

15
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

INTRODUCCION AL DESARROLLO DE
EMULSIONES ACRILICAS

MARIA CONCEPCION ALDRETE LOPEZ

INGENIERO QUIMICO

México, D. F.

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESU
AGE 1975
FECHA 1975
FISC 1174 141
0



QUINICA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROF. JULIO TERAN ZAVALAETA.

VOCAL: PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO.

SECRETARIO: PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN.

1er. SUPLENTE: PROF. ROLANDO BARRON RUIZ.

2do. SUPLENTE: PROF. MARGARITA GONZALEZ TERAN.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DOMICILIO PARTICULAR DEL SUSTENTANTE.

ASESOR DEL TEMA:

ING. FERNANDO ITURBE HERMANN.

SUSTENTANTE:

MARIA CONCEPCION ALDRETE LOPEZ.

A MIS PADRES:

SR. JOSE G. ALDRETE CUELLAR (+ 1972)
SRA. LUZ MARIA LOPEZ DE ALDRETE.

CON PROFUNDO CARIÑO

Y ETERNO AGRADECIMIENTO.

A MIS HERMANOS.

A MIS SOBRINOS.

A MIS MAESTROS.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS.

A MI QUERIDA ESCUELA.

- I.- INTRODUCCION.
- II.- GENERALIDADES.
- III.- METODOS DE POLIMERIZACION.
- IV.- FUNDAMENTOS DE POLIMERIZACION EN EMULSION.
- V.- VARIABLES DE PROCESO EN LAS POLIMERIZACIONES EN EMULSION.
- VI.- METODOS A ESCALA DE LABORATORIO PARA LA POLIMERIZACION EN EMULSION DE MONOMEROS ACRILICOS.
- VII.- FABRICACION DE POLIMEROS ACRILICOS EN EMULSION.
- VIII.- ALMACENAMIENTO Y TRANSFERENCIA DE POLIMEROS ACRILICOS EN EMULSION.
- IX.- METODOS DE PRUEBA PARA LA EVALUACION DE EMULSIONES DE POLIMEROS ACRILICOS.
- X.- APLICACIONES INDUSTRIALES DE EMULSIONES ACRILICAS.
- XI.- REFERENCIAS DE LITERATURA.
- XII.- BIBLIOGRAFIA.

Capítulo I
Introducción.

Debido a que la literatura existente en lo que se refiere a emulsiones acrílicas, se encuentra dispersa y parte de ella no es útil desde el punto de vista práctico en la industria, surgió la inquietud de recopilar y seleccionar la información adecuada para una persona recién --- egresada de Ingeniería Química o Química y que se inicie - en el área de emulsiones acrílicas.

Este trabajo está diseñado para servir de base o tal vez de guía para trabajar en el área mencionada y -- por eso en el mismo se exponen generalidades, métodos de - polimerización, fundamentos de polimerización en emulsión, variables de proceso en las polimerizaciones en emulsión, métodos a escala de laboratorio para la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos, fabricación de polímeros acrílicos en emulsión, almacenamiento y transferencia de - polímeros acrílicos en emulsión, métodos de prueba para la evaluación de emulsiones de polímeros acrílicos, aplicaciones industriales de emulsiones acrílicas y referencias de literatura.

Los temas expuestos corresponden a los conceptos mínimos necesarios y el orden en que se incluyen se debe a la serie de pasos o etapas lógicas a seguir, de acuerdo a la experiencia, en la consecución de estos productos.

Espero que este breve estudio alcance las final

lidades que me han motivado, ya que una de mis preocupaciones ha sido lograr que esta exposición sea clara, metódica y útil para la industria mexicana, dada la creciente demanda de estos productos y la necesidad imperante de independencia económica de nuestra industria en este aspecto.

Capítulo II.

Generalidades

Una emulsión es un fluido que consiste de una mezcla microscópicamente heterogénea de dos fases líquidas normalmente inmiscibles, en la cual un líquido forma partículas diminutas suspendidas en el otro líquido.

Las emulsiones acrílicas son líquidos de color blanco lechoso, que contienen un determinado porcentaje de sólidos de polímero, el resto es agua y pequeñas cantidades de emulsionantes, coloides protectores y otros aditivos.

Las emulsiones de polímero acrílico han sido desde hace tiempo, bastante comerciales; de hecho, su uso como revestimientos para cuero, en el período de 1925-1930, fue la primera aplicación comercial de polímeros acrílicos. Desde entonces han sido adoptados como revestimientos, acabados y aglutinantes para cuero, textiles y papel, así como para revestimientos exteriores e interiores en el hogar y en la industria, como adhesivos, laminantes, elastómeros, pulidores para el piso, y en otros muchos campos de aplicación.

La aceptación constantemente creciente de estos productos, se desprende de su versatilidad y de la amplia escala de sus composiciones y propiedades, así como de su estabilidad inherente, durabilidad y caracterís-

ticas pigmento-aglutinante, además de que, en muchas aplicaciones, es ventajoso manejar polímeros en emulsión, a base de agua, en lugar de soluciones en solventes peligrosos y costosos. (2)

Capítulo III.
Métodos de
Polimerización.

Los métodos comercialmente usados en los procesos de polimerización, pueden ser divididos en dos grupos:

- I. Sin diluyentes {
 - 1.- Usualmente designado como polimerización en masa, volumen o bloque.

- II. Con diluyentes {
 - 2.- En un sistema homogéneo o polimerización en solución.
 - 3.- En un sistema heterogéneo con agua como diluyente. {
 - 4.- En suspensión.
 - 5.- En emulsión.

1.- En la polimerización en volumen o masa, se disuelve una pequeña cantidad de iniciador en el monómero y se suministra calor.

Este método es difícil de controlar debido a la dificultad para eliminar del sistema, el calor desprendido.

dido de la polimerización, una vez que se inicia la reacción.

2.- En la polimerización en solución, el monómero se disuelve en un solvente y la reacción se lleva a cabo mediante la adición de un iniciador y el suministro de calor.

Debido a la dificultad para disolver los polímeros preparados mediante la polimerización en volumen, - cuando el polímero es para ser usado en un solvente, usualmente es preparado mediante polimerización en solución en tal solvente. El método es especialmente apropiado para la preparación de polímeros de peso molecular bajo a medio. Polímeros de peso molecular alto no solamente son - difíciles de preparar mediante polimerización en solución, sino que la alta viscosidad de las soluciones de tales polímeros, hace difícil y costoso su manejo.

3.- Este método es conocido como polimerización en emulsión o suspensión, dependiendo de si el polímero permanece disperso o no.

4.- En la polimerización en suspensión o en perla, el monómero se suspende como pequeñas gotas en un medio, generalmente agua, en el que es virtualmente insoluble. Se utilizan agitación y cantidades pequeñas de -- emulsionantes para impedir que las gotitas y posteriormen

te las partículas de polímero insoluble, se aglomeren. La polimerización se lleva a cabo mediante la adición de un iniciador y el suministro de calor.

5.- La polimerización en emulsión es la técnica principal, ya que industrialmente es muy importante. Aquí, el monómero se solubiliza y dispersa en agua, por medio de emulsificantes y agitación. La polimerización se efectúa mediante la adición de un iniciador y el suministro de calor. También se incluyen coloides protectores y reguladores de pH, en los sistemas en emulsión.

Se caracteriza por la seguridad y economía de emplear agua como un medio de polimerización, la facilidad para controlar la temperatura, la velocidad y terminación de la reacción y la conveniencia de aplicación del polímero como una dispersión acuosa.

El producto formado es realmente una suspensión de partículas sólidas muy pequeñas de polímero, en un sistema acuoso.(3)

Capítulo IV.
Fundamentos de
Polimerización
en emulsión.

El proceso de polimerización en emulsión es - muy complejo, ya que involucra raramente menos de cuatro ingredientes y frecuentemente, variaciones en las condi-- ciones de reacción. La mayor parte del conocimiento del proceso es empírico aún cuando el entendimiento teórico - está mejorando lentamente.

A. EMULSIONES Y SUS PROPIEDADES.

Una emulsión es un sistema de dos fases que - puede contener dos líquidos que son mutuamente insolubles o muy poco solubles bajo condiciones normales, al que se añade un emulsificante.

En emulsiones de aceite en agua, que son el - objeto de este trabajo, la fase externa es agua contenien do sales, reguladores de pH, iniciadores y saturada con - emulsificante. La fase oleosa interna, puede consistir de micelas hinchadas del emulsificante y gotas de monóme- ro, al principio de una reacción de polimerización, o en el producto final, partículas poliméricas sobre cuyas su- perficies se adsorbe el emulsificante. Si no está present e el emulsificante, pueden producirse mediante vigorosa agitación, emulsiones de breve durabilidad. La adición de un agente tensoactivo apropiado, en cantidades superior es a la concentración crítica, permite la dispersión de

la fase de monómero, mediante agitación, en un sistema estable. A una concentración del emulsificante, algo superior, se impide la floculación de las partículas poliméricas, durante o después de la reacción, a menos que la composición o la energía del sistema se modifique grandemente. La desemulsificación puede producirse añadiendo electrolitos o solventes miscibles en agua, mediante evaporación o congelación, o mediante esfuerzo mecánico fuerte.

Los agentes tensoactivos, entre los cuales, - los emulsificantes son una clase especial, son sustancias que tienen solubilidad limitada en agua, pero que -- son capaces de formar agregados hidratados o partículas - coloidales dispersas denominadas micelas, cuando se excede la concentración crítica de micela (C.M.C.).

Estos agregados frecuentemente comprenden 50 a 100 moléculas de agente tensoactivo y son capaces de absorber agua y monómeros.

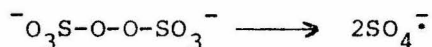
Las micelas pueden formarse debido a que las moléculas de agente tensoactivo están compuestas de porciones polares o iónicas mutuamente repelentes y porciones no polares o no iónicas. En estos agregados, las porciones hidrofílicas, polares o iónicas, están orientadas hacia la fase externa o acuosa, mientras que las porciones hidrofóbicas, no polares o no iónicas, están orienta-

das hacia adentro. El sistema completo se estabiliza en la interfase entre el agua y las micelas, mediante una capa eléctrica doble o mediante una atmósfera asociada de moléculas de agua. Cuando está presente un monómero (u otro líquido insoluble en agua), las micelas están algo hinchadas por la absorción de monómero, aumentando de esta manera la solubilidad del último. El grado de solubilización depende del monómero y del emulsificante; hablando relativamente, el aumento es usualmente mayor para los monómeros menos solubles. Si la concentración de monómero excede esta solubilidad mejorada, el resto puede romperse mediante agitación para formar gotas emulsificadas, parcialmente estabilizadas, mediante la adsorción de algún emulsificante en sus superficies. El número relativo y el tamaño de las micelas y gotas de monómero, son importantes. En la técnica usual, hay aproximadamente 10^{10} - 10^{11} gotas de monómero por mililitro de agua, que tienen diámetros de aproximadamente 1 micra (10,000 Å) o más y - aproximadamente 10^{18} micelas por mililitro, con diámetros de 50-100 Å. Se mostrará en la siguiente sección que el diámetro de las partículas poliméricas depende de las concentraciones del emulsificante e iniciador.

B. POLIMERIZACION EN EMULSION.

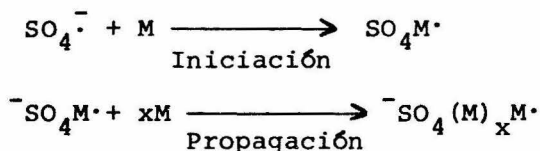
El cuarto ingrediente de una mezcla de polimero

rización, que diferencia estas mezclas, de emulsiones ordinarias, es el iniciador, una sustancia o combinación de sustancias, capaz de suministrar radicales libres. En las polimerizaciones acrílicas en emulsión, se utilizan normalmente como iniciadores, sales peroxídicas solubles en agua, tales como persulfato de potasio o amonio; algunas veces también pueden agregarse cantidades pequeñas de peróxidos. Las partículas de iniciación resultan a partir de la disociación del anión persulfato, a temperaturas suficientemente elevadas, en aniones de radical sulfato.



El régimen de disociación se incrementa con la temperatura o en presencia de iones polivalentes de activación y/o agentes de reducción. A las concentraciones de persulfato, normalmente empleadas, se forman aproximadamente 10^{13} radicales por mililitro de agua por segundo, a 50°C .

Una proporción grande de estos radicales primarios, es efectiva en la iniciación de polimerización, que empieza mediante ataque de los aniones de radical sulfato sobre las moléculas de monómero (M) disueltas en la fase acuosa, para formar nuevos radicales de ión:

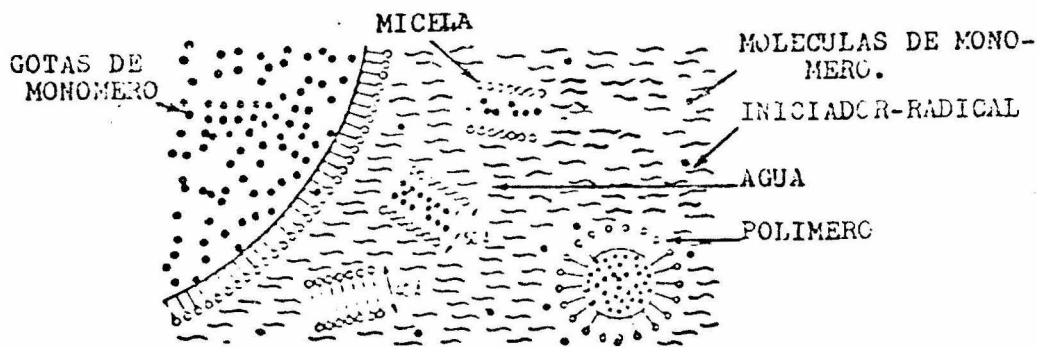


Las cadenas empiezan a desarrollarse mediante la adición de más moléculas de monómero a los radicales - en la fase acuosa. Los radicales que contienen polímero entran pronto a las micelas en donde se continúa la propa- gación de la cadena mediante el ataque del monómero solu- bilizado. Los radicales entran a las micelas en lugar de a las gotas monoméricas ya que, como se mostró antes, el número de micelas es enormemente mayor. Los radicales - también pueden verse como cuerpos semejantes a cuerpos -- tensoactivos que tienen porciones iónicas y no iónicas y, puesto que son capaces de participar en el equilibrio di- námico entre el micelar y el emulsificante disuelto, su - movimiento hacia las micelas se favorece. El desarrollo de las cadenas polimerizadas dentro de las micelas, es -- muy rápido y está soportado por la rápida difusión de mo- nómero a partir de las gotas hacia las micelas de desarro- llo. Como resultado de este desarrollo, las micelas se expanden tremendamente y las partículas poliméricas lo-- gran eventualmente un diámetro de 0.1-1 micras (1000- - 10,000 Å). La situación existente en la mezcla de reac-

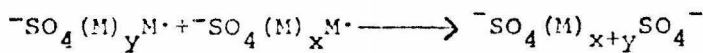
ción se traza en la Figura 1.

FIGURA 1

REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UNA POLIMERIZACION EN EMULSION

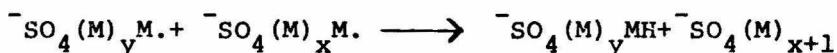


El proceso de propagación se termina cuando un segundo radical entra a la micela en donde está ocurriendo el desarrollo y se combina en forma más o menos rápida con la cadena radical original:



Terminación (mediante combinación)

Aún cuando la reacción de terminación proporcionada en la ecuación, involucra combinación, algunos radicales de polímero pueden terminarse mediante desproporción:



Terminación (por desproporción)

El ataque del segundo radical es poco frecuente comparado con los regímenes de propagación de los monómeros acrílicos; de esta manera las cadenas tienen oportunidad de hacerse muy largas. En el caso de polímeros en emulsión acrílica, los pesos moleculares, por lo tanto, frecuentemente son superiores a 1×10^6 . Bajo algunas circunstancias, especialmente en partículas de polímero-monómero, viscosas, grandes, el segundo radical entrante no puede ponerse en contacto con el radical de desarrollo existente en la partícula y, por lo tanto, empieza la propagación de una segunda cadena. Los radicales de iniciación continúan entrando a las partículas de tiempo en tiempo para iniciar nuevas cadenas o terminar antiguas -- hasta que el monómero se agota completamente.

A medida que se expanden las micelas, las moléculas de agente tensoactivo disuelto, se adsorben sobre las superficies de las partículas poliméricas en desarro-

llo. El agente tensoactivo micelar va gradualmente hacia la solución y luego se absorbe, de manera que las micelas desaparezcan en total a aproximadamente 10-20% de conversión de monómero. Al final del proceso, se absorbe todo menos una pequeña proporción de emulsificante, en partículas poliméricas. La difusión de monómeros a partir de las gotas, en las partículas en desarrollo, continúa hasta que también se consumen las gotas; en el caso de metacrilato de metilo, ésto ocurre a aproximadamente 30% de conversión. Desde este punto en adelante, el régimen de polimerización, que es relativamente constante durante las primeras etapas, deberá esperarse que disminuya. En la mayoría de las polimerizaciones acrílicas, sin embargo, esto no sucede sino hasta mucho después, y, por lo tanto, la reacción prosigue rápidamente a una conversión virtualmente cuantitativa. El número final de partículas, que permanecen substancialmente sin cambiar, después de la desaparición de las micelas, es considerablemente menor al número de micelas, debido a que las últimas se han desintegrado, después sólo una pequeña proporción (aproximadamente 1 en 700-1000) ha proporcionado los sitios de reacción. En el producto en emulsión final, la concentración usual de las partículas poliméricas que tienen diámetros de 0.1-1 micras, es aproximada-

mente 10^{13} a 10^{15} por mililitro de agua.

El régimen total de polimerización R_p se describe en términos del número de partículas por litro de fase orgánica N , el régimen constante de propagación k_p , la concentración de monómero \bar{M} y el número de Avogadro, $N_A = 6.06 \times 10^{23}$:

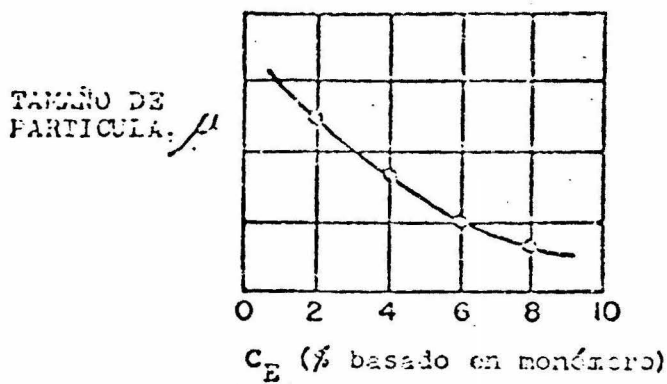
$$R_p = N k_p \bar{M} / 2 N_A$$

Esta ecuación muestra que la velocidad de polimerización depende directamente del número de partículas, que a su vez es proporcional a la concentración de emulsificante, C_E , e iniciador, C_I , mediante la siguiente relación exponencial:

$$N \propto C_E^{0.6} \times C_I^{0.4}$$

Puesto que el tamaño de partícula es inversamente proporcional al número de partículas, el tamaño de partícula a concentración constante de iniciador, baja exponencialmente con el aumento de concentración del emulsificante y se acerca a un valor mínimo a aproximadamente 8% de emulsificante (basado en el monómero). Esta relación se muestra en términos generales en la Figura 2. La forma exacta de la curva será influenciada por el polímero y la naturaleza del emulsificante.

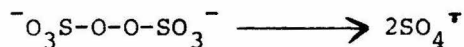
FIGURA 2



Podría obtenerse una curva semejante para la -- relación de tamaño de partícula a concentración de iniciador. Desde un punto de vista práctico, sin embargo, la influencia principal sobre tamaño de partícula, es la concentración de emulsificante, debido a que la concentración de iniciador no varía a través de una escala muy amplia.

C. SISTEMAS DE INICIACION.

Como se indica en lo que antecede, las sales -- de persulfato son los iniciadores principales usados en los procesos de polimerización en emulsión acrílica. La disociación térmica en los eslabones peroxi de aniones persulfato, forma aniones de radical sulfato, que actúan como -- los iniciadores primarios:



La velocidad de disociación y, por lo tanto, la concentración de radicales, aumenta con la temperatura y con la concentración de persulfato, mediante una ley de primer orden, a temperatura constante (Cuadro 1). A partir de las constantes de velocidad a 50-90°C., la energía de activación para la disociación, se ha calculado como 33.5 kcal/mol.

CUADRO I

Concentración de radicales en solución de persulfato de potasio 0.01M (pH 10)

Temperatura, °C.	Radicales/ml. seg.
50	8.4×10^{12}
70	1.7×10^{14}
90	2.5×10^{15}

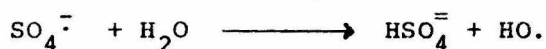
Aún cuando pueden ocurrir reacciones de descomposición inducidas y secundarias, estas se suprimen gradualmente en presencia de un monómero polimerizable.

La velocidad de disociación de persulfatos a una temperatura determinada, puede acelerarse mucho

por la adición de ciertos agentes reductores y/o cantidades pequeñas de ciertas sales de metales polivalentes que actúan como activadores. Además del aumento de concentración de los radicales, estos sistemas de compuestos (sistemas de reducción oxidación) también exhiben períodos de inhibición bastante reducidos en comparación con los de los propios persulfatos. Los componentes de agentes de reducción principales, de los sistemas de reducción-oxidación, son sales de los oxiácidos inferiores de azufre, tales como bisulfito de sodio (NaHSO_3) o metabisulfito -- ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y sulfoxilato formaldehído de sodio ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Las sales de hierro tales como sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o sulfato de amonio ferroso --- ($\text{Fe} \left[\text{NH}_4 \right]_2 \left[\text{SO}_4 \right]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) son las usadas más comunmente como activadores. Cuando los tres compuestos de un sistema de reducción-oxidación, están presentes, la energía de activación para la disociación de aniones de persulfato, se reduce de 33.5 kcal/mol hasta alrededor de 12 kcal/mol; es esta gran reducción en requerimiento de energía, lo -- que facilita la formación de radicales en la iniciación -- de reducción-oxidación.

