra				1' en MEK	582	33	2,3	
				5' en 3% NaCl	336	19	4,5	
20	19	16,0	112,2	seco	2357	61	4,0	212
(4,0 AMPS)				1' en 1% Aerosol-OT	582	45	6,1	
Tal como se suministra				1' en MEK	765	91	2,3	
				5' en 3% NaCl	636	35	6,0	

Ejemplos 21-23 (Niveles mayores de NMA)

Se prepararon los Ejemplos 21-23 análogamente a los ejemplos 11-20. La Tabla VI resume la composición estimada de estos polímeros.

5

Tabla VI - Composición de los Polímeros EVA con Más NMA

Ejemplo#	Composiciones en Partes (g)		
	Etileno (est.)	Acetato de Vinilo (est.)	Monómero funcional (X g)
21	60	35	5,0 N-Metilol-acrilamida (609,10 g)
22	60	34	6,0 N-Metilol-acrilamida (731,35 g)
23	60	32	8,0 N-Metilol-acrilamida (975,13 g)

Ejemplo 24 (Uso de estabilizador coloidal polímero)

Síntesis del coloide polímero: Un matraz de vidrio de 2 litros con 4 bocas equipado con condensador, termómetro y agitador de ancla de acero inoxidable se carga con 471,1 gramos de agua desionizada. El matraz se purgó con una corriente suave de nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 16,6 gramos de ácido acrílico y 166,8 gramos de AMPS sódico, y la mixtura se calentó a 80°C con un baño de agua. A 76°C, se añadieron una solución de 15 gramos de agua desionizada y 0,5 gramos de persulfato de sodio y se dejó que la reacción se calentara a 80°C. La solución se mantuvo a 80°C, después de lo cual se enfrió y se descargó. La solución resultante tenía 15,3% de sólidos con un pH de 3,1.

Se cargó un reactor de 10 litros con 5.444,97 g de agua, 889,71 de polímero y el coloide polímero arriba descrito, 5,12 g de sulfato hexahidratado (solución al 1%), 5,12 g de VERSENE, 0,51 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio, 0,17 g de acetato de sodio y 51,15 g de acetato de vinilo. El pH de la carga inicial (sin acetato de vinilo) era 3,5 y no se ajustó más. El reactor se purgó de luego con hidrógeno y con etileno y se calentó con agitación a 50°C, después de lo cual se presurizó a 800 psi (5.516 kPa) de etileno. La adición de una solución de hidropéroxido de t-butilo (128,16 g de agua y 26,47 g de hidropéroxido de t-butilo) y una solución tamponada de formaldehido-sulfoxilato de sodio (128,16 g de agua, 23,59 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio y 1,11 g de acetato de sodio) se inició a una tasa de adición de 2 horas. La muestra de temperatura indicó la iniciación, la temperatura de la camisa se aumentó a 70°C y se inició una adición lenta de una mixtura de monómeros emulsionada constituida por 294,11 g de agua, 12,25 g de TERGITOL 1555, 65,61 g de TERGITOL 15S40 (solución al 70%), 77,59 g de AEROSOL A102 (solución al 31%), 11,83 g de AEROSOL OT-75 (solución al 75%), 76,77 g de vinil-sulfonato de sodio (solución al 25%), 0,58 g de acetato de sodio y 994,23 g de acetato de vinilo a una tasa de 3,5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 65°C, la presión de etileno se aumentó a 1100 psi (7.584 kPa) y se ajustó al modo automático en el que la presión podría mantenerse a 1100 psi (7.584 kPa) durante el curso de la adición lenta. La camisa se enfrió luego a 60°C y se ajustaron manualmente las tasas de oxidante y reductor para mantener una temperatura de reacción de 65°C. La temperatura de la camisa se redujo en caso necesario para controlar la temperatura si las tasas de oxidante y reductor se aproximaban a las tasas mínimas prácticas. Quince minutos después del final de la adición lenta de la mixtura de monómeros emulsionada, se cerró la válvula de etileno y se dejó que descendiera la presión de etileno. Las soluciones de hidropéroxido de t-butilo y formaldehido-sulfoxilato de sodio se alimentaron hasta que la presión de etileno se estabilizó.