Hay indicaciones de diferencias entre los iniciadores reales involucrados en los sistemas térmicamente

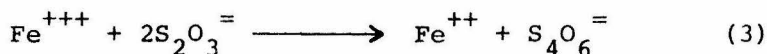
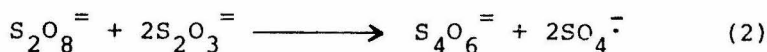
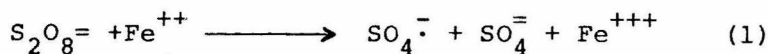
activados y químicamente activados. La información sobre la naturaleza de la especie de iniciación real, puede obtenerse mediante análisis de los grupos finales en los -- productos de polímero. Los métodos de vestigios y quími- cos, han indicado la presencia de grupos finales de sulfa to, como sería de esperarse a partir de la formación de - estos radicales, mediante la disociación de persulfato. - Los estudios colorimétricos de polímeros producidos me- diante procesos de reflujo con persulfato solo, han encon- trado grupos finales tanto de sulfato como de hidroxilo;- la presencia de grupos hidroxilo sugiere que una reacción secundaria entre los radicales de sulfato y agua, puede - producir radicales hidroxilo, también capaces de iniciar la polimerización:



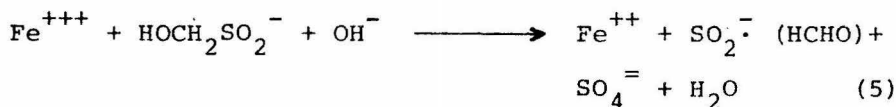
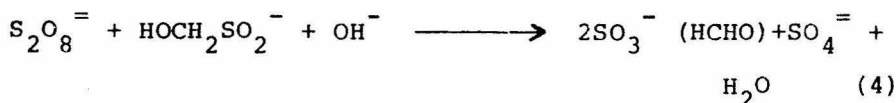
Los componentes de persulfato y agente reduc- tor de los iniciadores de oxidación-reducción, proporcio- nan grupos finales de sulfato y sulfonato, respectivamen- te. Es posible que la naturaleza de los grupos finales - ejerza una influencia sobre la estabilidad, sensibilidad al agua y corrosividad de emulsiones poliméricas.

Aún cuando las reacciones en un sistema de -- iniciador de tres componentes son complejas, las siguien-

tes son probablemente las más importantes e ilustran las posibilidades; el tiosulfato es un agente reductor típico:



Las ecuaciones (2) y (3) pueden reemplazarse por ecuaciones semejantes para el sulfoxilato formaldehído de sodio:



La velocidad de formación de radicales es más sensible a la concentración de ión ferroso, menos dependiente del agente reductor y todavía menos dependiente del persulfato. Esto sugiere que la etapa de determinación de velocidad, es la reducción de iones férricos a ferrosos (ecuaciones 3 ó 5). El hecho de que ocurran períodos breves de iniciación con mezclas de ión ferroso y

mezclas de persulfato, sustenta esta hipótesis. Estas po
limerizaciones llegan pronto a un alto, debido a la rápi-
da conversión a ión - férrico, pueden renovarse añadiendo
el agente reductor, completando de esta manera el ciclo -
de iones ferroso-férrico-ferroso mediante lo cual se for-
ma un suministro constante y copioso de radicales prima--
rios. (2)

Capítulo V.
Variables de
proceso en las
polimerizacioo
nes en emulsión.

Las principales materias primas que se emplean en procesos de polimerización en emulsión, son: la fase dispersa-monómero, la fase continua-agua, el agente tensoactivo o emulsificante, el coloide protector y el iniciador. Además, frecuentemente se incluyen reguladores de pH, reguladores de cadena y otros modificadores.

La elección del tipo y cantidad de emulsificante, coloide protector e iniciador, en una reacción de polimerización, permite la preparación de emulsiones con diferentes propiedades.

También se alteran las propiedades de las emulsiones, mediante el uso de comonómeros en el sistema de polimerización.

El éxito y la eficiencia de los procesos de emulsión, dependen de la calidad y cantidad de dichos componentes, así como de la temperatura, tiempo, programa de adición y agitación.

Además, los aditivos postpolimerización hacen posible otras variaciones al producto.

A. COMPONENTES.

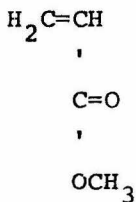
1.- Monómeros acrílicos.

a. Propiedades generales.

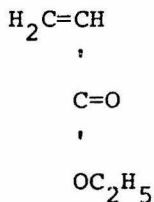
Los esteres acrílicos más comerciales son los

acrilatos de metilo, etilo, butilo y 2-etilhexilo, los cuales son líquidos incoloros, de olor acrílico característico. Y son representados por las siguientes fórmulas estructurales:

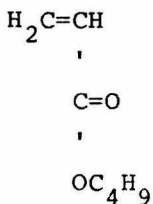
Acrilato de metilo



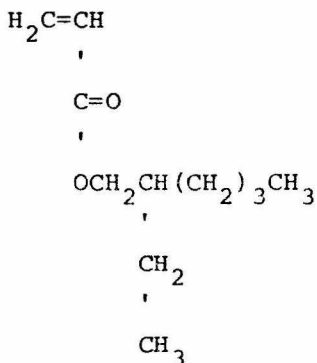
Acrilato de etilo



Acrilato de butilo



Acrilato de 2-etilhexilo



Las propiedades físicas, especificaciones y contenidos de inhibidor de estos monómeros, se enumeran en los Cuadros II y III siguientes:

CUADRO II
Propiedades Físicas .

	Acrilato de metilo	Acrilato de etilo	Acrilato de butilo	Acrilato de 2-etilhexilo
Punto de ebullición a 760mm.Hg.ABS, °C.	79.9	99.3	146.1	213.5
Punto de ebullición a 100mm.Hg.ABS, °C.	27.7	43.7	85.1	146.7
Punto de congelación, °C.	←-76	←-76	-54.5	←-76
Peso molecular, calculado	86.09	100.11	128.17	184.16
Solubilidad en agua, a 20°C., % en peso	5.48	1.50	0.32	0.34
Solubilidad de agua en, a 20°C., % en peso	2.29	1.24	0.53	0.23
Viscosidad a 25°C., c.p.	0.49	0.56	0.81	1.54

CUADRO III

Especificaciones y contenidos de inhibidor.

	Acrilato de metilo	Acrilato de etilo	Acrilato de butilo	Acrilato de 2-etilhexilo
Contenido de acrilato, % en peso	98.0-99.5	98.0-99.5	97.0-99.5	97.0-99.5
Acidez, como ácido acrílico, % en peso	0.004-0.009	0.004-0.009	0.01-0.009	0.01-0.009
Color, APHA	10	10	30	75
Destilación a 760mm., °C. (ASTM D-1078)				
Primera gota	78.8	97.0	144.0	213.0
5 - 95%	79.3-81.5	98.2-100.1	146.2-148.0	215.3-219
Ultima gota	82.0	100.3	148.5	229.0
Contenido de Propionato, % en peso	0.05	0.05	0.05	0.05
Indice de refracción, n_D^{20}	1.4013-1.4028	1.4048-1.4063	1.4170-1.4185	1.4340-1.4355
Densidad específica, 20/20°C.	0.9561-0.9576	0.9227-0.9242	0.9001-0.9016	0.8855-0.8870
Contenido de agua, % en peso	0.10	0.10	0.10	0.10
Contenido de inhibidor, % en peso				
hidroquinona	0.09-0.11	0.09-0.11	0.009-0.011	0.009-0.011
Eter metílico de hidroquinona	0.09-0.11	0.09-0.11	0.009-0.011	0.009-0.011
Eter metílico de hidroquinona	0.018-0.022	0.018-0.022	-----	-----

Teniendo un grupo vinilo reactivo, los esteres de acrilato pueden polimerizarse y experimentar reacciones típicas de adición, por medio de la doble ligadura, igual que otros monómeros vinílicos.

Como estos grupos vinílicos son altamente reactivos, es necesaria la adición de inhibidores durante el embarque o almacenamiento, para evitar reacciones espontáneas.

Ya que la polimerización puede ser iniciada -- por contaminación con algunos compuestos, estos inhibidores se adicionan en cantidades suficientes para retardar o eliminar completamente la polimerización.

Los inhibidores y métodos de remoción de los mismos, cuando son necesarios, se discuten a continuación.

SELECCION DE INHIBIDOR

Generalmente se emplean las siguientes reglas para la selección más apropiada de inhibidor y del contenido del mismo.

Si el proceso requiere el uso de monómero libre de inhibidor, se emplea hidroquinona en un 0.10 por ciento, ya que la hidroquinona puede ser extraída completamente y más fácilmente que el éter metílico de hidroquinona.

Si en el proceso el monómero puede ser polimerizado, conteniendo 0.02 por ciento de éter metílico de hidroquinona, no es necesaria la eliminación de inhibidor y deberá usarse 0.02 por ciento de hidroquinona.

Si se prefieren altos niveles de inhibición, - para almacenamiento y no se desea suprimir el inhibidor, - puede ser utilizado el 0.1 por ciento de éter metílico de hidroquinona.

La hidroquinona tiende a decolorar más los polímeros que el éter metílico de hidroquinona; por lo tanto, a menos que todo el inhibidor deba ser separado, es -- más satisfactorio el éter metílico de hidroquinona, desde el punto de vista del color del producto final.

Se ha encontrado que los acrilatos de etilo y de metilo, inhibidos con 0.02 por ciento de éter metílico de hidroquinona, presentan buena estabilidad, ninguna formación de color, ningún incremento en el contenido de polímero y ninguna disminución en la concentración de inhibidor, durante almacenamiento por periodos hasta de seis meses, a una temperatura de 43°C. Por lo tanto, es recomendado un contenido de 0.02 por ciento de éter metílico de hidroquinona, como el tipo más satisfactorio para la mayoría de los usos.

Aún cuando los monómeros más altamente inhibi-

dos, se han usado y se usan satisfactoriamente en la polimerización en emulsión, se prefieren los monómeros con el mínimo de inhibidor para la preparación de polímeros en emulsión. Su utilización ofrece ventajas económicas y técnicas que se originan de la posibilidad de ciclos de procesado más cortos, períodos disminuidos de inducción, regímenes de reacción total más rápidos, polimerizaciones más reproducibles y más uniformes, conversión de monómeros más completos y color superior. Por lo tanto, las recomendaciones para almacenamiento y manejo de estos monómeros, son idénticas a las de los productos más altamente inhibidos.

REMOCION DE INHIBIDOR

MEDIANTE DESTILACION.- Tanto la hidroquinona como el metiléter de hidroquinona pueden eliminarse mediante destilación instantánea, sencilla, empleando una columna de fraccionación. Debe añadirse inhibidor suficiente al recipiente estable y llevar el nivel de inhibidor a un mínimo de 0.10% antes de que se empiece la operación de destilación. Si se usa una columna de destilación, debe añadirse inhibidor en la parte superior de la columna en el reflujo, para proporcionar inhibición en los platos y en los tubos de descenso y depósitos de sello, para impe---

dir el taponeo y la acumulación de polímero dentro de la columna. La destilación debe llevarse a cabo a una presión tan baja como la temperatura del agua de enfriamiento disponible a los condensadores. Se necesita equipo de vacío apropiado, tal como un expulsor de chorro de vapor, para la operación a presión reducida. Se recomienda que una pequeña corriente de aire se inyecte en el fondo de la columna o aún proporcionar el efecto de inhibición de oxígeno, en el condensador estable y superior. El uso de una columna de fraccionación efectuará la remoción completa de inhibidores de hidroquinona y metiléter de hidroquinona. Un recipiente sencillo, estable, sin platos ni reflujo, producirá un destilado que contiene hasta 20 ppm de inhibidor. El uso de equipo de destilación instantánea, eliminará más efectivamente la hidroquinona que el metiléter de hidroquinona, ya que la hidroquinona es el menos volátil de los dos.

Se recomienda equipo de acero inoxidable para todas las operaciones de destilación. El equipo tal como el alambique, la columna de fraccionación, la línea de vapor, condensador y receptor superior, deben estar diseñados y contruidos para facilidad de desmantelamiento, con objeto de efectuar inspección y limpieza. La línea de vapor y otro equipo asociado debe estar diseñado de tal mane

ra que los "puntos muertos" que permiten que se acumule el monómero no inhibido, se eliminen completamente. También deben evitarse los dobleces agudos o lazos en la tubería.- El tubo y condensador de coraza deben usarse y diseñarse para la condensación de monómero dentro de los tubos, a fin de facilitar la remoción de cualquier polímero que pueda formarse. El equipo de destilación debe incluir dispositivos liberadores de presión adecuados, tales como válvulas de descarga o discos de ruptura. Debe emplearse baja presión de vapor en las bobinas de calentamiento o equipo de transferencia calorífica, para evitar temperaturas de superficie elevadas en la superficie de transferencia térmica. El receptor superior del equipo de destilación, debe ser de volumen pequeño para mantener un tiempo bajo de residencia de monómero no inhibido en el receptor, de preferencia menos de dos horas. La temperatura de receptor debe ser inferior a 25°C. El enfriamiento subsecuente debe proporcionar enfriamiento al monómero hasta 5°C. o menos si no se va a usar inmediatamente.

MEDIANTE LAVADO.- Un procedimiento apropiado para lavar 453.6 kilogramos de monómero, es como sigue:

Se lava dos veces con 9.072 kilogramos de una solución que contiene 2.268 kilogramos de hidróxido de sodio y 11.340 kilogramos de cloruro de sodio por 45.36 kilo

gramos de solución y se lava tres veces con 22.680 kilogramos de agua. La operación de lavado debe efectuarse a 20-25°C. Este procedimiento reducirá la concentración de inhibidor a la escala de 10 a 20 ppm. El equipo necesario - para esta operación incluye un tanque de lavado equipado - con agitador, vidrio de visión, bobinas de enfriamiento, - discos de ruptura apropiados o válvula de descarga, líneas de ventilación y arrestadores de flama. El tanque de lavado y el equipo asociado debe ser de construcción de acero inoxidable. Pueden resultar pérdidas de monómero de hasta 5 por ciento en peso en agua de lavado (en el caso de acrilato de metilo) a partir del procedimiento anterior, debido a la solubilidad del monómero en agua. El grado de remoción de inhibidor puede determinarse midiendo la cantidad de inhibidor presente todavía. (4)

DESCARGA Y ALMACENAMIENTO DE MONOMERO INHIBIDO

A. EMBARQUE EN VOLUMEN.

Los embarques en volumen de ésteres acrílicos - inferiores, normalmente se harán en vagones tanque o carros tanque aislados, aún cuando, con concentraciones superiores de inhibidor, el embarque puede hacerse ocasionalmente en carros o vagones no aislados, especialmente bajo condiciones de invierno. Sin embargo, para embarque en volu-

men, de los monómeros con grado de inhibidor inferior, se recomiendan tanques de almacenamiento aislados y refrigerados para recibir y almacenar este material. Esta recomendación se basa principalmente en la premisa de que el monómero se usará directamente sin remoción de inhibidor y, -- por lo tanto, que es deseable almacenarlo de tal forma que mantenga su calidad original y evitar la formación de un porcentaje fraccional de polímero disuelto, que pueda interferir con el uso pretendido.

Las proporciones en volumen, de monómeros acrílicos, pueden obtenerse en cantidades menores cuando se utilizan vagones tanque en lugar de carros tanque. Las facilidades de almacenamiento deben ser suficientemente grandes como para retener 1-1/2 veces la cantidad de entrega -- en volumen, de modo que el tanque no tenga que vaciarse -- completamente para descargar el nuevo envío.

B. DESCARGA DE CARRO TANQUE Y VAGONES CISTERNA

Se espera que se descargue normalmente el carro tanque o vagón cisterna, rápidamente al recibo. Es innecesario que las líneas de transferencia para los monómeros con bajas concentraciones de inhibidor, estén aislados o enfriados con agua refrigerada. Sin embargo, deben pintarse en blanco si se exponen al sol y disponerse de modo que puedan drenarse completamente sin dejar cavidades. El

drenaje de las líneas se recomienda si pasa más de unos --
cuantos días entre las transferencias.

Con seguridad, los carros cisterna se descar--
gan de preferencia desde la parte superior, usando una jun--
ta oscilable tal como la Ramsco, Estilo 3. Se ha encontra--
do que da buen servicio una bomba autocebadora, tal como --
una LaBour 15 WDPL. El aspecto autocebador es particular--
mente deseable cuando se descarga desde la parte superior
de un vagón cisterna.

Los vagones cisterna usualmente se descargan -
desde el fondo, usando una manguera flexible; o puede usar
se una bomba para hacer la transferencia.

C. ALMACENAMIENTO EN TANQUE.

1. DISEÑO DE TANQUE.

Aún cuando con la inhibición adecuada, es muy
remota la posibilidad de polimerización activa, el daño --
que esta polimerización podría hacer, también debe tomarse
en cuenta al considerar otras precauciones de seguridad, -
particularmente en el almacenamiento de monómeros de acri--
lato en grandes cantidades. En los tambores de almacena--
miento, la relación de superficie externa a volumen de --
contenido, es relativamente grande y así, hay una oportu--
nidad considerable de pérdida de calor hacia las partes --
circundantes, lo que podría impedir el logro de una tempe--

ratura elevada en el tambor, a menos que la polimerización prosiga a un régimen rápido. En un tanque grande, sin embargo, la relación de superficie externa a volumen es mucho menor, habiendo evidentemente menos oportunidad de pérdida de calor hacia las partes circundantes y una mayor tendencia de acumulación de temperatura, en caso de polimerización. Es usual proporcionar discos de ruptura u otros elementos de liberación de presión en tanques que contienen los monómeros. Debe recordarse que pueden requerirse tamaños relativamente grandes de estos dispositivos de seguridad, debido a la caída de presión en el flujo de soluciones viscosas, espumosas, monoméricas-poliméricas a través de las aberturas.

Como se mencionó anteriormente, desde el punto de vista de peligro, las temperaturas de almacenamiento seguras pueden ser tan elevadas como de 38°C. Se recomienda que los tanques grandes y tanques para almacenamiento con concentración baja de inhibidor, se pinten en blanco, para reducir la temperatura máxima debido a calentamiento por los rayos directos del sol. Con el propósito de conservación de calidad, particularmente si el monómero no se va a destilar antes del uso, es deseable enfriar los tanques de almacenamiento, de preferencia por medio de bobinas de enfriamiento. Para aplicaciones extremadamente -

críticas, puede ser necesario usar agua refrigerada en las bobinas de enfriamiento de tanque.

Puesto que los tanques refrigerados tienen la tendencia a recoger la humedad por condensación a partir de aire, durante la respiración debida a los cambios barométricos o al llenado o vaciado de los tanques, todos los tanques refrigerados se equipan con deshumidificadores en las líneas de ventilación. Los deshumidificadores son intercambiadores térmicos tubulares con aire pasando a través de los tubos y agua refrigerada, como se usa en las bobinas de los tanques, pasando a través de la chaqueta. En ocasiones el intercambiador refrigerado, en la línea de ventilación, lleva suplementariamente un secador que contiene cloruro de calcio en bloque. Es deseable que se mantenga bajo el contenido de agua de los monómeros, ya que, especialmente al entrar en contacto con agua líquida, existe la tendencia a la formación de polímero local, particularmente en la interfase y en el monómero disuelto en la fase acuosa, aún cuando pueda haber un inhibidor adecuado en el cuerpo principal del monómero. La humedad también promueve el desarrollo de acidez durante el almacenamiento prolongado.

Si se almacenan acrilato de metilo y de etilo y monómeros de metacrilato de metilo, bajo refrigeración y protegidos de la humedad, pueden retenerse durante un pe

•

ríodo prolongado tal como un año, sin encontrar deterioro objetable en calidad. Se considera una buena práctica, -- proporcionar un termómetro en cada tanque para mostrar la temperatura de los contenidos y para leer y registrar la temperatura diaria. Cuando esté involucrado un cierto número de tanques, se recomienda que la temperatura del contenido de los tanques, se registre por medio de termopares que conducen a un registrador automático. En un tanque grande que no esté equipado con un agitador, es deseable que se proporcionen termómetros a varios niveles. Esto asegurará que la refrigeración es efectiva y que el material se esté almacenando en realidad a la temperatura deseada. Al almacenar monómero exento de inhibidor, que debe restringirse a tanques de acero inoxidable de 18,925 litros o menos, debe instalarse una alarma de temperatura, además del registrador de temperatura.

Los tanques de almacenamiento deben proporcionarse con un disco de ruptura además de la ventilación normal. Los discos de ruptura de plástico que han estado en servicio son más satisfactorios que los discos de aluminio, que tienen una tendencia a flexionarse y a romperse con la respiración del tanque. Para la protección efectiva de un disco de ruptura, el tanque debe ser capaz de soportar la presión requerida para romper el disco.

Para los diámetros mayores, se sugiere un travesano debajo del disco para impedir el bombeo. Una tapa articulada, de metal laminado, galvanizado, protegerá el disco de la rotura accidental. El diseño de la tapa debe hacer necesario el retener la tapa con la mano, de modo -- que caiga por su propio peso y no pueda dejarse abierto -- por error.

Se recomienda que se fije un extinguidor de -- llamas, apropiado, en la ventilación del tanque de almacenamiento. Es muy deseable tener una inspección periódica del arrestador de flama, para determinar el taponeo de polímero, de preferencia cada seis meses.

Frecuentemente, las compañías de seguros tienen requisitos sobre el diseño de las áreas de tanque de almacenamiento. Estos requisitos cubren objetos tales -- como el espaciamiento entre tanques, los diques que rodean los tanques para contener el escape, las líneas de ventilación, alojamientos de concreto para sustentar las patas de acero del tanque, en caso de incendio y líneas de espuma -- contra incendio. Estos requisitos representan un buen diseño, basado sobre la experiencia industrial y deben --- considerarse cuando se diseña un área de almacenamien--- to.

Ocasionalmente se ha hecho la pregunta de si - existe alguna ventaja al colocar los tanques de almacena-- miento de monómero, bajo tierra. En algunos lugares, los reglamentos del gobierno, para incendios, pueden requerir que se use el almacenamiento subterráneo para materiales - inflamables. Excepto en estos casos, se considera que las desventajas en el uso de tanques subterráneos, usualmente pesan más que las ventajas. Desde el punto de vista de -- funcionamiento y mantenimiento, los tanques enterrados son menos deseables ya que es más fácil drenar un tanque com-- pletamente y aflojar el moho y las escamas a través de la válvula de fondo en un tanque sobre la tierra que a través de un tubo de inmersión en un tanque enterrado. Con tan-- ques sobre la tierra, también es más fácil inspeccionarlos para determinar escapes y para reparar las fugas que se -- encuentran. Puede observarse que la práctica general en - las industrias químicas y petrolera con relativamente po-- cas excepciones, es construir los tanques de almacenamien-- to sobre la tierra. Cuando se construyen tanques subterrá neos, es usualmente debido a razones definitivas. Por -- ejemplo, los tanques de presión subterránea para el Gas de Petróleo Licuado, pueden construirse para una presión de - trabajo inferior, cuando se elimina el peligro de exposi-- ción al calor por un incendio en la proximidad.

2. ALMACENAMIENTO DE MONOMERO EXENTO DE INHIBIDOR.

Una vez que se ha eliminado el inhibidor, el monómero debe usarse rápidamente; si no se puede evitar un período de retención o almacenamiento, el monómero debe enfriarse rápidamente a una temperatura de 5°C. o inferior, para el acrilato de metilo y 10°C. o inferior, para el acrilato de etilo y metacrilato de metilo. La experiencia ha demostrado que es innecesario evitar el contacto con el aire. Si el acrilato de metilo no inhibido se mantiene a temperatura ambiente, es probable que el monómero empiece a polimerizar con evolución de calor. Debido a la evolución de calor, la polimerización es autocatalítica y la combinación de vaporización y polimerización, puede conducir a condiciones peligrosas en unos cuantos minutos. El acrilato de etilo y metacrilato de metilo polimerizan más lentamente, pero también pueden polimerizarse explosivamente si se mantienen bajo condiciones calientes.

Aún cuando se refrigeren, estos monómeros no inhibidos se sujetan a deterioro en calidad, como resultado de la formación de polímero, si se retienen más de 3 días. Aún cuando esto no representa un peligro de explosión como en el caso de almacenamiento a temperatura ambiente y superior, puede hacer al monómero inapropiado pa-

ra algunas aplicaciones. Por lo tanto, se encuentra que el monómero no inhibido que debe mantenerse durante un período prolongado, tal como durante una interrupción por vacaciones o reparaciones, es aconsejable inhibir nuevamente el monómero y destilarlo nuevamente o lavarlo antes del uso.

3. LIMITES EXPLOSIVOS.

Los monómeros de éster acrílico inferiores, -- tienen puntos bajos de evaporación instantánea, siendo altamente inflamables. Se recomienda ampliamente el uso de una ventilación adecuada y la eliminación de flamas --- abiertas, electricidad estática y otras fuentes posibles - de chispas o llamas.

Los límites explosivos o presión atmosférica - y 25°C. para los ésteres acrílicos monoméricos inferiores (en comparación con estireno y benceno), son como sigue:

Material	Límites Explosivos % Inferior	Volumen en aire Superior
Metacrilato de metilo	2.12	12.5
Metacrilato de etilo	1.8	Saturación
Acrilato de metilo	2.8	25
Acrilato de etilo	1.8	Saturación
Estireno	1.1	6.1
Benceno	1.4	8.0

4. FORMACION DE ROSETAS DE POLIMERO.

Con algunos monómeros, se ha observado la formación espontánea de un polímero insoluble, poroso, granulado, de la apariencia física de este polímero resulta el nombre de "rosetas" de polímero. Debido a la naturaleza espontánea de esta polimerización, y al hecho de que ocurre frecuentemente en válvulas, líneas de tubería y otros lugares restringidos, en donde no solamente se puede impedir el flujo de monómero o interferir con la operación eficiente de las columnas de destilación, es importante evitar su formación.

Entre los ésteres acrílicos monoméricos, se ha mostrado que el acrilato de metilo tiene la mayor tendencia a la formación de rosetas de polímero, esto es consistente con la facilidad general de polimerización, en comparación con los metacrilatos y los acrilatos superiores. La formación de rosetas de polímero se ha observado que ocurre con acrilato de metilo, en ausencia de aire o catalizador añadido y de agentes de transferencia de cadena. En la presencia de monómero fresco, la roseta tiene la capacidad de actuar como una "semilla" que promueve el crecimiento rápidamente acelerado de rosetas desde su superficie. - Se ha obtenido evidencia que indica que el poli-acrilato de metilo, de roseta insoluble, consiste en una red infinita

entrelazada de cadenas muy largas conectadas por muy pocas unidades de reticulación (0.1-0.01%). Se cree que las condiciones de polimerización que conducen a un régimen muy bajo de iniciación de radicales libres y a la producción de cadenas muy largas, se requieren para la gelación a conversiones muy bajas. Las primeras partículas de gel que se forman, actúan como semillas a partir de las cuales crece un número siempre en ascenso de radicales ligadas (el "efecto de gel"), proporcionando de esta manera una polimerización heterogénea a través del monómero, que prosigue a un régimen continuamente creciente. En una reacción de polimerización, no es posible la formación de polímero de roseta, si se encuentra presente una cantidad suficiente de catalizador o un agente de transferencia de cadena.

Se sabe que las siguientes condiciones contribuyen a la formación de polímero de roseta: falta de oxígeno, contaminación con agua, contaminación con hierro, y almacenamiento a una temperatura demasiado elevada. Algunas de las medidas que pueden tomarse para impedir la formación de polímero de roseta incluyen las siguientes:

1. Aereación: Los monómeros deben aerearse antes del embarque hasta un grado de aproximadamente 50% de saturación de aire de los monómeros. Sin embargo, si se observa una tendencia hacia la formación de roseta del a--

acrilato de metilo almacenado, será deseable una aereación adicional. Burbujeo de aproximadamente 1.5 volúmenes de aire a través de un volumen dado de monómero, durante un período de unas cuantas horas, reestablecerá la saturación de aire a 50% del monómero. No debe excederse la aereación, debido a la posibilidad de excesiva formación de peróxido en el monómero. Deben tomarse ciertas precauciones de seguridad durante la aereación, como se aplica generalmente a productos químicos orgánicos volátiles que forman mezclas explosivas con el aire. Estos incluyen el uso de un disco de ruptura y un arrestador de flama en la línea de ventilación que debe descargarse hacia afuera. Puesto que los humos de acrilato de metilo y acrilato de etilo -- son algo irritantes y lacrimógenos, la aereación tiende a aumentar la dispersión de estos humos, es deseable evitar la exposición indebida del personal a los humos durante la aereación.

2. Humedad: Puesto que se ha observado que la formación de polímero de roseta ocurre más fácilmente en presencia de la humedad, es importante que se use solamente aire seco para aereación y que se tomen precauciones apropiadas, para evitar la contaminación con agua, del monómero, durante el almacenamiento y manejo.

3. Condiciones de almacenamiento: Se ha repor-

tado que el hierro trivalente en presencia de agua y aire, promueve la formación de polímero de rosetas en butadieno y existe evidencia de que la contaminación con hierro también es eficaz en la misma forma en el acrilato de metilo. Por lo tanto, se recomienda el uso de acero seco limpio o acero inoxidable en tanques de almacenamiento, líneas, --- válvulas y bombas. Además, parece aconsejable diseñar los tanques de almacenamiento eliminando ángulos agudos y espacio muerto entre los contaminantes que se recogen y sirven como un punto focal para la formación de polímero de roseta.

4. Temperatura: Este es un factor muy importante. A fin de mantener las temperaturas de almacenamiento apropiadas como se discutió anteriormente, particularmente durante los meses del verano, usualmente es necesario proteger el tanque de almacenamiento de los rayos directos del sol y/o equipar el tanque de almacenamiento con bobinas de enfriamiento distribuidas a través del tanque.

5. Inhibidores: Aún cuando las cantidades de inhibidores usados regularmente en los ésteres acrílicos monoméricos, se consideran suficientes para las condiciones normales de almacenamiento, puede ser deseable agregar inhibidor adicional, si el monómero se va a retener durante un tiempo prolongado o si se ha observado una tendencia

hacia la formación de polímero de roseta. (5)

TOXICOLOGIA

Los acrilatos, especialmente de etilo y de metilo, entre los miembros inferiores de la serie, son productos químicos tóxicos y deben manejarse con precauciones adecuadas. Los acrilatos de butilo y de 2-etilhexilo son muy semejantes en sus efectos fisiológicos, pero son algo menos tóxicos. La ingestión oral, la inhalación de vapores y el contacto de la piel y ojos con líquido y vapor, deben evitarse. Aún cuando la ingestión oral es un peligro poco probable en el manejo industrial de una sustancia química, debe tenerse cuidado en evitar el tragar accidentalmente. En caso de que ocurriera este accidente, debe inducirse el vómito y tan pronto como sea posible llamar a un médico.

Los vapores de acrilato de etilo y de metilo, son especialmente irritantes a las membranas mucosas de la garganta, nariz y ojos y ocasionan el lagrimeo. La inhalación prolongada del vapor puede producir reacciones tóxicas sistémicas manifestadas por borrachera, dolor de cabeza, náusea, vómito y debilidad. Debe proporcionarse ventilación apropiada o utilizarse respiradores. La concentración máxima permisible sugerida, para una exposición --

diaria de ocho horas, es 10 partes por millón para acrilato de metilo y 25 partes por millón para acrilato de etilo. Los efectos irritantes y lacrimógenos del vapor, son pronunciados a 50-75 partes por millón. Las reacciones alérgicas específicas a los monómeros de acrilato inferior, se manifiestan como punzada en los ojos, dolor de cabeza y erupciones de la piel, según se han reportado.

El acrilato de metilo y de etilo, líquidos, -- son irritantes a la piel y a los ojos. El contacto con la piel y los ojos debe evitarse. Si el material se pone en contacto con la piel, el área debe lavarse completamente con jabón y agua tan rápidamente como sea posible, y en caso de que la ropa se contamine con el líquido, debe quitarse, tomarse una ducha y usar ropa limpia. La ropa ensuciada debe lavarse antes de usarse. Si existe la posibilidad de que el líquido salpique en los ojos, deben usarse gafas protectoras y, en caso que ocurra un accidente, los ojos deben lavarse inmediatamente con agua, durante un período continuo de cuando menos 15 minutos. El ojo afectado debe examinarse por un médico tan pronto como sea posible. (4)

b. Propiedades de polimerización.

Los compuestos acrílicos se encuentran entre los monómeros más reactivos en las reacciones de polimerización. La polimerización de ésteres de acrilato o ácido acrílico es muy rápida y se acompaña por la liberación de grandes cantidades de calor. Aún cuando las velocidades totales en los procesos de emulsión, pueden ser de 10 a 100 veces más rápidas que en masa o solución, las velocidades iniciales obtenidas por los métodos en masa o solución son instructivos (Cuadro IV). Desafortunadamente, no hay datos comprensibles similares para las homopolimerizaciones en emulsión y las complejidades cinéticas de polimerización son todavía menos conocidas. La facilidad relativa de polimerización de los monómeros acrílicos, sin embargo, se extiende a procesos en emulsión como puede verse a partir de los períodos cortos de reacción de dichos procesos. Los calores de polimerización son los mismos, sea cual fuere el proceso.

Se han reportado algunas dificultades para la polimerización de acrilatos y metacrilatos superiores. A medida que se alarga la cadena de éster de alquilo, la solubilización del monómero por el agente tensoactivo se hace crecientemente difícil y el régimen de polimerización y el rendimiento disminuyenseveramente. Se han sugerido va-

rias medidas para vencer este problema. Un método es el -
uso de un sistema de emulsificante mixto que comprende --
agentes tensoactivos tanto aniónicos como no iónicos.

CUADRO IV

PROPIEDADES DE MONOMEROS Y POLIMEROS ACRILICOS

Monómero (M_1)	Calor de Polimerización		Calor Específico cal/g/°C. Monómero Polímero.	k, Velocidad Inicial de polimerización 44.1°C. % hr.	Parámetros de Copolimerización			
	Kcal/mol	Kcal/kg			Relaciones de reactividad			
					r^1	r^2 (estimeno)	Q	e
Acrilato de metilo	18.8	218.87	0.48	250	0.14	0.68	0.43	0.73
Acrilato de etilo	18.6	186.09	0.47	313	0.16	1.01	0.34	0.58
Acrilato de butilo	18.5	144.98	0.46		0.21	0.82	0.43	0.53
Acrilato de 2-etilhexilo	14.5	78.88	0.45		0.26	0.94	0.41	0.39
Acido acrílico	18.5	257.20	0.50		0.35	0.21	1.09	0.98
Metacrilato de metilo	13.8	137.76	0.45	0.35 27	0.46	0.52	0.74	0.40

CUADRO IV
(continuación)

Monómero (M_1)	Calor de Polimerización		Calor Específico		k, Velocidad Inicial de polimerización 44.1°C. % hr.	Parámetros de Copolimerización			
	Kcal/mol	Kcal/kg	Monómero	Polímero.		Relaciones de reactividad			
						r^1	r^2 (estimado)	Q	e
Acido metacrílico	15.8	183.87	0.50		71	0.70	0.15	2.37	0.83
Estireno	16.6	326.08	0.42	0.32	6			1.0	-0.8
Acetato de vinilo	21.3	247.76	0.26	0.39		0.01	55	0.026-0.22	
Cloruro de vinilideno	14.4	151.10	0.27	0.32		0.14	2.0	0.19	0.49

El cuadro IV también enumera las relaciones de reactividad monomérica de monómeros acrílicos (M_1) con estireno (M_2) y los parámetros de copolimerización de Price-Alfrey Q y e. Los parámetros son significativos ya que no se incorporan monómeros en los copolímeros, en regímenes iguales. Estas diferencias se representan cuantitativamente como las relaciones de reactividad de monómero que son iguales en emulsión que en otros procedimientos. Las diferencias en reactividad ocasionan que el copolímero primeramente formado contenga una proporción superior del monómero más reactivo que está presente en la mezcla de reacción. El último copolímero que se va a formar se enriquece de manera semejante en el compuesto menos reactivo y aún puede ser homopolímero en casos extremos. Esta falta de uniformidad puede o no ser de consecuencia en afectar la utilidad de un producto en una aplicación específica.

Si se desea una composición más homogénea, pueden hacerse adiciones incrementales de más monómero reactivo durante la reacción. Las recomendaciones para programas de adición más sofisticada se determinan mediante una computadora electrónica.

En algunos casos se busca deliberadamente la falta de uniformidad para lograr un equilibrio particular de propiedades en el producto polimérico. Esto se logra -

cambiando la composición de la mezcla monomérica mientras que se carga mediante un proceso de reflujo o en etapas sucesivas de un proceso de reducción-oxidación de etapas múltiples.

Se ha anotado la influencia de la diferencias entre los diversos monómeros acrílicos en el procedimiento de polimerización. Puede obtenerse una amplia escala de propiedades a partir de una gran variedad de productos posibles, basados en combinaciones diferentes de monómeros acrílicos y otros. Estas propiedades son decisivas para la selección de productos en aplicaciones. Una discusión de la relación de las propiedades de polímeros a los requisitos de aplicaciones, está más allá del alcance de este trabajo.

Los efectos de los diversos métodos usados para la adición de monómeros, se discuten en la sección titulada "agentes tensoactivos".

2.- Agua

a. Cantidad de agua.

Se requiere de agua como un medio de dispersión en la emulsificación y un medio de transferencia de calor en la polimerización en emulsión. También es un solvente para los agentes tensoactivos e iniciadores. En los

procesos de reflujo, la presencia de agua mantiene la viscosidad total de la mezcla de reacción a un nivel bajo y de esta manera permite la agitación sencilla y la transferencia de calor. Los procedimientos de reducción-oxidación requieren el uso de agua suficiente para absorber todo el calor de polimerización. La relación de monómero-agua, debe ser suficientemente baja para lograr la disipación de calor. Las emulsiones con alto contenido de sólidos, por lo tanto, deben prepararse en varias etapas. La carga correcta de monómero y agua, se determina calculando la elevación esperada, en temperatura, a partir del calor de polimerización y el calor específico de los monómeros (o polímeros) y agua (Cuadro IV). Pueden ignorarse los constituyentes menores, tales como iniciadores y agentes tensoactivos, pero el agua asociada con ellos, se toma en consideración. Un ejemplo de la elevación esperada, de temperatura, durante un procedimiento de reducción-oxidación, de dos etapas, se proporciona en el Cuadro IV. Durante la segunda etapa, se supone que el calor específico del polímero, es el mismo que para el poli(metacrilato de metilo), ya que no hay disponibles valores para otros polímeros acrílicos. La comparación del incremento calculado, concuerda muy bien con las observaciones reales. El valor calculado se encontrará usualmente algo superior a la ele-

vación observada.

CUADRO V

ELEVACION DE TEMPERATURA EN POLIMERIZACION DE EMULSION ---

ACRILICA

Componente	Gramos	Capacidad calorífica, cal/°C.	Calor de Polimerización, cal.
<u>Etapa 1</u>			
Agua	406	406 x 1.0=406	
Acrilato de etilo	126	126 x 0.47=59	$\frac{126 \times 18600}{100} = 23436$
Metacrilato de metilo	63	63 x 0.45=28	$\frac{63 \times 13800}{100} = 8694$
Acido metacrilato	4	4 x 0.50= $\frac{2}{495}$	$\frac{4 \times 15800}{86} = \frac{735}{32865}$

$$\Delta T = \frac{32865}{495} = 66^{\circ}\text{C.}$$

Encontrado 64°C.

Etapa 2

Agua	494	494 x 1.0=494	
Polímero	193	193 x 0.35=67	
Acrilato de etilo	144	144 x 0.47=68	$\frac{144 \times 18600}{100} = 26784$
Metacrilato de metilo	72	72 x 0.45=32	$\frac{72 \times 13800}{100} = 9936$
Acido metacrílico	4.5	4.5 x 0.50= $\frac{2}{663}$	$\frac{4.5 \times 15800}{86} = \frac{827}{37547}$

$$\Delta T = \frac{37547}{663} = 57^{\circ}\text{C.}$$

Encontrado 53°C.

b. Calidad del Agua.

La calidad del agua usado en la polimerización en emulsión, es importante. Los iones de metal polivalente, presentes en la mayoría de las aguas naturales, pueden tener un efecto inhibidor fuerte, en la reacción de polimerización y puede conducir a floculación de la emulsión polimérica o de los productos formulados a partir de la misma. Las cantidades excesivas de iones univalentes, pueden también tener influencia sobre la formación de micelas y la absorción del agente tensoactivo de estabilización sobre las partículas poliméricas. Por estas razones, se recomienda el uso de agua suavizada, o de preferencia deionizada, para la manufactura de polímeros en emulsión. Se prefiere el agua deionizada debido a que el contenido de sal es extremadamente bajo, permitiendo de esta manera el máximo de control sobre la composición de la emulsión.

3.- Agentes Tensoactivos

a. Papel en la polimerización en emulsión.

Aún cuando la literatura de patentes contiene ejemplos de polímeros acrílicos en emulsión, preparados -- sin añadir emulsificantes, se emplean como costumbre durante la polimerización; frecuentemente se añaden cantidades adicionales de agentes tensoactivos a los productos polimé

ricos terminados.

El papel del emulsificante es complejo y cambia durante las diversas etapas de la reacción:

1.- Aceleración de Polimerización. Las micelas o agregados formados a partir del emulsificante, solubilizan al monómero y proporcionan sitios en donde ocurre la polimerización muy rápida. El agente tensoactivo también estabiliza parcialmente la emulsión agitada de gotas de monómero. Si el monómero no solubilizado forma una capa separada, la velocidad de reacción será muy inferior en un proceso de emulsión, debido a las dificultades de la difusión de monómero a los sitios de reacción.

2.- Estabilización de Producto en Emulsión. El agente tensoactivo estabiliza la emulsión, las partículas de monómero-polímero y finalmente la emulsión de polímero terminada, impidiendo la formación de aglomerados grandes menos estables. La cantidad más bien pequeña, de agente tensoactivo, usada normalmente durante el procedimiento de reacción, en ninguna forma satura las superficies de las partículas. Los agentes tensoactivos se añaden posteriormente, y con mucha frecuencia para mejorar la estabilidad de almacenamiento y de congelación-descongelación y para aumentar la resistencia del producto en emulsión a los esfuerzos mecánicos violentos que pueden ocurrir, por ejem--

plo, en la trituración de pinturas. El agente tensoactivo añadido posteriormente no necesita ser el mismo que el usado durante la polimerización.

A pesar de su importancia evidente en el proceso y en el producto final, los agentes tensoactivos proporcionan una fuente de debilidad en el producto en emulsión y esto debe recordarse. La naturaleza hidrofílica de muchos emulsificantes usados en la polimerización, proporciona un grado de sensibilidad al agua en las películas del polímero. La estabilidad de almacenamiento de muchas emulsiones, también está fuertemente influenciada por el tipo y cantidad de emulsificante. Estos aspectos contraindicativos deben agregarse a los puntos considerados al decidir el sistema de emulsificante seleccionado para un producto

b) Selección de agentes tensoactivos para polimerización en emulsión.

Debido a la parte múltiple y contradictoria juzgada por el agente tensoactivo, así como a la complejidad del sistema completo, las consideraciones teóricas ofrecen una guía insuficiente en la selección de los emulsificantes apropiados para la polimerización en emulsión. Por ejemplo, los emulsificantes capaces de estabilizar mejor el producto en emulsión final o aún las gotas monoméricas

originales, no son necesariamente los más efectivos para proporcionar una velocidad de reacción elevada o un tamaño pequeño de partícula. Los compuestos más apropiados para la propia reacción parecen ser materiales altamente hidrofílicos de las clases aniónicas o no iónicas. Las relaciones que expresan la estructura química óptima de emulsificantes, son difíciles de descubrir. Los compuestos no iónicos tienen valores elevados del número denominado HLB -- (balance hidrófilo-lipófilo), son usualmente los mejores en su clase como emulsificantes primarios. Sin embargo, esta clasificación no se aplica a los materiales aniónicos.

No existe exámen comprensivo de la relación -- entre la estructura química individual de los emulsificantes y su utilidad en la polimerización en emulsión. Ni tampoco se espera encontrar un resumen deseable, debido a que se sabe que las interacciones específicas pueden desarrollarse entre el emulsificante y los otros componentes de la mezcla de reacción, especialmente el iniciador y las partículas en crecimiento. Aún cuando se han hecho declaraciones generales y se discutirán más adelante, éstas no son necesariamente válidas para un producto en particular. Esto significa que la selección de un sistema tensoactivo, usualmente involucra un estudio profundo en el laboratorio.

c. Agentes tensoactivos iónicos.

Cualquiera de las clases generales de agentes tensoactivos, se han usado como emulsificantes primarios.- Los agentes tensoactivos catiónicos parecen tener menos interés debido a que se reporta que tienen efecto adverso sobre la eficiencia de los iniciadores. Los agentes aniónicos son los emulsificantes más frecuentemente usados. Algunos sulfatos de alquilo, arilalquilsulfonatos y fosfatos, se han recomendado como los más efectivos de su clase, como emulsificantes primarios. Muchos de ellos tienen bajas concentraciones críticas de micela y son muy activos al reducir la tensión superficial y la tensión interfacial. Por lo tanto, pueden usarse cantidades relativamente pequeñas para proporcionar emulsiones con tamaño de partícula muy fino. La viscosidad y estabilidad de almacenamiento de las emulsiones acabadas, estabilizadas mediante agentes aniónicos, pueden variar con el tiempo. Esta variación se piensa que está relacionada con la carga iónica impartida por la emulsión a la superficie de la partícula polimérica. La distribución de carga puede variar con la estructura del emulsificante. Debido a esta carga, las emulsiones aniónicamente estabilizadas son inherentemente sensibles en grado variable a los electrolitos, a los ciclos de congelación, descongelación y a los emulsificantes contenidos en otros látices. Este tipo de látex también tiende a for

mar cantidades grandes de espuma estable que son molestas en la transferencia y en la formulación. Las mezclas de los agentes tensoactivos aniónicos, de estructura diferente se han recomendado para vencer algunas de las desventajas notadas en la estabilidad de almacenamiento y en la espumación.

d. Agentes tensoactivos no iónicos.