Los contenidos se enfriaron luego a 55°C y se transfirieron a una vasija de 20 litros para eliminar cualquier cantidad de etileno sin reaccionar. Se añadieron las soluciones siguientes para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar: 1,79 g de hidropéroxido de t-butilo en 7,29 g de agua y 1,79 g de formaldehido-sulfoxilato de sodio en 7,29 g de agua.

Las propiedades físicas del látex eran:

% sólidos	27,3%
Viscosidad	94 cP
pH	5,2

El lote era estable.

Ejemplo de Referencia 25 (Proceso coloidal en situ)

Un matraz de vidrio de 2 litros con 4 bocas, equipado con condensador, termómetro y agitador de ancla de acero inoxidable se carga con 753 gramos de agua desionizada. El matraz se purgó con una corriente suave de nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 30 gramos de ácido acrílico y 60 gramos de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, sal de sodio (AMPS sódico), y la mixtura se calentó a 80°C con un baño de agua. A 76°C, se añadieron una solución de 45 gramos de agua desionizada y 1,5 gramos de persulfato de sodio, y se dejó que la reacción se calentara a 80°C. Diez minutos después de la adición de la solución de persulfato de sodio se añadieron una cantidad de 90 gramos de metacrilato de metilo, 150 gramos de acrilato de butilo, 60 gramos de ácido acrílico y 0,30 gramos de dodecil-mercaptano durante 2 horas mediante una bomba de monómeros. La emulsión resultante tenía 29,5% de sólidos con un pH de 2,7 y una viscosidad de 14000 cPs.

Ejemplo de Referencia 26

La polimerización se condujo del mismo modo que en el Ejemplo 25, excepto que el matraz se cargó con 722 gramos de agua desionizada. No se añadió cantidad alguna de ácido acrílico y se añadieron 120 gramos de AMPS de sodio antes de calentar a 80°C. La composición de monómeros era 135 gramos de metacrilato de metilo, 150 gramos de acrilato de butilo, y se añadieron 15 gramos de ácido acrílico. Se eliminó el dodecil-mercaptano de la composición de adición lenta de monómeros. La emulsión resultante tenía 31,4% de sólidos con un pH de 2,6 y una viscosidad de 65,5 cps. Los films de polímero secos se dispersaban en agua, pero eran insolubles en soluciones salinas al 3%.

Ejemplo de Referencia 27

La polimerización se condujo del mismo modo que en el Ejemplo 25, excepto que el matraz se cargó con 733 gramos de agua desionizada. Se añadieron 10 gramos de ácido acrílico y 100 gramos de AMPS de sodio antes de calentar a 80°C. La composición de monómeros era 135 gramos de metacrilato de metilo, 150 gramos de acrilato de butilo, y se añadieron 15 gramos de ácido acrílico. La emulsión resultante tenía 29,8% de sólidos con un pH de 2,7 y una viscosidad de 510 cps. Los films de polímero secos se dispersaban en agua, pero eran insolubles en soluciones salinas al 3%.

Ejemplo de Referencia 28

La polimerización se condujo del mismo modo que en el Ejemplo 26, excepto que el matraz se cargó con 645 gramos de agua desionizada. Se añadieron aproximadamente 2,5 gramos de ácido acrílico y 25 gramos de AMPS de sodio antes de calentar a 80°C. Se hicieron adiciones posteriores de 20 gramos de agua desionizada y 5 gramos de hidróxido de amonio. La emulsión resultante tenía 29,7% de sólidos con un pH de 5,8 y una viscosidad de 18 cps. Los films de polímero secos se dispersaban en agua, pero eran insolubles en soluciones salinas al 3%.