La literatura reporta la utilidad de agentes tensoactivos no iónicos, como emulsificantes primarios, pero indica la tendencia a la formación de productos grano--sos en su presencia. Esto se ha atribuido a su actividad superficial más débil y a la mayor dificultad para formar micelas, de la observada con los aniónicos. Los estudios más publicados, sin embargo, han tratado con agentes no --iónicos con valores HLB inferiores a 16. Los agentes no -iónicos recientemente desarrollados, incluyendo TRITON X-305 y TRITON X-405, pretendidos principalmente para la polimerización en emulsión, tienen un valor HLB entre 17 y -18. Aún cuando puede no formar micelas verdaderas fácilmente el grupo hidrofílico grande está asociado con una atmósfera espesa de moléculas de agua alrededor de los agregados. Estos agregados probablemente se asemejan a las micelas en que estabilizan y aíslan los sitios de polimerizaca

ción y las partículas poliméricas subsecuentes, proporcionando y manteniendo de esta manera, diámetros de partícula satisfactoriamente bajos. La atmósfera hidratada alrededor de las partículas poliméricas terminadas, también contribuye a la estabilidad de las emulsiones a electrolitos y congelación.

Los sistemas mixtos aniónico-no iónico se han recomendado frecuentemente para polimerización en emulsión. Estos sistemas se dice que combinan las influencias de las dos clases y probablemente aún exhiben efectos sinérgicos. Las emulsiones de copolímero acrílico, hechas con estas combinaciones, se han acreditado con estabilidad mejorada a la congelación-descongelación y mecánica, estabilidad a electrolitos, tendencia a reducir la espumación, tamaño de partícula aceptablemente pequeño y excelente resistencia al tratamiento de lavado, en pinturas.

e. Propiedades de agentes tensoactivos.

Las propiedades de algunos agentes tensoactivos apropiados como emulsionantes primarios, se enumeran en el Cuadro VI.

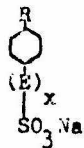
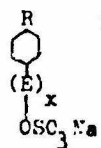
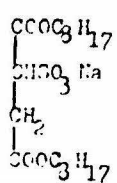
f. Cantidad de agente tensoactivo.

En el capítulo IV, se ha mostrado que el tama-

ño de partícula de las emulsiones poliméricas, es inversamente proporcional a la concentración de emulsificante. - Con cantidades crecientes de agente tensoactivo, el tamaño de partícula disminuye rápidamente, pero pronto empieza a acercarse a un límite con aproximadamente 8-10% de emulsificante (basado en el monómero). Las cantidades intermedias, por lo tanto, se utilizan en la mayoría de los casos para proporcionar tamaño de partícula apropiadamente pequeño, régimen rápido de reacción y estabilidad razonable. Normalmente se añaden aproximadamente 1-4% de agentes aniónicos o 2-6% de no iónicos (basados en el monómero), para proporcionar emulsiones estables de tamaño de partícula fino. Cuando se emplean mezclas de estas clases, las proporciones de cada una se determinan mediante el efecto deseado. La forma de sal de los agentes tensoactivos de fosfato, también proporciona alguna acción reguladora; las emulsiones poliméricas preparadas con la sal sódica del agente tensoactivo QS-44, por ejemplo, tienen valores de pH entre 5.0 y 6.5, mientras que productos semejantes hechos con sales sódicas o agentes tensoactivos de sulfato y sulfonato, pueden tener un pH final de 2.2-2.6. Esta acción reguladora puede ser ventajosa durante la polimerización de monómeros sensibles al ácido.

CUADRO VI

PROPIEDADES FISICAS DE ALGUNOS AGENTES TENSOACTIVOS

TRITON	X-305	x-405	CF-32	X-200	X-301	QS-44	QS-5	GE-5
Estructura	OPE-30	OPE-40	condensa do de 90 liglicol amina			fosfato	fosfeto	
Sólidos, %	70	70	95	28	20	80	100	60
Densidad, gramos/litro	1090.35	1102.44	1030.54	1066.49	1054.50	1186.32	1114.42	1006.57
Viscosidad (Brookfield) cps/25°C.	470	490	550	7000		8000	4300	40
Temperatura de desconge- lación, °C.	+1.6	-3.4	-9.4	-3.4	-1.1	-5	0 ^b	-51
Temperatura de inflama- bilidad °C.,	>149	>100	>149	>149	>149	>78	>38	>54
Toxicidad oral aguda (rata) LD ₅₀ mg/kg	2100	>28000	9700	17,000		4700		
Tensión superficial, 0.01%, d/cm	38	48	40	31	31	28(0.1%)	28(0.1%)	27(1.0%)

CUADRO VI. (continuación)

PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNOS AGENTES TENSOACTIVOS .								
TRITON	X-305	X-105	CF-32	X-200	X-201	CS-44	CS-5	CR-5
Altura de espuma Ross- Hiles a 49°C, mm. a 0.1%								
inicial	150	126		155	150	145 ^C	85 ^C	195
5 minutos	113	119		130	135	125 ^C	50 ^C	35
Concentración crítica - de micela, %	0.01	0.1	0.38	0.023	>0.1			0.101
Área superficial de m _l colio, g ²		88		45				
Valor de HLB	17.3	17.9						

^a Varía con el régimen de rotación y el tamaño de husillo

^b Punto de congelación

^c A pH = 7.0

Como se muestra en el Capítulo IV, el tamaño de partícula y la velocidad de reacción, dependen de la concentración inicial del emulsificante. Para obtener productos de tamaño de partícula pequeño, en un procedimiento de reducción-oxidación, la carga completa de agente tensoactivo se añade al principio. Si se buscan partículas relativamente gruesas, se carga una porción pequeña del emulsificante al principio y el resto se añade lentamente durante la reacción, para estabilizar las partículas. Se forman partículas extremadamente finas en procedimiento de reflujo mediante la adición creciente de monómero a la solución emulsificante calentada. Para evitar la formación de coágulo excesivo, es mejor añadir el monómero como una emulsión preformada, utilizando parte de la solución tensoactiva, para el propósito. La adición creciente de una emulsión preformada, también proporciona buen control del calor de polimerización.

g. Consideraciones especiales en la selección de agentes tensoactivos para polimerización en emulsión.

Pueden anotarse efectos especiales de algunos agentes tensoactivos. Los tipos fosfato, tal como el QS-44 o QS-5, pueden requerir atención cuidadosa del pH y ---

otras condiciones de reacción para evitar productos altamente viscosos. Los agentes tensoactivos de fosfato son muy efectivos como emulsificantes primarios y los productos en emulsión resultantes, se reportan como no corrosivos a los substratos de metal y proporcionan películas de claridad elevada.

Aún cuando no se considera usualmente el TRITON X-100 como un emulsificante primario, frecuentemente se añade posteriormente para estabilizar emulsiones preparadas con aniónicos.

Aún cuando una ventaja particular de los no iónicos, es su altura de espuma relativamente baja en comparación con los aniónicos, el TRITON CF-32, un agente tensoactivo diseñado específicamente para baja estabilidad de espuma, debe evaluarse como un estabilizador y emulsificante secundario.

Finalmente, se llama la atención a los reglamentos de la Administración de Alimentos y Drogas (FDA) que gobiernan el uso de agentes tensoactivos en las aplicaciones de empaque de alimentos. Bajo el reglamento de Alimentos No. 121 CFR 121.2541, TRITON X-405 ha sido usado como emulsificante y/o agente tensoactivo, en la fabricación de artículos o componentes de artículos que hacen contacto con alimentos, incluyendo películas y revestimientos para

papel.

4.- Iniciadores.

Un rasgo muy importante y distintivo del proceso en emulsión, es el uso de sistema iniciador soluble en agua. El sistema en emulsión debe sus regímenes rápidos - y su elevado peso molecular, a la separación de los sitios en donde se forman los radicales primarios a partir de -- aquellos en donde ocurre el desarrollo de cadena, así como al tamaño pequeño de partícula, ambas consecuencias del -- uso de un iniciador soluble en agua. Entre los iniciado-- res solubles en agua, disponible a costo razonable, el per-- óxido de hidrógeno no es muy activo en promover la polime-- rización acrílica en emulsión, aún cuando esté presente -- una sustancia de activación. Sin embargo, los persulfatos de potasio y amonio, son catalizadores muy eficientes para ese propósito y el uso de sistemas de óxido-reducción, ac-- tivados con ion metálico, aumenta su versatilidad. Alguna preferencia para la sal de amonio, resulta de su mayor so-- lubilidad y peso de fórmula inferior:

CUADRO VII

	SOLUBILIDAD DE SALES DE PERSULFATO EN AGUA, g/100g			Peso de Fórmula.
	0°C.	20°C.	40°C.	
Persulfato de Potasio	1.77	5.3	10.0	270
Persulfato de Amonio	58.2	-	muy soluble	228

Frecuentemente se añade hidropéroxido de t-butilo como un catalizador secundario, para promover la conversión completa del monómero. El producto comercial usado más frecuentemente, es una mezcla de 70% de hidropéroxido de t-butilo, 20% de peróxido de di-t-butilo y cantidades pequeñas de t-butanol, agua y materiales inertes. Un peróxido de di-t-butilo de grado libre del 90% también es disponible; es más estable, por lo tanto se descompone menos fácilmente que el grado 70%. Aún cuando el grado al 70% es solo raramente soluble en agua (1-5% a 20°C.), éstos son más suficientes para la polimerización en emulsión; el grado del 90% es más soluble (5-15% a temperatura ambiente).

Las características de sistemas de iniciación de persulfato y reducción-oxidación, se han discutido en el capítulo IV, sección C. Las concentraciones usuales están en la cercanía de 0.01M para el persulfato y agente reductor y 0.001M para la sal ferrosa. La iniciación adecuada puede lograrse a concentraciones algo inferiores de agente reductor. Algunas veces se añaden agentes formadores de complejo tales como sales alcalinas de ácido etilendiamino-tetraacético para solubilizar las sales de fierro a un pH de más de 8. Las relaciones molares de 2/1 para agente formador de complejo/sal ferrosa, ofrecen protec---

ción suficiente contra la precipitación.

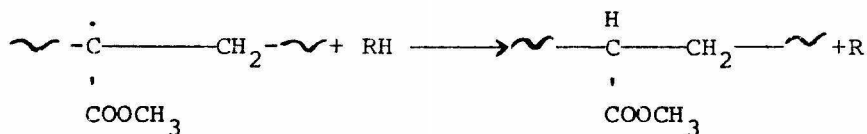
El oxígeno disuelto en las mezclas de reacción, inhibe la polimerización y debe expulsarse antes de que -- pueda empezar la reacción. La presencia de oxígeno ocasiona desperdicio de iniciador en proporción directa con la cantidad de oxígeno en el sistema. En procedimiento de reflujo, el oxígeno se elimina calentando la mezcla de reacción y el reflujo de los vapores monoméricos proporciona una atmósfera inerte a través de la mezcla de reacción. El paso de un gas inerte, tal como nitrógeno o dióxido de carbono, desplaza el oxígeno en un procedimiento de reducción-oxidación, cuando la temperatura es usualmente demasiado baja para ocasionar el reflujo del monómero.

Los inhibidores de embarque que actúan junto con el oxígeno, estabilizan efectivamente los monómeros acrílicos, contra la polimerización no deseada durante el almacenamiento y transferencia. Es razonable esperar que aún cantidades pequeñas de oxígeno, puedan ser eficientes cuando se usan inhibidores de embarque en grandes concentraciones y la cantidad de iniciador requerida para vencer al inhibidor, sería relativamente grande. Por lo tanto, los grados de monómeros bajos de inhibidor, deben estar menos sujetos a interferencia de oxígeno, proporcionando de esta manera períodos cortos de inhibición y requiriendo --

cantidades mínimas de iniciadores.

5.- Agentes de transferencia de cadena (modificadores).

Los radicales de las cadenas en desarrollo, -- muestran una tendencia mucho mayor a continuar reaccionando con el monómero, que con otros componentes de la mezcla de reacción. Sin embargo, las reacciones de radicales con otros ingredientes, pueden ocurrir y usualmente involucran el ataque en un átomo de carbono que contiene un átomo de hidrógeno o de halógeno. Esto resulta de la remoción (sustracción) del átomo removible que se liga a la cadena de ataque en el sitio del primer radical y termina la reacción original de desarrollo. En el punto en donde el átomo se ha sustraído, se forma un nuevo sitio de radical, capaz de iniciar una nueva cadena mediante adición de monómero:



Debido a la transferencia del radical a partir de la cadena existente, a una nueva, estas reacciones se denominan procedimientos de transferencia y las substan---

cias capaces de participar en estos procedimientos, son -- agentes de transferencia de cadena. Si el agente de transferencia de cadena es una substancia extraña, es decir, no una molécula de monómero o una cadena polimérica existen--te, esta interrupción limita la longitud a la cual puede - crecer la cadena. La efectividad de varias substancias al efectuar la transferencia, se expresa como constante de régimen de transferencia de cadena que son muy pequeñas para la mayoría de los ingredientes normales de una polimeriza--ción acrílica en emulsión.

Algunos compuestos de halógeno y especialmente compuestos que contiene azufre, son agentes de transferen--cia de cadena, muy eficaces (Cuadro VIII). Por lo tanto,- son capaces de modificar el peso molecular de los produc--tos poliméricos. La susceptibilidad de los polímeros a la transferencia, aumento en el orden de metil metacrila < metil acrilato < estireno.

CUADRO VIII
VALORES DE CONSTANTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA

C_S PARA POLIMEROS

	<u>POLIMERO DE :</u>			
	Metacrilato de metilo		Acrilato de metilo	Estireno
Agente de transferencia de cadena	60°C.	80°C.	60°C.	60°C.
Tetrabromuro de carbono	0.27	0.33	0.41	2.2
Etanotiol			1.57	17.1/50°
Butanotiol	0.66		1.69	22
t-Butil mercaptano	0.18			3.6
Dodecanotiol				18.7
Tiofenol	2.7			
Etil mercaptoacetato	0.63			58

Los agentes de transferencia de cadena no afectan el régimen de polimerización de los monómeros acrílicos.

Debido a las condiciones especiales que prevalecen en el proceso en emulsión, los polímeros en emulsión acrílica normalmente tienen pesos moleculares del orden de 1 millón (1×10^6) o más. Si se requiere un producto de peso molecular inferior, como por ejemplo en una aplicación basada sobre flujo fácil del polímero, pueden obtenerse añadiendo cantidades pequeñas de agentes de transferencia de cadena, eficientes, a la mezcla de reacción. Fryling reportó la preparación de polímeros de caucho, de plástico suave a partir de acrilato de metilo o de etilo en presencia de 0.3% (basado en el monómero) de dodecil mercaptano en un procedimiento en emulsión. La omisión del mercaptano proporcionó un poli (acrilato de metilo), friable no plástico. El butadieno es un monómero que es particularmente sensible a la presencia de agentes de transferencia de cadena, especialmente mercaptanos; actúan como promotores de polimerización y mejoran el carácter del caucho de polímeros que contienen butadieno. Los copolímeros de butadieno con monómeros acrílicos, frecuentemente se preparan con ayuda de mercaptanos por las mismas razones.

Un cálculo muy aproximado del peso molecular de un polímero producido en presencia de un agente de transferencia de cadena, puede hacerse por medio de la ecuación de Mayo que asume una proporcionalidad directa entre el peso molecular y la concentración del modificador:

$$\frac{1}{P} = \frac{C_S \bar{[S]}}{\bar{[M]}} + \frac{1}{P_0}$$

en donde P y P₀ son los grados respectivos de polimerización (número promedio de unidades monoméricas por cadena) obtenidos con y sin modificador teniendo una constante de transferencia de cadena C_S y $\bar{[S]}$ y $\bar{[M]}$ son las concentraciones molares del agente y monómero respectivamente. Suponiendo que se está preparando un polímero acrílico cuya peso molecular normal es 1 millón (1 x 10⁶) en presencia de un modificador que tiene C_S = 1. Aproximadamente 0.01, 0.1 y 1 por ciento molar, (basado en monómero) del modificador se requiere para proporcionar pesos moleculares de 500 mil, 100 mil y 10 mil, respectivamente.

Un tratamiento mucho más rígido a partir del cual pueden deducirse los efectos de los agentes de transferencia de cadena, se proporciona por Flory. Si la determinación o cálculo del peso molecular es inconveniente, puede obtenerse una solución empírica para el nivel apro-

piado de modificador, probando el producto en la aplicación deseada. Desafortunadamente, pueden presentarse problemas de olor cuando los mercaptanos o sus derivados se usan y los compuestos que contienen halógeno pueden proporcionar polímeros que se decoloran. Por lo tanto, la cantidad de modificador debe mantenerse al mínimo necesario.

Los procesos de transferencia también pueden ocurrir con las cadenas poliméricas "muertas" existentes. La sustracción de hidrógeno a partir de una cadena "muerta" produce un nuevo sitio en donde puede ocurrir un nuevo crecimiento. Si el monómero disponible es el mismo que el de las cadenas, se forman ramificaciones. Si el monómero es diferente al material de base, el producto es un copolímero de injerto, en el que ramificaciones del nuevo polímero se fijan a las cadenas de la base antigua. Este es un método frecuentemente usado y conveniente para la preparación de los copolímeros de injerto.

b. Condiciones de Reacción.

1.- Temperatura.

Los efectos generales de temperatura en los procedimientos en emulsión, son semejantes a los encontrados en métodos homogéneos; sin embargo hay algunos aspectos únicos en el procedimiento en emulsión. Con temperatura creciente, el régimen total aumento y el peso molecular

y el tamaño de partícula disminuye. El factor importante que determina el régimen total, es el gran incremento en la constante del régimen de propagación k_p con temperatura creciente. Otros factores que ocasionan un incremento de régimen son la disminución de concentración crítica de micela del emulsificante y el aumento en el número de partículas. La influencia opuesta es una pequeña disminución en la relación de monómero-polímero dentro de las partículas. La disminución en tamaño de partícula puede ser tanto como 50% para un incremento de temperatura de reacción de 30 a 70°C. La disminución en peso molecular, probablemente significativa, para el peso molecular de los polímeros en emulsión, sin embargo, es muy alto aún cuando se ha ga bajo condiciones de reflujo.

2.- Efecto de pH

A diferencia de algunos otros monómeros, el pH tiene poca influencia en la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos. La partida más importante es en la preparación de copolímeros con ácido acrílico o metacrílico; la capacidad de polimerización de estos ácidos con iniciadores peróxido de hidrógeno o persulfato, baja agudamente a un pH superior a 5. El efecto lateral principal, es la posibilidad de hidrólisis del grupo éster de los monómeros. A pH neutro o ligeramente ácido, el régimen de hidró

lisis de acrilato de metilo o etilo, los monómeros acrílicos más fácilmente atacados, es muy lento aún en sistemas de emulsión. El grado de hidrólisis en las emulsiones neutras de acrilato de etilo a 70°C. es sólo 0.6% en 6 horas. Sin embargo, bajo condiciones alcalinas, los acrilatos inferiores se saponifican muy rápidamente a temperatura ambiente. Los metacrilatos son mucho más resistentes al álcali y el régimen de hidrólisis de cualesquiera acrilato o metacrilato, disminuye con longitud creciente del grupo de alquiléster.

La saponificación de poliacrilato requiere condiciones más vigorosas y los polimetacrilatos son atacados sólo muy lentamente por soluciones fuertemente moderadas - de ácidos o bases aún a temperaturas elevadas. Las emulsiones de polímero acrílico pueden almacenarse sin deterioro durante períodos largos bajo condiciones de un pH ligeramente alcalino. Cuando se neutralizan látices de copolímeros que contienen grupos carboxilo libre, su viscosidad aumenta.

3.- Agitación.

Normalmente se requiere algún tipo de agitación para romper el monómero en gotas estables, a fin de facilitar la difusión de monómero de las gotas a las partículas crecientes y agente tensoactivo a partir de la fase acuosa

y micelas en la superficie de las partículas, y para mejorar la transferencia térmica a través de la masa de reacción. Debido a que se absorbe relativamente poco emulsificante en las gotas de monómero, tienden a coalescer en forma rápida, a menos que se proporcione agitación adecuadamente fuerte. El régimen resultante de polimerización se controla luego mediante el régimen al cual puede difundirse el monómero en y a través de la fase acuosa a los sitios de partícula. Bajo estas condiciones, los regímenes fueron una función lineal de tiempo hasta las conversiones superiores a 90% y fueron considerablemente inferiores a los observados cuando estuvo presente una emulsión estable de monómero. Zimmt reportó que un incremento en el régimen de agitación superior al mínimo necesario para establecer las gotas, no tuvo prácticamente efecto sobre el régimen de polimerización o el tamaño de partícula.

La agitación es el método más comunmente usado para la preparación en laboratorio, de cantidades medias a grandes de las emulsiones de polímero. Los lotes pequeños de emulsiones experimentales, se hacen convenientemente agitando la muestra en botellas giratorias. Este procedimiento puede requerir espacio de mesa menor por experimento ya que pueden montarse muchas muestras en bastidores apropiados, impulsados por un solo motor. Las pruebas de

laboratorio algunas veces utilizan la corriente de gas inerte para agitar la mezcla de reacción. Esto es de ayuda en estudios cinéticos en donde los datos pueden viciarse por la entrada de cantidades aún pequeñas de aire.

La agitación en la planta requiere algún cuidado para evitar el chapoteo excesivo de la carga de reacción, sobre las paredes superiores del reactor en donde puede formarse goma. Debe tenerse cuidado para evitar la absorción de aire hacia el reactor, debido a que esto puede retardar seriamente el régimen de reacción. Además, si la velocidad periférica del agitador es suficientemente grande, puede aplicarse suficiente esfuerzo cortante en la cercanía de las paredes para ocasionar la deposición de coágulo mediante la rotura localizada de la emulsión. La geometría y colocación de agitadores y la selección de velocidades de rotación apropiada, constituyen una técnica empírica en la que pueden ser necesarios ajustes para producir conversión elevada, con poca formación de goma.(2)

C a p i t u l o V I.

Métodos a escala de laboratorio para la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos.



QUÍMICA

Las dos técnicas de proceso de polimerización en emulsión, se designan comunmente como "método de reflujo", en el que se usa un iniciador peroxídico soluble en agua, y el "metodo de reducción-oxidación", en donde se combinan iniciadores de peróxido con agentes reductores. Las indicaciones dadas aquí son generales para la preparación de laboratorio de polímeros acrílicos en emulsión. El propósito es presentar técnicas para iniciar un programa de desarrollo de productos basados en polímeros acrílicos. Debido a la amplia variación en las posibles composiciones de polímero, a los requisitos de funcionamiento y al efecto de las numerosas variables en el proceso, pueden ser necesarios ajustes de las condiciones de reacción, de componentes inferiores, para proporcionar un proceso final eficiente y un producto aceptable.

Estas bases se han originado en pruebas reales de laboratorio. Los tiempos de períodos de inducción y temperaturas exotérmicas máximas y los datos de producto, se han tomado de estas pruebas y se han considerado como típicos; sin embargo, deberá esperarse una escala de valores semejantes en manos de otros experimentadores. Los pesos designados se relacionan con la cantidad de cada ingrediente como se suministra. Para evitar confusión, el contenido de sólidos de los agentes tensoactivos suministra--

dos como soluciones, se omiten.

A. Método de Reflujo

1.- Aparato (Figura 3)

Una instalación de laboratorio sencilla y típica, consiste en un matraz de 3 bocas, de fondo redondo, -- equipado con un agitador de paleta o de propulsor, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo de adición. El matraz se monta en un baño de agua (o aceite) que pueda elevarse o bajarse mediante un gato; el baño se calienta - mediante un calentador de inmersión. Se suspende un termómetro en el baño, también puede instalarse un agitador para incrementar la uniformidad de temperatura del líquido - del baño. La entrada de energía al calentador se ajusta - mediante un transformador variable. Los motores de laboratorio ordinarios, con una velocidad de 300-600 rpm., son - apropiados para experimentos en pequeña escala, aún cuando durante estudios de proceso, son útiles los motores equipados con engranes reductores o controlados mediante reostatos, para permitir la variación de velocidades. Para operaciones mayores, es deseable utilizar motores a prueba de explosión, especialmente cuando se están manejando acrilatos y metacrilatos inferiores u otras sustancias inflamables.

Los dispositivos automáticos para el control de temperatura, son suministrados por los proveedores de equipo de laboratorio. Incluyen dispositivos sensibles fijados al termómetro en el matraz de reacción o baño de calentamiento, a una lectura de escala deseada. La temperatura se mantiene controlando la alimentación eléctrica al calentador o elevando y bajando periódicamente el baño. -- Estos dispositivos pueden reducir el peligro inherente en operaciones a gran escala y permiten la realización simultánea de varias reacciones bajo el control de una sola persona. El uso de protectores de seguridad también es aconsejable en pruebas grandes o en reacciones nuevas con reactivos desconocidos. Las operaciones a temperatura de reacción constante, pueden llevarse a cabo trabajando en un baño grande con termostato.

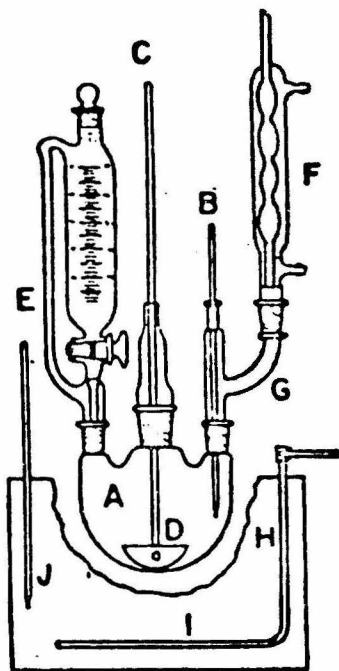
2.- Instrucciones generales de operación

a. En un recipiente separado, agregar el (los) agente(s) tensoactivo(s), regulador de pH (si se desea), monómero(s) e iniciador(es) en el orden mencionado, con -- aproximadamente 80 por ciento del agua y agitar para formar una emulsión.

b. Colocar el agua restante y un volumen igual de la emulsión monomérica en el matraz de reacción y el -- resto de la emulsión en el embudo de adición.

FIGURA 3

POLIMERIZACION EN EMULSION MEDIANTE REFLUJO



c. Empezar con agitación y calentamiento, aumentando la temperatura hasta que se inicia el reflujo. La ebullición usualmente cesa después de pocos minutos, si se está usando un monómero reactivo de bajo punto de ebullición, tal como acrilato de etilo o metacrilato de metilo; el hecho de que cese la ebullición, indica el consumo de la mayor parte del monómero.

d. Se añade gradualmente el resto de la emulsión a partir del embudo de adición. El régimen de reflujo se controla ajustando el régimen al cual se añade la emulsión monomérica y se mantiene mediante el calor de polimerización y la temperatura del baño.

e. Cuando se acaba la adición, se eleva la temperatura del baño a aproximadamente $95-97^{\circ}\text{C}$. Se añade una pequeña cantidad de iniciador para asegurar la conversión completa de monómero y se continúa calentando durante 30 minutos a dos horas.

f. La emulsión se enfría con agitación hasta una temperatura conveniente ($25-30^{\circ}\text{C}$.) y se filtra a través de un tamiz, para eliminar las gomas o arenilla.

- A - Matraz de Fondo Redondo, con 3 bocas.
- B - Termómetro
- C - Varilla de agitación y cojinete
- D - Paleta de agitación
- E - Embudo de adición
- F - Condensador de reflujo
- G - Adaptador
- H - Baño de calentamiento
- I - Calentador de inmersión
- J - Termómetro

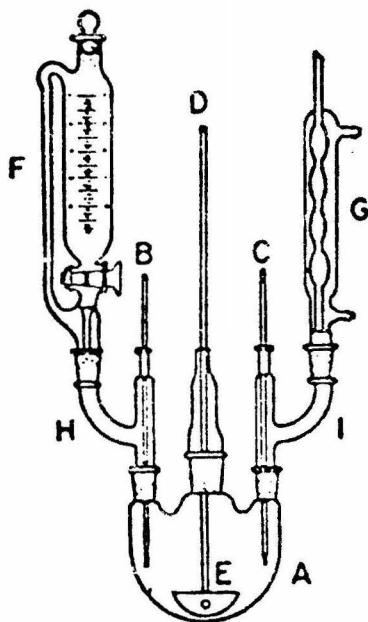
B. Método de reducción-oxidación

1. Aparato (Figura 4)

El equipo es semejante al antes usado, excepto que usualmente no se requiere un baño de calentamiento. -- Sin embargo, se proporciona normalmente una entrada de gas para permitir la expulsión de aire a partir del matraz, haciendo pasar una corriente lenta de gas inerte, como nitrógeno o dióxido de carbono, a través de los reactivos. La adición de gas inerte a través de la superficie de la mezcla de reacción se continúa durante la polimerización.

FIGURA 4

POLIMERIZACION EN EMULSION MEDIANTE
REDUCCION-OXIDACION



A - Matraz de Fondo Redondo, con 3 bocas

B - Tubo de entrada de gas

C - Termómetro

- D - Varilla de agitación y cojinete
- E - Paleta de agitación
- F - Embudo de Adición
- G - Condensador de reflujo
- H - Adaptador
- I - Adaptador

2. Instrucciones generales de operación

a. Se cargan los ingredientes al matraz de -- reacción en el siguiente orden: agua, agente(s) tensoactivo(s), regulador de pH (si se necesita), monómero(s), y -- agente de transferencia de cadena (si se usa). Antes de - añadir los otros materiales, el(los) agente(s) tensoactivo (s) debe(n) estar completamente disueltos(s), con calentamiento si es necesario. La solución debe estar a temperatura ambiente antes de añadir el(los) monómero(s).

b. Se inicia el paso de gas inerte y la agitación, hasta que el aire ha sido expulsado de la mezcla de reacción y del envase, se continúa hasta que la emulsión - se establece; esto requiere usualmente 15-30 minutos.

c. Se agregan los componentes del sistema reducción-oxidación en el siguiente orden: sal ferrosa, persulfato, agente reductor y, si se desea, un iniciador se--cundario, a cualquier temperatura apropiada de 15 a 45^oC.

NOTA: La temperatura inicial debe tomar en --

cuenta las provisiones hechas para la absorción del calor liberado durante la polimerización (Ver capítulo V, sección A.2.a.). Los ingredientes de reducción-oxidación usualmente se cargan como soluciones acuosas.

d. Después de que se han agregado los iniciadores, ocurre un período de inducción de 1 a 30 minutos, seguido por una elevación en temperatura que señala el principio de la polimerización. La temperatura usualmente se eleva en forma rápida, alcanzando su máximo en alrededor de 15-45 minutos, se estabiliza y finalmente baja lentamente hasta que se completa la polimerización. La agitación y el paso de gas inerte se continúa durante el período completo de reacción.

e. Si la polimerización no se completa, se añade otra carga del iniciador secundario y/o se calienta con un baño de calentamiento.

f. Se deja que la mezcla de reacción se enfríe hasta aproximadamente 45°C. y luego se enfría rápidamente con agitación a temperatura ambiente. Se filtra como se indicó anteriormente.

C. Proceso de reducción-oxidación de etapas --
múltiples.

El proceso de reducción-oxidación de una sola

etapa, puede aplicarse seguramente a la preparación de emulsiones poliméricas con contenidos de sólidos de 25-35%. Si se desea un contenido de sólidos superior, debe recurrirse a uno de dos etapas, o a uno de etapas múltiples de adición de los ingredientes. Para un proceso de dos etapas, se trata como se indicó antes, aproximadamente el 80% de la carga total de agua y la mitad de los otros materiales. Cuando ha cesado la reacción, la mezcla se enfría a la temperatura de partida y se añaden los ingredientes restantes en el mismo orden y en la misma forma. La segunda reacción se deja luego proseguir hasta que se completa la polimerización.

D. Fórmulas para polimerización en emulsión mediante reflujo.

1. Polimerización de acrilato de etilo

Materiales:

1000 ml. Agua deionizada

96 g. Triton X-200

800 g. Acrilato de etilo

1.6g. Persulfato de amonio.

Procedimiento:

En un recipiente de 2 litros, se prepara una emulsión mediante la adición de tales ingredientes, en el -

orden dado, separando 200 ml. de agua. Esta cantidad de agua y 200 ml. de la emulsión monomérica, se colocan en un matraz de 3 litros, equipado como se describió anteriormente. La mezcla de reacción se agita y calienta en un baño de agua mantenido a 92°C. hasta que la temperatura interna alcanza 82°C. El reflujo empieza a ésta temperatura, indicando una polimerización vigorosa y la temperatura se eleva a 90°C. en 8 minutos. Cuando el reflujo disminuye, la emulsión monomérica residual se adiciona lentamente en 1.5 horas; la mezcla de reacción se calienta para mantener el reflujo y la temperatura interna se conserva a 88-94°C. -- Después de terminada la adición, la temperatura se eleva a 97°C. para completar la conversión de monómero. El producto se enfría entonces a temperatura ambiente, con agitación y se filtra. Una emulsión preparada en esta forma, -- tiene las siguientes propiedades.

Contenido de sólidos, % (calculado)	43.3
(encontrado)	42.6
pH a 26°C.	2.9
Viscosidad (Brookfield), cps.	15.0
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a	17.4
Temperatura mínima de formación de película, °C	5

^a Este valor representa una medida relativa del tamaño de

partícula en el que un incremento de porcentaje significa un incremento de tamaño de partícula.

2. Copolimerización de acrilato de etilo y metacrilato de metilo.

El mismo procedimiento, aplicado a una mezcla de 400 g. de acrilato de etilo y 400 g. de metacrilato de metilo dió un copolímero en emulsión 50/50, teniendo las siguientes propiedades.

Contenido de sólidos, % (calculado)	43.4
(encontrado)	43.6
pH a 26°C.	2.7
Viscosidad (Brookfield), cps.	12.2
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a	36.0
Temperatura mínima de formación de película, °C.	21
Dureza de película, unidades KHN	6.25

3. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico.

El mismo procedimiento formó un terpolímero mediante el uso de 320 g. de metacrilato de metilo, 480 g. de acrilato de etilo y 8 g. de ácido metacrílico glacial. El producto tuvo las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos, % (calculado)	43.1
-------------------------------------	------

	(encontrado)	42.9
pH a 26°C.		2.7
Viscosidad (Brookfield), cps.		11.5
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a		18.3
Temperatura mínima de formación de película, °C.		9
Dureza de película, unidades KHN		1.23

^a Este valor representa una medida relativa del tamaño de partícula en el que un incremento de porcentaje significa un incremento de tamaño de partícula.

E. Fórmulas de polimerización en emulsión mediante reducción-oxidación.

1. Procesos de una sola etapa.

a. Polimerización de acrilato de etilo.

Materiales:

376 ml. agua deionizada

24 g. Triton X-200

200 g. Acrilato de etilo (sin inhibidor)

4 ml. Solución de sulfato ferroso: recientemente preparada a partir de 0.3 g. ---
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 200 ml. de agua deionizada.

1 g. Persulfato de amonio.

1 g. Metabisulfito de sodio.

5 gotas Hidroperóxido de t-butilo (70%).

Procedimiento:

Se prepara una solución del emulsificante, en un matraz de 1 litro, se inicia el flujo de nitrógeno y se adiciona el monómero, solución ferrosa y persulfato de amonio. Se agita durante 15-30 minutos y la mezcla de reacción se enfría a 20°C. y se adicionan el bisulfito y el hidroperóxido. La polimerización empieza inmediatamente y la temperatura se eleva a 89°C., en un minuto y luego empieza a bajar. Después de 15 minutos, la polimerización se considera completa. El producto se agita, se enfría a temperatura ambiente y se filtra.

Cuando se usa un grado de monómero inhibido, el período de inducción es aproximadamente 8 minutos, pero la reacción se efectúa a la misma velocidad.

Las propiedades de dos emulsiones, se dan a continuación:

	Monómero <u>no inhibido</u>	Monómero <u>inhibido</u>
Contenido de sólidos, % (calculado)	34.3	34.3
(encontrado)	33.4	33.7
pH a 26-28°C.	2.4	2.5
Viscosidad (Brookfield), cps.	6.8	6.0
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a	10.0	13.9

Temperatura mínima de formación de película, °C.	-	12
Dureza de película, unidades KHN	-	0.27

b. Polimerización de metacrilato de metilo.

El metacrilato de metilo puede sustituir al acrilato de etilo en el procedimiento anterior. Después de un período de inducción de menos de 3 minutos, la temperatura se eleva a 68.5°C. en 11 minutos. Una emulsión así preparada tuvo las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos, % (calculado)	34.3
(encontrado)	34.5
pH a 26-28°C.	2.5
Viscosidad (Brookfield), cps	6.2
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a	10.9
Dureza de película, unidades KHN	4.93

c. Copolimerización de acrilato de etilo y metacrilato de metilo.

Se usa una mezcla de 100 g. de acrilato de etilo y 100 g. de metacrilato de metilo, como en el proceso anterior. No existe prácticamente período de inducción y el pico de temperatura de 79°C., se alcanza en 11 minutos. Una corrida típica dió las propiedades de emulsión siguientes:

Contenido de sólidos, % (calculado)	34.3
(encontrado)	34.2
pH a 26-28°C.	2.6
Viscosidad (Brookfield), cps.	6.3
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a	9.2

^a Este valor representa una medida relativa del tamaño de partícula en el que un incremento de porcentaje significa un incremento de tamaño de partícula.

d. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico.

El procedimiento de la fórmula a. se aplica a una mezcla de 120 g. de acrilato de etilo, 80 g. de metacrilato de metilo, 2 g. de ácido metacrílico glacial, y 2 g. de persulfato de amonio. Se usa bisulfito de sodio en lugar de metabisulfito y se disuelve en 10 ml. de agua. Se adiciona hidroperóxido de t-butilo, en dos porciones, al principio de la polimerización y en el pico de temperatura máxima 81°C. después de 12 minutos. Las propiedades de tal látex fueron:

Contenido de sólidos, % (calculado)	33.3
(encontrado)	33.0
pH a 26-28°C.	2.3
Viscosidad (Brookfield), cps.	5

Temperatura mínima de formación de película, °C.	5
Dureza de película, unidades KHN	1.77

e. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico.

La mezcla de reacción de la fórmula a., se altera substituyendo 0.7 g. de sulfoxilato de sodio formaldehído por el agente reductor bisulfito y disminuyendo la cantidad de persulfato de amonio a 1 g. Existe un período de inducción de 5 minutos y un pico de temperatura de 89°C. durante 2-3 minutos. Un latex hecho de esta manera, tiene las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos, % (calculado)	34.3
(encontrado)	34.3
pH a 26-28°C.	2.6
Viscosidad (Brookfield), cps.	6
Temperatura mínima de formación de película, °C.	5
Dureza de película, unidades KHN.	1.99

f. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico con agente tensoactivo Qs-44 ó agente tensoactitito QS-5 como emulsificante.

Materiales:

375 g. Agua deionizada

- 5.1 g. Agente tensoactivo QS-44
- 100 g. Acrilato de etilo
- 100 g. Metacrilato de metilo
- 4 g. Acido metacrílico glacial
- 4 ml. Solución de sulfato ferroso (0.15 %)
- 1 g. Persulfato de amonio en 5 ml. de agua.
- 0.7 g. Sulfoxilato formaldehído de sodio en -
5 ml. de agua.
- 5 gotas Hidroperóxido de t-butilo (70%)

Procedimiento:

En un recipiente se agrega el agua y luego el agente tensoactivo con agitación, hasta que éste se disuelve y se ajusta el pH a 9.0 mediante la adición de solución de hidróxido de sodio al 50%. Se transfiere esta solución al matraz de reacción, se enjuaga el recipiente con una pequeña cantidad de agua deionizada, se adicionan los monómeros y el sulfato ferroso y se agita durante 15 minutos con flujo de nitrógeno, antes de adicionar los iniciadores. La temperatura máxima de 77°C. se alcanza en 12-15 minutos. - Se agita durante 15 minutos después de adicionar los iniciadores, luego se enfría a temperatura ambiente, se ajusta el pH a 9.5 con hidróxido de amonio acuoso al 28% y se filtra; las gomas llegan a 0.17%.

El agente tensoactivo (no neutralizado) con ácido libre, también puede usarse como un emulsificante para la copolimerización anterior. En este caso, el período de purga con nitrógeno, después de cargar los monómeros, no debe exceder de 15 minutos antes de la adición de iniciadores para evitar la formación de producto en emulsión polimérica, con excesiva viscosidad. La filtración de la emulsión terminada, dió solamente 0.05% de gomas. Las propiedades de estas emulsiones fueron:

Forma del agente tensoactivo	Sal de sodio	Acido libre
Contenido de sólidos, % (calculado)	35.0	36.0
(encontrado)	34.3	35.6
pH a 25°C.	5.6	1.8
Viscosidad (Brookfield), cps.	7.9 ^a	10.5 ^a
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), %	22.8 ^b	12.3 ^c
Temperatura mínima de formación de película, °C.	22 ^a	30 ^a

^a Emulsión ajustada a pH de 9.5 antes de efectuar la medición.

^b Medida a 2% de sólidos.

^c Medida a 0.4% de sólidos.

El agente tensoactivo QS-5 puede usarse en lu-

gar del agente tensoactivo QS-44, en la misma forma, 4.1 - g. de este emulsificante se disuelven y neutralizan antes de adicionarlos al matraz de reacción. El pico de temperatura de 72°C. se obtiene en 11 minutos; la emulsión terminada fue filtrada, dando 0.16% de gomas. Las propiedades de esta emulsión fueron:

Contenido de sólidos, % (calculado)	34.9
(encontrado)	34.1
pH a 25°C.	3.6
Viscosidad (Brookfield) a pH de 9.5, cps.	8.7
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^d	11.0

^d Este valor representa una medida relativa del tamaño de partícula en el que un incremento de porcentaje significa un incremento de tamaño de partícula.

2. Procesos de dos etapas.

a. Polimerización de acrilato de etilo.

Materiales:

Primera etapa

752 ml.	Agua deionizada
48 g.	Triton X-200
400 g.	Acrilato de etilo.
8 ml.	Solución de sulfato ferroso (0.15%)
2 g.	Persulfato de amonio en 10 ml. de -- agua deionizada.
2 g.	Metabisulfito de sodio en 10 ml. de agua deionizada.

10 gotas Hidroperóxido de t-butilo (70%)

Segunda etapa

173 g. Agua deionizada

48 g. Triton X-200

400 g. Acrilato de etilo

8 ml. Solución de sulfato ferroso

2 g. Persulfato de amonio en 10 ml. de agua deionizada

2 g. Metabisulfito de sodio en 10 ml. de agua deionizada

10 gotas Hidroperóxido de t-butilo (70%)

Procedimiento:

La primera etapa es efectuada en la misma forma que el proceso de la fórmula E.1.2. para dar un período de inducción de 7 minutos y un pico de temperatura de 88°C. en 1-2 minutos. Después de 15 minutos, la temperatura cae a 77°C. La mezcla de reacción se enfría a 20°C. con agitación y los ingredientes de la segunda etapa, se adicionan en el orden establecido. Se observa un período de inducción de 1.5-5.5 minutos y una temperatura máxima de 70.5°C. después de 2 minutos. La temperatura permanece en 70°C. - durante 5 minutos, antes de empezar a disminuir. Las propiedades de tal emulsión fueron:

Contenido de sólidos % (calculado)	43.2
(encontrado)	42.7

pH a 26-28°C.	2.2
Viscosidad (Brookfield), cps.	16.2
Tamaño de partícula (por dispersión de luz) % ^a	13.2
Temperatura mínima de formación de película, °C.	9
Dureza de película, unidades KHN	1.0

^a Este valor representa una medida relativa del tamaño de partícula en el que un incremento de porcentaje significa un incremento de tamaño de partícula.

b. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico usando Triton X-305 como emulsificante.

Materiales:

Primera etapa.

1000 ml. Agua deionizada
 31.6 g. Triton X-305
 253 g. Acrilato de etilo
 168 g. Metacrilato de metilo
 4 g. Acido metacrílico glacial
 0.5 g. Persulfato de amonio
 0.6 g. Hidrosulfito de sodio en 6 ml. de agua.

Segunda etapa.

- 35 g. Triton X-305
- 283 g. Acrilato de etilo
- 188 g. Metacrilato de metilo
- 5 g. Acido metacrílico glacial
- 0.6 g. Persulfato de amonio en 1.5 ml. de agua.
- 0.8 g. Hidrosulfito de sodio en 6 ml. de agua.

Procedimiento:

La mezcla de reacción de la primera etapa, se enfría a 15°C. antes de adicionar el iniciador y el agente reductor. El pico de temperatura de 65°C., se alcanza en aproximadamente 30 minutos. Después de 5 minutos, los --- reactivos se agitan y enfrían a 15°C. y los ingredientes - de la segunda etapa, se adicionan en el orden establecido; el ácido metacrílico debe ser disuelto en uno de los otros monómeros. Se logra un nuevo pico de 65°C. y la mezcla se agita durante 60 minutos antes de enfriar a 30°C. El pH - se ajusta a 9.5, mediante la adición de amonio acuoso al - 28% y el producto se filtra. El contenido de sólidos es - cercano al valor calculado de 46%.

- c. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido acrílico usando - Triton X-405 como emulsificante.

Materiales:

Primera etapa.