Ejemplo de Referencia 29

La polimerización se condujo del mismo modo que en el Ejemplo 28, excepto que el matraz se cargó con 643 gramos de agua desionizada. La composición de adición lenta de monómeros era 90 gramos de metacrilato de metilo, 150 gramos de acrilato de butilo, y se añadieron 60 gramos de ácido acrílico. Se hizo una adición posterior de 20 gramos de agua desionizada y 13,3 gramos de hidróxido de sodio. La emulsión resultante tenía 29,6% de sólidos con un pH de 3,8 y una viscosidad de 32 cps. Los films de polímero secos se dispersaban en agua, pero eran insolubles en soluciones salinas al 3%.

Ejemplo de Referencia 30

La polimerización se condujo del mismo modo que en el Ejemplo 25, excepto que el matraz se cargó con 600 gramos de agua desionizada. Se añadieron luego 2,5 gramos de ácido acrílico, 25 gramos de AMPS de sodio, 3 gramos de metacrilato de alilo y 30 gramos de acrilato de butilo, y la mezcla se calentó a 80°C. La composición de monómeros era 135 gramos de metacrilato de metilo, 120 gramos de acrilato de butilo, y 15 gramos de ácido acrílico. La emulsión resultante tenía 31,3% de sólidos con un pH de 5,9 y una viscosidad de 198 cps. Los films de polímero secos se dispersaban en agua, pero eran insolubles en soluciones salinas al 3%.

Ejemplo de Referencia 31

La polimerización se condujo del mismo modo que en el Ejemplo 25 excepto que, en lugar de preparar un coloi-de en situ se utilizó un estabilizador preparado previamente. El estabilizador se preparó disolviendo en 55 g de una mixtura acetona/agua (70/30): 43,3 de ácido acrílico, 10,7 g de AMPS, 35,2 g de acetato de butilo, y 20 g de acrilato de 2-etilhexilo. Se disolvieron luego 0,5 g de iniciador 2,2-azobisisobutironitrilo en 20 ml de acetona. La mixtura se purgó con nitrógeno. Se añadieron 120 g de una mixtura acetona/agua (70/30) a un reactor y se calentó a reflujo en una atmósfera de nitrógeno. La mixtura de monómeros y la solución de iniciador se añadieron simultáneamente al reactor durante 2 horas, y se dejó que continuara la polimerización 2 horas más. Se eliminó la acetona por destilación y se añadieron 400 g de agua desionizada para formar un estabilizador polímero al 15%. Se utilizaron 33,33 gramos de la solución de estabilizador al 15% para estabilizar el látex. El látex resultante tenía 30,0% de sólidos con un pH de 3,5. Los films secos se dispersaban en agua, pero eran insolubles en soluciones salinas al 3%.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un polímero en emulsión etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno, que comprende más de 55% en peso de etileno y hasta 25% en peso de otro monómero funcionalizado, que comprende:
- 5 a) formar una carga inicial que comprende de 0 a 10% en peso de monómero, y un nivel de estabilizador comprendido entre 0,5 y 10% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión;
- b) mantener una concentración de etileno superior a 34,47 bar (500 psi); y
- 10 c) añadir lentamente una alimentación de monómeros durante un periodo de 1 a 10 horas, y a una temperatura de reacción de 25 a 100°C, en donde el polímero resultante está exento de monómeros que contienen carboxilo.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicha concentración de etileno es superior a 48,26 bar (700 psi), dicha alimentación de monómeros se añade durante un periodo de 2 a 6 horas, y la temperatura de reacción es de 50 a 80°C.
- 15 3. Una emulsión etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno, que comprende un estabilizador en una cantidad de 0,5 a 10% en peso y un polímero que comprende más de 55% en peso de etileno y hasta 25% en peso de otro monómero funcionalizado, en la cual dicho polímero está exento de monómeros que contengan carboxilo.
4. La emulsión etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno de la reivindicación 3, que comprende vinil-sulfonato de sodio.
- 20 5. El polímero en emulsión etileno-acetato de vinilo con alto contenido de etileno de la reivindicación 3, que comprende N-metilol-acrilamida.