- 1000 ml. Agua deionizada
- 30 g. Triton X-405
- 260 g. Acrilato de etilo
- 155 g. Metacrilato de metilo
- 4 g. Acido acrílico glacial en 56 g. de -
agua deionizada.
- 0.6 g. Persulfato de amonio en 1.5 ml. de -
agua.
- 0.7 g. Hidrosulfito de sodio en 6 ml. de --
agua.

Segunda etapa.

- 30 g. Triton X-405
- 300 g. Acrilato de etilo
- 175 g. Metacrilato de metilo
- 5 g. Acido acrílico glacial en 65 ml. de
agua deionizada.
- 0.6 g. Persulfato de amonio en 1.5 ml. de -
agua.
- 0.8 g. Hidrosulfito de sodio en 6 ml. de --
agua.

Procedimiento:

Los reactivos y el sistema de catalizadores, -
se combinan a 20°C. pero la solución de ácido acrílico se
adiciona mientras que la temperatura se eleva a 60°C. Des-
pués de agitar a 60°C. durante 1 hora, la emulsión se en--

fría a 20°C., se adicionan los materiales de la segunda etapa y la mezcla de reacción se agita a 70°C. durante 60 minutos después de que se ha alcanzado el pico. El producto se enfría a 20°C. y se neutraliza a un pH de 9.5 con amonio acuoso al 28% antes de filtrar. El contenido de sólidos es aproximadamente 45.0% (calculado 45.5%).

d. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico usando Triton X-301 como emulsificante.

Materiales:

Primera etapa.

380 g. Agua deionizada
29 g. Triton X-301
126 g. Acrilato de etilo
63 g. Metacrilato de metilo
4 g. Acido metacrílico glacial
2 ml. Solución de sulfato ferroso(0.15%)
0.4 g. Persulfato de amonio
0.4 g. Hidrosulfito de sodio

Segunda etapa.

39 g. Agua deionizada
33 g. Triton X-301
144 g. Acrilato de etilo

72 g.	Metacrilato de metilo
4.5 g.	Acido metacrílico glacial
2 ml.	Solución de sulfato ferroso (0.15%)-
0.5 g.	Persulfato de amonio en 10 ml. de -- agua.
0.5 g.	Hidrosulfito de sodio en 10 ml. de - agua.
5 gotas	Hidroperóxido de t-butilo (70%)

Procedimiento:

El sistema de iniciación se adiciona en la primera etapa a 20°C. El período de inducción es de 3-5 minutos y la temperatura máxima de 84°C. se alcanza en aproximadamente 20 minutos. Después de enfriar a menos de 30°C., los ingredientes de la segunda etapa se adicionan en orden, disolviendo el ácido metacrílico en uno de los otros monómeros y el sistema óxido-reducción en agua, antes de adicionarse. La temperatura se eleva a 73°C. en 15 a 20 minutos. El hidroperóxido se adiciona luego para asistir en la terminación de la polimerización. La emulsión se ca---lienta entonces en un baño de agua, a 65-73°C. durante 1 hora. Finalmente, el producto se enfría a 30°C., el pH se ajusta a 9.5 mediante la adición de aproximadamente 10 ml. de amonio acuoso al 28% y el producto se agita durante 15 minutos antes de filtrar.

El contenido de sólidos de la emulsión polimé-

rica terminada, es aproximadamente 45%.

- e. Copolimerización de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico con agente tensoactivo QS-44 o agente tensoactivo QS-5 como emulsificante.

Primera etapa.

Una emulsión polimérica de una sola etapa, se prepara por el procedimiento de la fórmula E.l.h. y se enfría a 20-25°C.

Segunda etapa.

Materiales:

- 90 g. Agua deionizada
- 5.1 g. Agente tensoactivo QS-44
- 100 g. Acrilato de etilo
- 100 g. Metacrilato de metilo
- 4 g. Acido metacrílico glacial
- 4 g. Solución de sulfato ferroso (0.15%)
- 1 g. Persulfato de amonio en 5 ml. de ---
agua
- 0.7 g. Sulfoxilato formaldehído de sodio en
5 ml. de agua.
- 5 gotas Hidroperóxido de t-butilo (70%)

El emulsificante se disuelve y neutraliza, como se indicó antes, se adicionan los monómeros y se agitan

con la solución de agente tensoactivo, para formar una emulsión, la cual se carga entonces al matraz de reacción.- Se agita durante 15 minutos, mientras que se pasa el nitrógeno, se enfría a 20°C. y se adiciona el sistema oxidación-reducción. Se alcanza un pico de 65°C. en 7-10 minutos.- Se continúa la agitación durante 15 minutos, se enfría y se ajusta el pH a 9.5, si se desea, antes de filtrar.

El emulsificante puede neutralizarse con hidrógeno de potasio con resultados similares. El agente tensoactivo QS-5 puede ser sustituido usando 4.1 g. del material como es suministrado (100 % de sólidos). Las propiedades de estas emulsiones, se dan a continuación. La acción reguladora del agente tensoactivo QS-44 y del agente tensoactivo QS-5, puede verse mediante comparación del pH de estas emulsiones con el pH de un producto hecho con Triton X-200 (fórmula 2a)

	Tensoactivo QS-44	Tenso- activo QS-5
Contenido de sólidos, % (calculado)	45.9	46.0
(encontrado)	45.4	45.9
pH a 25°C.	5.8	6.35
Viscosidad (Brookfield), cps. a pH de 9.5	35.5	35.7
Tamaño de partícula (por dispersión de luz), % ^a	23.6	46.7

^a Este valor representa una medida relativa del tamaño de

partícula en el que un incremento de porcentaje significa un incremento de tamaño de partícula. (2)

C a p í t u l o V I I .

Fabricación de polímeros

acrílicos en emulsión.

En la figura 5 se proporciona un diagrama esquemático de una instalación de planta adaptable a un proceso de reducción-oxidación o reflujo. En la siguiente descripción, se mencionan las características específicas del equipo, en vista de que tiene buen servicio en el uso real. Sin embargo, puede substituirse por un equipo comparable de calidad equivalente.

A. Reactores.

Las polimerizaciones acrílicas en emulsión, industriales, se llevan a cabo usualmente mediante procedimientos de lotes, en recipientes de acero inoxidable con chaqueta o forrados de vidrio, con cabeza superior y fondo cóncavos y diseñados para soportar una presión interna de cuando menos 3.515kg/cm^2 manométrica. Se prefiere el equipo forrado de vidrio, debido a que es más fácil de limpiar. Se construyen agitadores del mismo material que el reactor. Un agitador apropiado es un impulsor curvo de tres salientes, Pfaudler, con una velocidad periférica de 45-183 metros/minuto. La versatilidad en la operación del agitador, se logra proporcionando una impulsión de velocidad variable, tal como un motoimpulsor de velocidad variable, Reeves. El tamaño del motor se determina por la capacidad del reactor; la salida de energía puede calcularse -

aproximadamente como un caballo por 757 litros de capacidad de recipiente. La temperatura de los reactivos se controla haciendo circular vapor y agua fría a través de la chaqueta, que puede ser de construcción abollonada. Se admite mejor agua de enfriamiento a la chaqueta, a través de boquillas de agitación Pfaudler; éstas producen una corriente turbulenta de alta velocidad y se instalan fácil y económicamente. Algunas veces se usa un desviador en el recipiente, para mejorar el mezclado; su ancho podría ser aproximadamente 1/10 del diámetro del recipiente. El esfuerzo cortante producido por la presencia de un gran número de desviadores, puede ser suficiente para flocular el producto en emulsión.

Se instala una línea de alimentación a través de la parte superior para el monómero emulsificado. Esta línea deberá descargar contra la pared del reactor, por encima del nivel de líquido, de manera que el material fluya hacia la mezcla de reacción como una película, en lugar de una corriente de caída libre; ésto disminuirá la tendencia a la espumación o a formar coágulos. También deben proporcionarse boquillas en la parte superior del reactor, para añadir agua deionizada, soluciones de iniciador y activadores y para adiciones de una sola operación de varios ingrediente. Deben evitarse los tubos de inmersión ya que se -

forman fácilmente gomas en sus paredes internas y externas. El polímero acumulado obstruye el tubo de inmersión y es -- difícil de eliminar. Se añade mejor gas inerte, burbujeán- dolo a través de una conexión en la válvula del fondo; el - uso de un tubo de burbujeo, presenta los mismos problemas - que el tubo de inmersión.

B. Equipo accesorio para procesos de oxidación-
-reducción.

1. Registrador de temperatura.

Se prefiere un registrador electrónico de res-- puesta rápida. La sonda de temperatura debe extenderse -- hasta cerca del fondo del reactor para permitir la medición de la temperatura a niveles bajos. La sonda debe limpiar- se frecuentemente de depósitos de polímero a fin de evitar lecturas imprecisas.

2. Manómetro u otro medidor de presión apropia-
do.

3. Registro de inspección y mirilla.

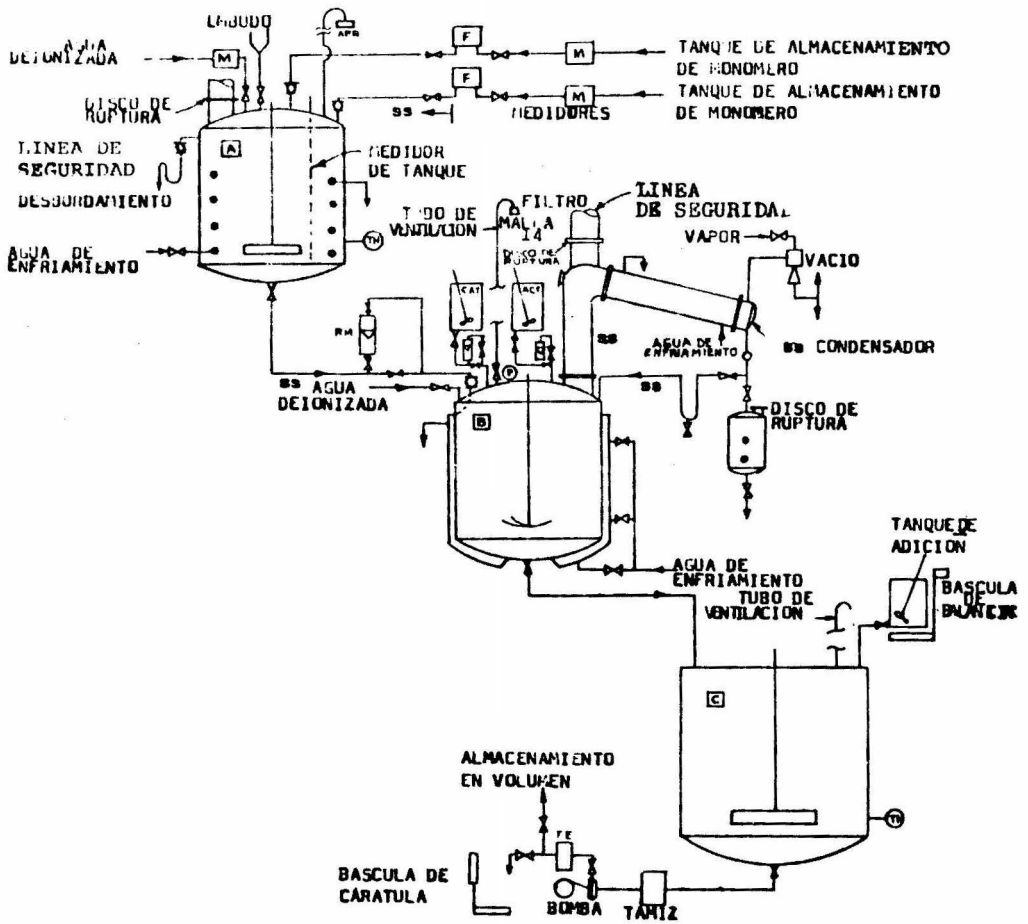


FIGURA 5

PLANTA PARA POLIMERIZACION EN EMULSION

Leyendas

- SS - Acero inoxidable
- F - Filtro
- M - Medidor
- RM - Rotámetro
- CAT - Iniciador
- ACT - Activador
- FE - Equipo de filtración
- P - Indicador de Presión
- TH - Termómetro
- ARR - Extinguidor de llamas.

4. Depósito de emergencia.

El depósito de emergencia de tubería soldada - en espiral o metal laminado galvanizado, se canaliza a desc_urga a una ubicación segura y se ajusta en su base a un disco de ruptura. Si no se aplica vacío, el disco puede ser algodón impregnado con una resina fenólica tal como -- Synthane Grado L. Cuando se requiere vacío en alguna etapa del procedimiento, como durante las operaciones de desprendimiento, debe usarse un disco equipado con un soporte de vacío. El diámetro del disco se deriva aproximadamente de la relación de los valores de número del área de disco y la capacidad del recipiente. El área de disco, expresa-

da en centímetros cuadrados, debe ser aproximadamente 1/8 de la capacidad del recipiente, expresada en litros. Por ejemplo, un disco de 30.48 centímetros (área de 730 centímetros cuadrados) se usa en un recipiente de 3785 litros. Se requiere un tubo de ventilación proporcionado con un extinguidor de llamas. Se han obtenido resultados satisfactorios usando un extinguidor de llamas sencillo construido mediante la colocación de tres capas de tamizado inoxidable o de aluminio sobre el extremo del tubo de ventilación. Este extinguidor de llamas resiste el taponamiento por polímero. Frecuentemente, los extinguidores de llamas comercialmente disponibles, pueden ser inapropiados debido a que fallan fácilmente por vapores de monómeros húmedos y eventualmente se taponan con polímeros. Todos los extinguidores de llamas, deben inspeccionarse a intervalos regulares para determinar taponamiento por polímero.

C. Equipo accesorio para procesos de reflujos.

El equipo anterior se usa excepto que se proporcione también un equipo de acero inoxidable y una coraza de acero inoxidable y condensador de tubo. El equipo ajustado con un disco de ruptura apropiado, se canaliza para descargar a una ubicación segura; el equipo encima del disco de ruptura puede construirse de tubo de soldadura en

espiral o de metal laminado galvanizado. La coraza de acero inoxidable y el condensador de tubo deben tener un área de enfriamiento en metros cuadrados, de aproximadamente -- $1/5$ de la capacidad del recipiente, en litros. Los monómeros condensados pueden hacerse regresar al reactor o des--cargarse a un pequeño receptor; si se regresan, la línea -de retorno debe descargarse contra la pared para formar --una película en lugar de una corriente de caída libre. Para evitar el bloqueo en el condesador mediante la acumula--ción de polímero, los vapores deberán condensarse en tubos horizontales que desaguen en la dirección deseada. El re--flujo se observa a través de una mirilla.

D. Equipo de carga

Las emulsiones monoméricas pueden prepararse -en el recipiente o en equipo separado. Aún cuando la emulsificación en el reactor es más sencilla, las técnicas de preemulsificación son más eficientes y ahorran tiempo cuando se usan para preparar emulsiones para el siguiente lote o para una segunda etapa en un proceso de reducción-oxida--ción de dos etapas, mientras los reactivos de la primera -etapa se están enfriando en el recipiente. El tanque de -preemulsificación también es conveniente para la carga continua de monómeros en los procesos de reflujo o de reduc--

ción-oxidación.

Si la emulsión monomérica se va a hacer en el reactor, se pesan el monómero y el agua en tanques de carga, de acero inoxidable, equipados con una balanza de cuadrante u otro dispositivo apropiado para medir la cantidad de material. También es aceptable un tanque de medición con un medidor de tanque. El número y capacidad de estos recipientes se determina mediante los requisitos de este proceso. Puede usarse un medidor de rotación para medir el régimen de flujo de monómero hacia el recipiente o un medidor de lotes puede ajustarse para entregar un volumen deseado de monómero (o emulsión monomérica). La cantidad de material entregado al reactor sin embargo, debe verificarse mediante el medidor de tanque o balanza de cuadrante en el tanque.

Los tanques de preemulsificación de acero inoxidable deben tener capacidad adecuada para permitir la preparación de la emulsión monomérica. Para un proceso de una sola etapa, por ejemplo, la capacidad deberá ser comparable a la del recipiente. En procedimientos de etapas múltiples, la capacidad podría reducirse correspondientemente, pero desde luego un tanque grande capaz de retener un lote completo permitirá la flexibilidad máxima en funcionamiento. El tanque de preemulsificación usualmente se

equipa con un agitador de turbina, un calibrador de nivel, de manómetro, bobinas de enfriamiento, un burbujeador para gas inerte, termómetro o registrador de temperatura, disco de ruptura de Synthane Grado L, extinguidor de llamas y varias boquillas para cargar los ingredientes. Se cargan -- agua deionizada y monómeros por gravedad o se bombean ha--cia el tanque de preemulsificación a través de un filtro - de cartucho de acero inoxidable y de líneas de acero inoxidable. Corriente arriba del filtro, pueden transferirse - acrilatos y metacrilatos, a través de líneas de acero sua-ve, pero se usan líneas de acero inoxidable entre el fil-tro y el recipiente.

La emulsión monomérica puede cargarse de una - sola operación al reactor o transferirse continuamente a - través de un medidor como se ha descrito antes.

Se mezclan separadamente soluciones acuosas de iniciadores y activadores en cubos o botellas y se añaden directamente al recipiente o a través de líneas de acero - inoxidable. En instalaciones más elaboradas, como se ilustra en la Figura 5, estas soluciones se forman en tanques de acero inoxidable montados sobre una balanza pesadora y equipados con un calibrador de nivel, un medidor giratorio y válvulas de aguja de acero inoxidable. Los agentes ten-soactivos se pesan y cargan directamente al recipiente o -

al tanque de pre-emulsificación.

Aún cuando frecuentemente se utiliza alimentación por gravedad para transferir ingredientes o preemulsiones, también se utilizan para este propósito bombas centrífugas de acero inoxidable. La capacidad de bombas se determina mediante el tipo de proceso; en los procesos de reducción/oxidación, los materiales se añaden rápidamente debido a que la reacción no puede proseguir hasta que los materiales de iniciación sean agregados y el calor de polimerización es absorbido por la fase acuosa. Puesto que la remoción de calor es el factor limitativo en los procesos de reflujo, puede ser adecuada una bomba que proporciona un régimen de alimentación lento.

E. Equipo de Tambores

Se utiliza un tanque tambor de acero inoxidable sencillo para recibir la emulsión polimerizada y guardarla hasta que se cargue en tambores. Este tanque también se emplea para ajustar el contenido de sólidos y el pH, para la adición de conservadores, estabilizadores y engrosantes y para mezclar lotes. Se utiliza un agitador de tipo de paleta de baja velocidad (aproximadamente 20 rpm) para mezclado y enfriamiento; algunas veces se instalan desviadores ajustables para un mezclado más eficiente. Puede proporcionarse un tanque pequeño de mezclado para permitir

la adición de cantidades pequeñas de aditivos. Una camisa de enfriamiento en el tanque de depósito permite que la emulsión terminada sea descargada caliente a partir del reactor, aumentando de esta manera la capacidad de producción de la planta. Para reducir al mínimo la formación de espuma durante la descarga del lote, se fija un "manguito" largo de polietileno hecho a partir de película suministrada en rollos grandes, a la línea de descarga y el material cae hacia el tanque de depósito debajo de la superficie; - el manguito se desecha después de que se vacía el recipiente. Puede colocarse una bolsa de yute o una pieza de gasa rectilínea sobre el extremo de la línea de descarga para filtrar los coágulos. La emulsión polimérica, enfriada, se filtra nuevamente a través de una bolsa de filtro de gasa rectilínea o un filtro grueso Fulflo, mientras que se cargan los tambores por gravedad a través de un tamiz de canasta en el lado de succión de las bombas en donde se utilizan. Las bolsas de filtro o los cartuchos de filtro, taponados, pueden desecharse y reemplazarse. El nata puede eliminarse por quemado a partir de los tamices de metal o eliminarse del metal o de los tamices de plástico mediante lavado.

F. Suministro de agua.

Debe proporcionarse un suministro adecuado de agua deionizada para las mezclas de reacción y de agua de enfriamiento para la camisa, bobinas de enfriamiento y condensador.

(a) La información sobre la deionización de -- agua está disponible a partir de proveedores calificados, de equipo de acondicionamiento de agua.

Puede requerirse equipo de refrigeración duran te el tiempo de calor para suplir el agua de enfriamiento. Cuando no puede tenerse seguridad en el agua de enfriamiento, para controlar la temperatura de reacción de los proce dimientos de reducción-oxidación, puede reducirse la tempe ratura antes de añadir el iniciador o después de que se -- termina la reacción. La capacidad de refrigeración depen de de las condiciones locales y de la velocidad con la que se desea llevar a cabo el enfriamiento necesario. El tama ño de una planta de refrigeración, por lo tanto, es regula do por la economía, así como por las condiciones tecnológi cas.

G. Operación a escala de planta.

Las condiciones de procesado de operaciones a escala de laboratorio, son en general adaptables a produc ción en gran escala y los métodos de laboratorio semejan-

tes a los descritos, fácilmente se llevan a escala hasta lotes de tamaño de planta. Pueden requerirse muchos ajustes en los programas de carga y calentamiento y en los métodos de alimentación de reactivos y de agitación, para establecer procesos eficientes y para proporcionar buenos rendimientos de producto que tenga reproducibilidad, estabilidad y funcionamiento satisfactorios. Los cambios en el proceso, pueden requerir confirmación de comportamiento adecuado en aplicaciones y deben estar respaldados por estudio preliminar en el laboratorio. Los procedimientos seguros de funcionamiento, no pueden sobreemfatizarse y las condiciones de proceso deben permitir el control de las reacciones de polimerización altamente exotérmicas en todo momento. Debe recordarse que el calor liberado se disipa por absorción en la fase acuosa, en un procedimiento de reducción-oxidación y por condensación de vapor y circulación de agua de enfriamiento en un proceso de reflujo. La relación correcta de monómero a agua, por lo tanto, no debe ser excedida; cuando se añaden monómeros durante el período de polimerización activa, el régimen de alimentación debe mantenerse a menos de la capacidad de los mecanismos de absorción de calor. También es necesaria una limpieza razonable en el equipo; es particularmente importante mantener las sondas de temperatura, los serpentines de

enfriamiento y calentamiento y los tubos de condensador, - tan libres como sea posible de polímero depositado. El -- personal responsable de la supervisión y operación de plantas de emulsión de polímero acrílico, deben estar bastante familiarizados con los métodos preferidos para el almacenamiento seguro, manejo y transferencia de monómeros acrílicos y otros ingredientes.

H. Remoción de monómero residual.

Aún cuando la polimerización de monómeros acrílicos es esencialmente cuantitativa, bajo circunstancias - normales, la remoción de cantidades pequeñas de monómeros residuales puede requerirse algunas veces. Además, la evaporación parcial de la fase acuosa puede desearse para aumentar el contenido de sólidos y para destruir los vestigios de los iniciadores.

La separación y evaporación se llevan a cabo - mediante calentamiento posterior del lote, a temperatura y presiones consistentes con la tendencia a espumación y estabilidad de la emulsión. Muchas emulsiones de polímero - acrílico pueden soportar calentamiento a 95-97^oC. sin floccularse. La emulsión se calienta haciendo circular vapor de baja presión en la camisa. El grado de espumación se - observa a través de la mirilla en el registro de reactor o

mediante una sonda revestida con vidrio o con Teflon. La espumación excesiva se controla mediante el grado de vacío o, en caso de emergencia, enfriando rápidamente con agua fría desde una línea que alimenta directamente hacia el reactor. El vacío debe mantenerse hasta que el contenido del recipiente se ha calentado a la temperatura deseada y luego se aplica gradualmente. También se han recomendado recipientes extractores de espuma para el control de espumación en emulsiones. Los agentes antiespumantes pueden ser de ayuda en algunos casos, pero su efecto sobre las propiedades de la emulsión, debe verificarse. La remoción final de monómero se indica cuando ya no ocurre separación de los desprendimientos en las fases oleosa o acuosa, mediante la observación a través de una mirilla en el receptor. Debe añadirse un inhibidor en el receptor antes de empezar la operación de extracción. Aún cuando contiene inhibidor, el monómero recuperado es inestable y debe destruirse rápidamente mediante quemado, mediante la adición cuidadosa de soluciones alcalinas diluidas, o mediante desecho en un filtro percolador.

Se encuentra disponible equipo comercial para la extracción continua de monómeros residuales, a partir de emulsiones de polímero acrílico. Las unidades también pueden usarse para concentrar látices a un alto contenido-

de sólido. La información sobre este sistema puede obtenerse a partir del fabricante.

I. Equipo de limpieza.

El reactor, los tanques mezcladores y los tanques de depósito deben enjuagarse con agua después de cada uso, para eliminar el polímero antes de que tenga oportunidad de secarse. A pesar de todos los esfuerzos, se acumularán gradualmente depósitos de polímero y eventualmente requerirán remoción. Pueden aflojarse y eliminarse parcialmente del reactor, mediante varias horas de ebullición vigorosa con agua. Las películas más adherentes pueden necesitar ebullición con amoníaco acuoso al 1-3% o, sólo en recipientes de acero inoxidable, con soluciones cáusticas diluidas. Cualquier sólido restante debe levantarse luego manualmente con cualquier tipo de raspador que no dañe la superficie del reactor. Después de la limpieza, el reactor se inunda con agua limpia. Se forman gradualmente depósitos en los tanques de depósito y se eliminan manualmente. Las bombas y líneas no deben requerir limpieza si se desaguan e inundan apropiadamente. (2)

Capítulo VIII.
Almacenamiento y Transferencia
de Polímeros Acrílicos
en emulsión.

Las emulsiones se someten inherentemente a varias manifestaciones de inestabilidad, comunes a todos los sistemas coloidales. Esta característica es necesaria al utilizarlos, pero debe controlarse durante el almacenamiento, ya que pueden hacerse inapropiados para la aplicación. Pueden ser incitados por el tiempo, cambios no deseables, mediante desviación del pH, evaporación temperatura elevada o congelación, corte y turbulencia, movimiento de burbujas de aire y espumación. Las designaciones comunes para estos cambios son, estratificación, formación de piel (película superficial), formación de granos (sólido dentro de la emulsión), engomado (depósito sobre paredes), y esponjas (formación de un aerogel durante espumación). La degradación oxidativa usualmente no se encuentra en las emulsiones de polímero acrílico, pero el ataque bacteriano es común y se evita mediante el ajuste de pH, adición de agentes bactericidas y manejo cuidadoso.

En general, los polímeros en emulsión deben manejarse suavemente, usarse en un período de tiempo relativamente corto, y protegerse de los cambios en composición y de las condiciones y materiales externos dañinos. La limpieza del proceso y del equipo de almacenamiento, debe mantenerse mediante rutina regularmente establecida.

Las emulsiones se embarcan a granel o en tambo

res. Los carros tanque usados para el embarque a granel, se construyen de acero inoxidable o de acero revestido con resina y se aíslan para impedir la congelación del contenido, durante viajes largos a baja temperatura. Los tambores son de fibra, de capacidad de 190-210 litros aproximadamente, conteniendo una barrera de polietileno doble hermética a líquido o un recubrimiento de polietileno semi-rígido; también pueden usarse recipientes de acero revestidos, de cabeza cerrada o abierta.

Los carros tanque usualmente soportan 4.5-6.8 kilos de presión y puede usarse aire comprimido para vaciarlos. Los carros tanque ordinariamente no están diseñados para soportar más de 454 ó 908 gramos de presión aún cuando algunos son capaces de soportar 11.3 kilos, están disponibles. Usualmente se vacían por gravedad o bombeo, que son los métodos también preferidos para descargar los carros. Las emulsiones congeladas en los carros, pueden descongelarse mediante circulación de agua caliente, pero no vapor, a través de serpentines. Sin embargo, muchas emulsiones se destruyen mediante congelación, y debe evitarse la congelación de los polímeros acrílicos en emulsión, capaces de sobrevivir varios ciclos de congelación-descongelación. Los carros y tanques desaguados deben enjuagarse rápidamente y debe dejarse en ellos una poza poco profunda

de agua limpia para el viaje de regreso.

El equipo esencial para una instalación de almacenamiento interior apropiada, se muestra en la Figura 6. Los tanques de almacenamiento pueden tener cabeza superior y de fondo cóncavas, o fondos inclinados planos para permitir el drenaje completo y de preferencia están hechos de acero inoxidable (304 ó 316). Los tanques de acero inoxidable son muy durables, se limpian fácilmente y no son perjudiciales a las emulsiones. En muchos casos también son satisfactorios los tanques de aluminio, de acero revestido con vidrio, de poliéster reforzado con vidrio y acero revestido con resina fenólica. El aluminio puede ser picado por algunas emulsiones y obscurecerse con otras. Los tanques de poliéster reforzado con vidrio, formulados por fabricantes serios, son apropiados para la mayoría de las emulsiones acrílicas. Los revestimientos fenólicos como Heresite tienen un servicio bueno, determinado, aún cuando usualmente se requieren renovación periódica. Debe aplicarse revestimiento de resina por aplicadores aprobados, experimentados. La congelación en tanques al aire libre puede impedirse mediante instalación de un serpentín de calentamiento, en la almohadilla de tanque, para circulación de agua caliente. Se prefiere una camisa pero, probablemente es más costosa. Los tanques al aire libre deben es-

tar completamente aislados.

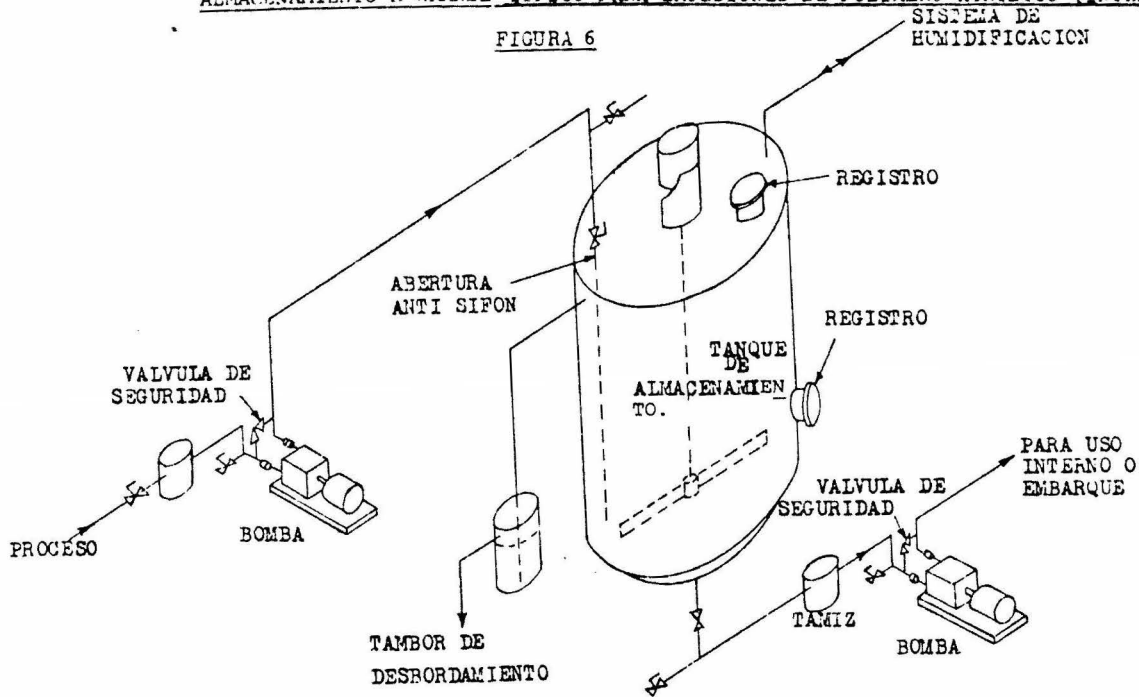
Los diversos accesorios requeridos para los --
tanques de almacenamiento, incluyen los siguientes:

1. Agitación.

Aún cuando muchas emulsiones acrílicas no re--
quieren agitación bajo condiciones normales de almacena---
miento, algunas deben agitarse más bien frecuentemente pa--
ra asegurar la homogeneidad. En estos caso, un agitador -
de flecha colgante vertical de aproximadamente 8 rpm, con
paletas grandes impulsadas a una velocidad periférica de -
no más de 61 metros por minuto es el mejor. Son apropia--
dos mezcladores de entrada lateral de 300-500 rpm para mezz
cla intermitente y breve. La recirculación con una bomba
centrífuga, de baja velocidad, es menos deseable, pero pueu
de usarse con varias entradas a diversos niveles para ase-
gurar el mezclado apropiado. La entrada de aire debe evi-
tarse con todos los dispositivos.

ALMACENAMIENTO A GRANEL TÍPICO PARA EMULSIONES DE POLÍMERO ACRÍLICO (INTERNO)

FIGURA 6



NOTA.

1. Inclinar todas las líneas de emulsión para facilidad de drenaje.
2. Los tanques externos requieren aislamiento, serpentines o camisas, para calentamiento y un controlador de temperatura.

2. El registro con cubierta removible facilita la limpieza. Los tanques deben limpiarse periódicamente con agua y vapor a baja presión. Las boquillas de vapor deben usarse cuidadosamente para evitar el daño a revestimientos en los tanques revestidos con resina. Luego puede entrarse a los tanques sometidos a descarga y eliminarse los depósitos de película, a mano o raspando con una herramienta de hule o plástico. Para evitar el desarrollo de microorganismos, los tanques y forros deben drenarse y someterse a vapor periódicamente durante cuando menos una hora.

3. Se requiere tubo de bajada de acero inoxidable, extendiéndose adentro a 15 centímetros al fondo del tanque; con un agujero cerca de la parte superior para evitar sifonado. Estos agujeros pueden hacerse inoperativos si se taponan; por lo tanto debe tenerse cuidado de evitar una condición que pudiera ocasionar el sifonado. El llena

do debajo de la superficie es necesario para evitar la for
mación de burbujas de aire y la espumación. Los tanques -
de almacenamiento también pueden cargarse desde el fondo -
si se hacen provisiones para impedir la pérdida accidental
del contenido del tanque.

4. Las líneas de tubería son de preferencia de
acero inoxidable y de tamaño adecuado. También puede usar
se tubería de acero forrado con polipropileno o polietile-
no de alta densidad, aluminio y tubo de plástico reforza--
do, tal como tubo de Fibercast. El tubo de aluminio o de
Fibercast puede no ser aceptable para emulsiones específi-
cas lo cual debe verificarse antes del uso. Si se puede to
lerar oxidación y una cantidad considerable de acumulación
en las paredes, puede utilizarse tubería de acero. El tubo
de plástico debe ser capaz de soportar el vapor, a menos -
que se apliquen otros medios para combatir el desarrollo -
de bacterias. No se recomiendan tuberías de acero galvani
zado o de poli(cloruro de vinilo) (PVC). Las líneas exter
nas deben aislarse y pueden instalarse con cables de calen
tamiento eléctrico, cuando se permite mediante los códigos
eléctricos locales. Todas las tuberías deben inclinarse -
para buen drenaje y deben ser fácilmente accesibles para -
limpieza. Deben proporcionarse con válvulas para admitir

agua para inundar inmediatamente después de su uso.

5. Los grifos de macho deben ser de acero inoxidable no lubricado revestido con Teflon, acero revestido con poli-propileno o acero revestido con Saran. También son útiles las válvulas de bola revestidas con Teflon de diseño aceptable. Son satisfactorias las válvulas de diafragma de materiales semejantes, en las que los diafragmas son de neopreno, Buna N u otros elastómeros sintéticos semejantes.

6. Se colocan coladores de cesto de capacidad adecuada, equipados con tamices de malla 14, en puntos apropiados en el sistema para eliminar partículas grandes de goma u otros sólidos.

7. Se utiliza un sistema de ventilación en húmedo, para saturar el aire que entra al tanque durante las transferencias; puede darse servicio a varios tanques en paralelo, mediante un solo sistema de ventilación en húmedo.

Aún cuando el mejor procedimiento sería añadir vapor durante aproximadamente 10 segundos después de cada retiro del tanque, es más sencillo humedecer automáticamente durante alrededor de 20 segundos cada 8 horas. El flujo de vapor puede controlarse mediante una válvula sole

noide accionada por un sincronizador. El vapor se proyecta horizontalmente a través del espacio de vapor desde un lado del tanque y debe fluir hasta que pueda verse salir de la ventilación del tanque. Aún cuando indudablemente ocurre condensación dentro del tanque, la dilución de la emulsión no se ha observado. Se usa un conjunto de filtro y trampa en la línea de alimentación de vapor para impedir la entrada de polvo, escamas y condensado al tanque. Una unidad de filtro satisfactoria es la Fulflo Modelo SS --- 4.5C10-3/4 que contiene un cartucho de acero inoxidable -- sinterizado reutilizable Modelo 5PM10. El fondo del alojamiento de la unidad de filtro, se ajusta con una trampa de vapor para eliminar el condensado. La tubería del filtro a cada tanque, debe ser de acero inoxidable o aluminio de 6.35 milímetros, aislada, y tan corta como sea posible. El suministro de vapor de 1.055 kilogramos/centímetro cuadrado manométrica o superior, fluye a través de una línea de acero suave de 12.7 milímetros, al filtro y trampa de vapor.

8. Bombas de diafragma revestidas con heresite proporcionan una acción suave de bombeo y presiones de entrega de hasta 7.03 kilogramos/centímetro cuadrado, pero son más bien voluminosas y costosas y entregan un flujo de pulsación. Las bombas de cavidad progresiva Moyno con se-

llos de agua, son igualmente eficaces para manejar emulsiones sensibles al corte usualmente son menos costosas. La construcción debe ser de acero inoxidable con forros de Buna N o de caucho de butilo. Pueden usarse bombas centrífugas o bombas de engranaje de acero inoxidable, para emulsiones con suficiente resistencia al corte. Las bombas centrífugas deben ser del tipo abierto con espacios libres grandes, de velocidad relativamente baja (preferida de 1750 rpm), selladas al agua para excluir coágulos del empaque y fácilmente desarmables para limpieza.

Las bombas deben operarse siempre bajo condiciones de succión inundada en lugar de levantamiento de succión. El trabajo en vacío debe evitarse para impedir la absorción de burbujas de aire. La línea en el lado de succión debe ser de tamaño amplio, corta y tan libre de dobleces como sea posible, la alimentación mediante una cabeza suficiente de gravedad y protegida por un colador adecuado.

9. Es recomendable pesar las cantidades por alimentar, en una báscula ubicada en las inmediaciones del equipo. Un medidor de disco o un medidor de pistón oscilatorio también son satisfactorios, si pueden evitarse los depósitos de goma. Los medidores de flujo tales como los Rotámetros deben evitarse.

10. Los indicadores de nivel de flotación her-

méticos al vapor son dispositivos automáticos para indicar el nivel del contenido en el tanque. Sin embargo, usualmente se utilizan mediciones de vara. Los calibradores de tipo manómetro e instrumentos semejantes generalmente son insatisfactorios debido al engomado excesivo.

La carga y embarque de recipientes a partir de reactores o tanques, requiere equipos semejantes para las operaciones de transferencia. Los recipientes deben llenarse tan completamente como sea posible, para evitar el -bailoteo del líquido en tránsito.(2)

Capítulo IX.

Métodos de prueba para la
evaluación de emulsiones
de polímeros acrílicos. -

Se usan métodos para la evaluación de polímeros acrílicos en emulsión, a fin de estudiar la eficiencia y reproductibilidad de procesos de preparación de laboratorio y planta, para indicar los efectos de los productos químicos agregados, de almacenamiento, de manejo y a fin de determinar su idoneidad en aplicaciones. Entre las pruebas aplicadas en forma rutinaria para observar los estudios de laboratorio o la producción de planta, la medición del contenido de sólidos, pH, viscosidad, estabilidad al almacenamiento y monómero residual, son probablemente las más importantes. Frecuentemente se emplean otros métodos durante las etapas de desarrollo de productos nuevos o mejorados. Estos estudios más especializados pueden demostrar las ventajas o dificultades en formulación e indicarán las relaciones entre la composición y las propiedades de los polímeros en emulsión, así como los requisitos de aplicaciones. Puesto que los detalles de los diversos procedimientos pueden diferir para productos específicos, la siguiente discusión está confinada en su mayor parte, a una descripción de los aspectos esenciales y de su utilidad.

A. Evaluación de látices.

1. Contenido de sólidos.

Este método se utiliza para determinar la conversión de monómero y el rendimiento de polímero y también proporciona una base para trabajo de formulación. Un plato pequeño de estaño, mantenido dentro de una caja de estaño y cubierto con una tapa hermética, se seca a peso constante en un horno, a 150°C ., se enfría en un desecador y se tara. Se pesa luego una muestra de tamaño apropiado, en el plato y el conjunto se calienta como antes, durante 20 minutos; la tapa se mantiene entreabierta para permitir que se escapen los materiales volátiles. Puede usarse una lámpara infrarroja para secar la muestra. Después de enfriar durante 30 minutos en un desecador, el plato de estaño se pesa nuevamente; la relación del sólido residual al peso original, proporciona el contenido de sólidos. El tiempo y la temperatura de calentamiento pueden modificarse para acomodar diversos polímeros. Cuando se utiliza la determinación para seguir el curso de polimerización, puede añadirse un agente de detención tal como dimetilditio--carbamato de sodio, a una muestra, para impedir la reac---ción adicional.

2. pH

Puede hacerse una medición de orden de magnitud con papeles reactivos. Para el trabajo preciso, se em

plea un medidor de pH convencional, con electrodos de vidrio y calomel, normalizados contra una solución reguladora.

Los agentes tensoactivos en la emulsión, pueden ocasionar alguna desviación de la aguja.

3. Viscosidad.

Para la mayoría de los polímeros acrílicos en emulsión, el viscosímetro Brookfield es satisfactorio y puede medir viscosidades de hasta 100,000 centipoises. Este dispositivo tiene husillos intercambiables que se hacen girar a regímenes determinados dentro de la emulsión. La viscosidad se obtiene luego comparando la lectura del cuadrante, con una curva de calibración proporcionada por el fabricante del instrumento. Para comparaciones importantes entre los diversos productos, debe usarse el mismo husillo y el mismo régimen de rotación.

4. Monómero residual

Bajo condiciones normales de producción, la conversión de los monómeros acrílicos a polímeros, en un proceso de emulsión, es prácticamente cuantitativa. Si se excede la concentración usualmente baja (inferior a 1%) del monómero no convertido, pueden ocurrir dificultades con la estabilidad de la emulsión y el olor. Los monóme--

ros acrílicos y no acrílicos, de ebullición inferior, pueden destilarse mediante evaporación de la emulsión diluida y recolección de una cantidad normal de destilado. Los ésteres acrílicos monoméricos en el destilado, se saponifican luego con hidróxido de potasio alcohólico, a temperatura ambiente o bajo reflujo para los ésteres más resistentes. El consumo de álcali se determina finalmente mediante valoración del exceso. El método no es específico ya que no distingue entre los diversos ésteres acrílicos o ésteres de vinilo que pueden estar presentes. La emulsión diluida debe neutralizarse cuidadosamente para impedir la volatilización de sustancias ácidas o básicas que pueden interferir con la valoración subsecuente.

Pueden aplicarse métodos instrumentales a la determinación de monómeros residuales en los polímeros en emulsión. El procedimiento más rápido utiliza cromatografía de gas y líquido. Este método es específico y cuantitativo para monómeros individuales solos o en mezcla.

5. Estabilidad mecánica.

Frecuentemente las emulsiones son sensibles a los esfuerzos cortantes encontrados durante el movimiento como en la agitación, bombeo, laminación, rociadura y embarque. Una medida rápida de la estabilidad mecánica, se

obtiene tamizando una muestra a través de un tamiz malla - 100, agitándola a velocidad elevada en un mezclador durante 5 a 10 minutos. La emulsión se hace pasar nuevamente a través del tamiz y se lava con agua hasta que solamente -- permanece sólido, si lo hay, en el alambre. Si no hay residuo sólido, se considera que la emulsión posee estabilidad mecánica muy satisfactoria. Si se desea, la cantidad de sólido puede pesarse después de secar el tamiz en un -- horno de corriente de circulación o de vacío a 80-100°C.

6. Estabilidad térmica y de almacenamiento.

La apariencia normal de las emulsiones poliméricas puede variar desde leches opalescentes muy delgadas, hasta cremas uniformes espesas, dependiendo del tamaño de partícula y del contenido de sólidos. Al reposar, puede -- ocurrir la separación en fases, deposición de sólidos u -- obscurecimiento de color; puede observarse espumación du-- rante la transferencia. La vida en almacenamiento durante almacenamiento prolongado o a temperatura elevada, puede -- observarse mediante inspección visual o midiendo los cam-- bios en viscosidad. ASTM D1849 describe las investigacio-- nes de estabilidad en almacenamiento, de pinturas de látex, basadas en cambios de viscosidad Stormer.

7. Estabilidad de congelación y deshielo.

Aún cuando se coagulan por congelación muchas emulsiones comerciales, la estabilidad de congelación y -- deshielo es una propiedad deseable que se mide fácilmente. Las condiciones de prueba exacta pueden variarse para que sean apropiadas a las condiciones esperadas a encontrarse en el uso actual. Un ciclo típico involucra congelar a -- 5°F. (-15°C.) durante 16 horas, seguido por deshielo a temperatura ambiente, $70-80^{\circ}\text{F.}$ ($21-27^{\circ}\text{C.}$). El ciclo puede repetirse tan frecuentemente como se requiera; la estabilidad después de 5 de éstos ciclos, se considera normalmente satisfactoria.

8. Compatibilidad.

Al componer diversos productos, las emulsiones poliméricas acrílicas pueden mezclarse con otros polímeros en emulsión, así como con sales, agentes tensoactivos, pigmentos y otras sustancias. Los polímeros en emulsión pueden ponerse en contacto con varias sustancias contenidas en los materiales a los que se aplican. Los látices pueden coagularse completa o parcialmente o ser incompatibles con algunas de estas sustancias.

Para determinar su efecto sobre la estabilidad, se añaden solventes, soluciones o dispersiones, a gotas, a la emulsión suavemente agitada y se observan algunos cam--

bios en apariencia y en consistencia. Las clasificaciones de compatibilidad para mezclas de emulsiones, se obtienen revistiendo y secando una película delgada de la mezcla, - así como la emulsión original, para comparación, sobre un vidrio. La película seca puede separarse del vidrio, para examen. Si la película es totalmente transparente y permanece así después de estirarla, doblarla o flexionarla, se considera que las sustancias son completamente compati---bles. Si se desarrolla opacidad haciendo trabajar a la película, los materiales se clasifican como marginalmente --compatibles. Grados variables de incompatibilidad se indican por la apariencia de la película no trabajada, que puede variar a través de grados de nebulosidad o neblina hasta una estructura completamente opaca o caseiforme. En muchas aplicaciones, la compatibilidad marginal es aceptable; por ejemplo, puede no requerirse una claridad completa de película, en una pintura u otra formulación pigmentada.

9. Tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula.

En el laboratorio es posible obtener emulsio--nes de polímero, que tienen escalas muy estrechas de tama--ños de partícula, mediante el control cuidadoso de las condiciones. En la práctica, sin embargo, las emulsiones po-

líméricas son polidispersas, es decir, contienen una escala más o menos amplia de tamaños de partícula. El efecto más importante del tamaño de partícula es sobre la viscosidad de la emulsión. Las partículas grandes, en general, están asociadas con viscosidades bajas. Además, se reporta una gran diferencia entre los diámetros de partículas pequeñas y grandes, requeridos para baja viscosidad. Las distribuciones de tamaño de partícula también son importantes en el estudio del mecanismo de las polimerizaciones en emulsión.

Debido a la existencia de polidispersidad, pueden requerirse varios métodos para medir los tamaños de partícula, a fin de proporcionar información completa. Para fines de comparación, sin embargo, la aplicación de un solo procedimiento puede frecuentemente ser adecuada. Otro factor de complicación, es la formación frecuente de aglomerados que puede tener un comportamiento semejante a partículas grandes bajo condiciones de uso. No todos los métodos tienen el efecto de aglomeración en el tamaño de partícula. Las siguientes secciones presentan descripciones breves de los procedimientos más importantes.

a. Microscopia electrónica.

El tamaño de partícula frecuentemente se obtie

ne a partir de mediciones con microscopio electrónico. - El método es preciso, proporciona una imagen visual de - las partículas y permite mediciones sobre partículas in- dividuales. El método es más efectivo con muestras de - polímeros apropiadamente preparadas que no se deforman - por el calor de haces electrónicos. Frecuentemente se - obtienen imágenes difusas de los polímeros formadores de película, debido a la deformación durante los procesos - de secado, requeridos en la preparación del material pa- ra examen microscópico. Las técnicas especiales se re- quieren luego para impedir la distorsión de las partícu- las. Otras desventajas de la microscopia electrónica -- son el gasto relativo de los instrumentos, la experien- cia requerida en la preparación de las muestras y la fa- lla debida a la aglomeración. La cuenta del tamaño de - partículas es tediosa y consume tiempo, pero instrumen- tos tales como el Analizador de Tamaño de Partícula de - Carl Zeiss Modelo TGZ-3 están disponibles para mejorar - la precisión y disminuir el tiempo requerido para la cuen- ta. Se ha publicado una descripción de un analizador se- mejante y su funcionamiento.

El látex diluido se seca en un substrato apro- piado y se aplica un revestimiento de carbón o metal, -- protector, conductor de calor, en un aparato de deposi--

ción al vacío. Luego se obtienen microfotografías electrónicas a una amplificación muy elevada y se hace una cuenta del tamaño de partícula. Un trazo de barras (histograma) del número de fracción de partículas entre dos radios es una representación conveniente de los datos. Aplicando ecuaciones convencionales de estadística, pueden calcularse varios radios promedio, tales como la media aritmética o promedio de número, promedio superficial y promedio de peso.

La exposición de un látex a la radiación de un acelerador de Van de Graaff, se ha utilizado para endurecer las partículas antes de preparar la muestra. Una variación de este procedimiento involucra la irradiación con rayos -X, de estireno monomérico absorbido en las partículas; puede utilizarse una dosis de radiación mucho menor para fraguar la película, de lo que se requiere para entrelazamiento. Los polímeros formadores de película también pueden manejarse aplicando el látex a un substrato que lleva esferas monodispersas de poliestireno y se sombrea la película resultante. Para las mediciones del diámetro de partícula aparente y la longitud y ángulo de las sombras, puede calcularse el diámetro original de las partículas suaves con precisión razonable. Esta técnica se ha aplicado a un copolímero de acrilato de etilo y metacrilato de -

metilo 2:1.

b. Ultracentrifugación.

Las mediciones de distribución de tamaño de --
partícula, mediante procedimientos de sedimentación, se ba
san en el principio de que las partículas mayores se sedi
mentan más rápido que las menores. Cuando se aplica fuerza
de gravedad a una emulsión. A fin de acelerar el proceso
de sedimentación, la fuerza se aplica mediante ultracentri
fugación; un instrumento apropiado es una máquina ultracen
trífuga Spinco Modelo L. La pérdida fraccional en conteni
do de sólidos, en una ubicación determinada en el tubo cen
trífugo, se determina a intervalos. El peso de la fracción
de partículas mayores que un radio determinado r_c se calcu
la a partir de la Ley de Stokes:

$$r_c^2 = \frac{9\mu \ln(S+X) / S}{2\omega^2 t(\rho - \rho_0)}$$

en donde:

ρ, ρ_0 = densidad de polímero y agua

ω = velocidad angular

t = tiempo de centrifugación

S = distancia de la parte superior de la
celda al eje de rotación.

$S+X$ = distancia desde el punto de muestreo
al eje de rotación.

La densidad ρ debe ser diferente de la densidad del agua y debe medirse precisamente. Puede estimarse a partir de la densidad y contenido de sólidos del látex y la densidad del agua suponiendo capacidad de adición de los volúmenes.

Se diluye un látex hasta aproximadamente 3% de sólidos y se determina el contenido exacto de sólidos c_0 , gravimétricamente. Después de centrifugación a velocidad constante durante un tiempo predeterminado, se elimina una muestra pequeña a partir de una ubicación especificada en el tubo, para redeterminación del contenido de sólidos c_w . Se repiten las mediciones a varios intervalos de tiempo y velocidades de rotación. La relación c_w / c_0 proporciona la fracción de peso de partículas de r_c o menos. Pueden calcularse a partir del trazo acumulativo de C_w / C_0 y r_c , las fracciones de peso de partículas entre límites predeterminados de radios y radio de promedio de peso.

El método es sencillo en su operación y puede aplicarse igualmente a polímeros formadores de película, polímeros duros y a polímeros de aglomeración para la determinación de radio de promedio de peso. Los valores precisos de los radios promedio de número, sin embargo, no se obtienen.

c. Valoración con jabón.

Se valora un látex diluido con una solución de jabón de concentración conocida y se mide la tensión superficial después de cada adición. Con concentración incrementante de agente tensoactivo, la tensión superficial baja hasta que se logra un valor constante en la concentración crítica de micela. La inclinación de la tensión superficial contra el trazo de concentración de agente tensoactivo es igual a los moles de jabón absorbidos por gramo de polímero. Es conveniente, aún cuando no necesario, usar el mismo agente tensoactivo en la valoración y en la preparación de la emulsión, para simplificar los cálculos. Si esto se hace y se conoce la cantidad original de jabón por gramo de sólidos de polímero, puede calcularse el área superficial por gramo de polímero y por lo tanto, el radio promedio de superficie de las partículas de polímero.

Las valoraciones con jabón son rápidas y razonablemente exactas y utilizan equipos económicos. El área superficial efectiva del jabón valorador debe medirse. Esto puede calcularse a partir de la línea isotérmica de adsorción de Gibbs obtenida a partir de las mediciones de la tensión interfacial de mezclas de agua y hexano a varias concentraciones de jabón. Los siguientes valores de áreas superficiales efectivas para algunos agentes tensoactivos

comunes, han sido determinadas de esta forma:

laurilsulfato de sodio	61 Angstroms cuadrados
TRITON X-202	62 Angstroms cuadrados
TRITON X-405	88.5 Angstroms cuadrados

d. Mediciones por difusión de luz.

Se hace pasar un haz de luz hacia una muestra de látex diluido en una celda de fotómetro. Se determina la intensidad de la luz dispersada por las partículas poliméricas a varios ángulos a partir del haz incidente y a varios contenidos de sólidos. La dependencia angular de la intensidad es una función del tamaño de partícula, la longitud de onda de luz y los índices de refracción relativa de líquido y polímero. Aún cuando el método es rápido y sencillo, se somete a errores serios cuando se aplica a sistemas polidispersos debido al peso de las partículas mayores. Hay muchas variaciones de este procedimiento y puede usarse uno simplificado para la comparación cualitativa de las emulsiones poliméricas que tienen composición estrechamente semejante.

e. Desnatado fraccional.

En presencia de una concentración determinada de alginato de sodio, se desnatán solamente partículas superiores a cierto tamaño crítico. Se diluye un látex a --

contenido de sólidos de 2.5%, en presencia de jabón al 4% y varias concentraciones de alginato de sodio. Las muestras de las cremas se espuman y se determina su contenido de sólidos. La fracción de peso, M_{α} , de partículas inferiores a un tamaño determinado correspondiente a la concentración de alginato, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$M_{\alpha} = \frac{c(1-C_0)}{c_0(1-C)}$$

en donde C y C_0 son los contenidos de sólidos de la muestra de látex espumado o desnatado.

Puede formarse una curva de calibración relacionada con el tamaño de partículas desnatadas y la concentración asociada de alginato, basada en las mediciones con microscopio electrónico. Una ecuación aproximada que expresa esta relación se ha determinado:

$$d = 223 + \frac{111.7}{c_a}$$

en donde d es el diámetro de partícula en Angstroms y c_a la concentración de alginato en porcentaje. Puede trazarse la distribución de tamaño de partícula a partir de los valores de M_{α} y d. Esta técnica se ha aplicado exitosamente a látices basados en terpolímeros de acrilato de butilo

metacrilato de metilo:metacrilamida, 90:7.5:2.5.

B. Caracterización de polímeros en emulsión.

Aún cuando una discusión extensa está más allá del alcance de este estudio, puede ser de ayuda una breve descripción de las facetas más importantes de esta materia.

En su mayor parte, los métodos requieren aislamiento previo del polímero a partir de látex. De los muchos procedimientos para hacer estos, los más frecuentemente usados son los siguientes:

- a. Coagulación por adición de cantidades relativamente pequeñas de ácidos minerales.
- b. Coagulación con sales, especialmente aquellas de metales polivalentes tales como alumbres.
- c. Precipitación con solventes, usualmente metanol, alcohol isopropílico, acetona, etc.

La selección de solvente depende de la naturaleza del polímero.

- d. Técnica de secado por congelación.

Las combinaciones de estos métodos se requieren frecuentemente en casos específicos; los sólidos coagulados generalmente se recogen, lavan con agua o solventes para eliminar los agentes tensoactivos, sales, monómeros no

convertidos y otras impurezas, y se secan al aire o bajo presión reducida. Para estudios muy exactos, el producto puede purificarse adicionalmente mediante solución en un solvente apropiado y reprecipitación o congelación-secado.

1. Mediciones de peso molecular y viscosidades de solución.

Hay disponibles varias técnicas para la determinación de los diversos pesos moleculares promedio de polímeros. El método más comúnmente usado es la viscometría a partir de la cual M_v , el peso molecular promedio de viscosidad, puede calcularse si se conoce una relación a la viscosidad. Los solventes preferidos son aquellos en los que no son fuertes las interacciones de solvente-polímero; estos solventes incluyen hidrocarburos aromáticos, dioxano y otros líquidos de baja polaridad. Para los copolímeros, los cálculos de M_v son menos seguros, pero sin embargo, pueden usarse mediciones de viscosidad para comparación de los productos que tienen composiciones semejantes. Las mediciones de viscosidad sencillas, de soluciones concentradas, a partir de las cuales no se puede calcular el M_v con cualquier alto grado de confianza, sirven para el control de rutina y pueden indicar la apropiabilidad para aplicaciones específicas. Para este tipo de medición, son

frecuentemente apropiados un viscosímetro Brookfield, Tubos Gardner-Holdt, o el método de tiempo de burbujeo.

El dato osmométrico, que proporciona M_n , el peso molecular número promedio, es útil para muchos polímeros y copolímeros. La disponibilidad de instrumentos comerciales, tal como el Osmómetro Mechrolab, Modelo 501, ha aumentado grandemente la conveniencia de este acercamiento. Los pesos moleculares, promedio, M_w , se obtienen mediante técnicas de difusión de luz usando un fotómetro de difusión de luz. Para proporcionar resultados significativos para copolímeros, pueden requerirse datos de difusión de luz en una serie de soluciones en tantos como cinco solventes.

2. Temperatura de transición vítrea (T_g) y procesos relacionados.

Cuando los polímeros amorfos se hacen pasar a través de una región de temperatura denominada como de transición vítrea, T_g , se cambian de vidrios relativamente duros, quebradizos, en gomas viscosas relativamente suaves. Muchas propiedades de los polímeros sufren cambio dramático alrededor de T_g ; entre estas se encuentran las propiedades de expansión térmica, módulo torsional, índice de refracción, propiedades dieléctricas, resistencia al impacto, propiedades de flujo, capacidad de soporte de carga, capa-

cidad térmica, dureza, pegajosidad y propiedades formadoras de película. Algunos de estos cambios pueden usarse para ubicar el valor de T_g . El Cuadro IX enumera algunos de los métodos más útiles para la medición de T_g , la propiedad -- observada y los métodos ASTM principales cuando los hay -- disponibles. Los valores de T_g varían algo de acuerdo con el procedimiento usado para su determinación y también son afectados por el tiempo durante el cual se dejan ocurrir -- los cambios. Los valores comúnmente aceptados, son obtenidos mediante dilatometría; cambios de índice de refracción o mediciones de calibre de esfuerzo, proporcionan resultados que concuerdan estrechamente con los valores dilatométricos. Algunos métodos solo proporcionan aproximaciones de los valores verdaderos de T_g , pero se retienen debido a su simplicidad experimental o su uso para indicar la utilidad en aplicaciones.

CUADRO IX

<u>Método</u>	<u>Propiedad</u>	<u>ASTM</u>
Dilatometría	Régimen de Expansión térmica	D-864
Transductor de Presión Diferencial	Régimen de Expansión térmica	
Calibración de Esfuerzo	Régimen de Expansión térmica	

(continuación) CUADRO IX

<u>Método</u>	<u>Propiedad</u>	<u>ASTM</u>
Péndulo Torsional	Módulo Torsional	D-2236
Trensado Torsional	Módulo Torsional	
Refractometría	Índice de Refracción	
Dieléctrica	Factor de Disipación	
Punto Quebradizo	Resistencia al Impacto	D-1790
Vicat	Flujo	D-1525

Los valores aproximados de T_g para copolímeros, pueden calcularse de los valores para los componentes homopolímeros (en grados Kelvin) suponiendo una relación lineal a la composición de peso:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{w_n}{T_{gn}}$$

Por ejemplo, T_g de un copolímero de acrilato de etilo de 40/60 (peso/peso) con temperatura de transición vítrea ($T_g = -22^\circ\text{C}$) y metacrilato de metilo ($T_g = 105^\circ\text{C}$.) respectivamente, puede computarse como sigue: (Hay disponibles Analizadores de Temperatura vítrea). El analizador cita factores para diferentes monómeros, mediante los que puede

computarse convenientemente T_g de copolímeros, con la eliminación de la mayoría de las operaciones aritméticas.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{0.40}{(273-22)} + \frac{0.60}{(273 + 105)} = 0.00317$$

$$T_g = 42^\circ\text{C. o } 315^\circ\text{K}$$

La suposición en la que se basa la ecuación anterior, se sostiene para la mayoría de los copolímeros. Como podría esperarse, las desviaciones de la linealidad se han observado en algunos sistemas de copolímero. Entre estos se encuentran los copolímeros de metacrilato de metilo con estireno o acrilonitrilo que muestran valores T_g /composición, mínimos a 90°C. (35% de contenido de éster) y 80°C. (65% de contenido de éster) respectivamente y cloruro de vinilideno-acrilato de metilo con un máximo de 50°C. para mezclas de 50/50. Es posible que se expongan otros factores de desviación en futuras investigaciones.

La temperatura vítrea de un polímero amorfo, es uno de los parámetros clave que frecuentemente determina su utilidad. Por ejemplo, cuando se necesita un material termoplástico para una aplicación que requiere resistencia elevada, rigidez y dureza, estaría indicado un material con T_g alto, usado en la región vítrea; este material

entre los polímeros acrílicos es polimetacrilato de metilo. Un adhesivo permanente o sellador, que tiene flexibilidad elevada, pegajosidad y suavidad, necesitará un polímero que tenga T_g bajo para usarse en la región de consistencia de caucho; el poliacrilato de butilo es este material. La T_g también ayuda para especificar composiciones de formadores de película; al hacer una selección de estas composiciones, deben considerarse las condiciones bajo las cuales se aplican a un substrato así como sus propiedades bajo condiciones ambiente.

3. Temperatura mínima de formación de película (MFT)

Cuando se dispersa una emulsión polimérica sobre un substrato y se deja evaporar, el polímero residual puede o no puede tener coalescencia en una película continua, dependiendo de su deformabilidad y la temperatura. Se obtienen películas continuas a una temperatura cerca de T_g , o más precisamente, superior a la temperatura mínima de formación de película (MFT). MFT puede diferir algo de T_g debido a la acción plastificante de agua y jabones contenidos en las partículas poliméricas y usualmente es algo inferior. MFT también puede ser algo superior sobre substratos porosos que sobre substratos no porosos. A menos de MFT, se producen composiciones pulverulentas o caseifor

mes, de poca resistencia.

Se ha desarrollado un instrumento de laboratorio, conveniente, mediante el cual puede determinarse MFT rápidamente y en forma reproducible, con una precisión de pocos grados. Este aparato puede usarse para mediciones -- entre 0 y 100^oC., los límites prácticos resultan de los -- puntos de congelación y ebullición de agua. También se -- proporcionan elementos para controlar la humedad sobre las películas, si se desea simulación del efecto de humedad -- atmosférica al régimen de formación de película.

4. Evaluaciones de características de funcionamiento y propiedades de película de emulsiones formuladas.

Las emulsiones de polímero acrílico se modifican frecuentemente mediante mezcla con otras sustancias -- tales como pigmentos, agentes tensoactivos, otras emulsiones, etc., para suministrar productos apropiados para aplicaciones. Una discusión de la producción y evaluación de estos productos está más allá del alcance de este estudio. Sin embargo, hay muchas revistas y documentos sobre la -- formulación de polímeros en emulsión, específicos y sobre las propiedades de los materiales resultantes. (2)

Una de las primeras aplicaciones para las dispersiones de acrilato, fue en el acabado de cuero. Las dispersiones de acrilato se usaron esencialmente en dos formas en el acabado de cuero, como un revestimiento de base para acabados de nitrocelulosa y como componentes de sistemas de acabado de agua. Como revestimientos de base para acabados de nitrocelulosa, los acrilatos producen revestimientos que se adhieren fuertemente y permanentemente flexibles, no son dispersables en agua sino son solubles en los solventes de laca acostumbrados, de modo que se obtiene sin dificultad una adhesión excelente de los revestimientos de laca subsecuentes. No solamente el polímero de acrilato no requiere plastificante, sino que también la acción selladora del revestimiento de acrilato tiene importancia al impedir la migración hacia el cuero, de los plastificantes presentes en los revestimientos de laca subsecuentes, conservando nuevamente la flexibilidad. Una proporción grande del calzado, el cuero para prendas y para tapicería, se han acabado durante muchos años con dispersiones de acrilato.

El uso de acrilatos como componentes de acabados a base de agua, para la industrial del cuero, crece constantemente. En estos casos, el acrilato mejora la adhesión, flexibilidad, y nivelado del acabado, y dependiendo

Capítulo X.

Aplicaciones industriales
de emulsiones acrílicas.

de la cantidad y tipo usado, mejora la capacidad de lavado. Los tipos más suaves, frecuentemente se usan como plastificantes para dispersiones acuosas de otras resinas que son demasiado quebradizas, sin modificación, para revestimientos flexibles.

En el campo textil, las dispersiones de acrilato también proporcionan tipos altamente deseables de acabados. Aplicados a rayón y algodón, contribuyen a un tacto más firme, tensión mejorada y resistencia al desgarramiento y mejor resistencia a la abrasión y al desgaste. Están exentas de color y permanecen así. No se separan fácilmente por lavado, por lo tanto se caracterizan como acabados "permanentes".

En la industria de papel, las dispersiones de acrilato se usan como aglutinante para revestimientos pigmentados; como revestimientos claros, resistentes a la grasa; como saturadores; y como ingredientes en los adhesivos selladores al calor. Para los revestimientos pigmentados, las resinas pueden fabricarse con excelente resistencia a la degradación, resistencia al frotamiento en húmedo, calidad de color, lustre e impresión. Las ventajas principales en los revestimientos claros, son una resistencia a solventes y aceites, libertad de color y flexibilidad permanente. Estas propiedades también son deseables en mu---

chos tipos de papel. En adhesivos selladores al calor, -- los monómeros acrílicos permiten libertad considerable al formular sobre requisitos específicos en cuanto a flexibilidad y a temperaturas de sellado al calor; y las propiedades deseadas, una vez que se logran, no varían con el tiempo.

Los copolímeros de acrilato producidos mediante polimerización por emulsión, se están usando como elastómeros que, después de la vulcanización, tienen una combinación de resistencia al calor y resistencia al aceite, útiles en aplicaciones de especialidad, tales como empaques para transmisiones automáticas en motores automotrices. Se están usando dos tipos de copolímeros. En uno, el acrilato de etilo se copolimeriza con aproximadamente 5% de un monómero que contiene cloro, tal como éter vinílico de cloroetilo. En el otro, ya sea acrilato de etilo o acrilato de butilo, se copolimeriza con aproximadamente 5-15% de -- acrilonitrilo.

Sin embargo, la aplicación que ha tenido el mayor desarrollo, es en las pinturas de emulsión. Las pinturas hechas a partir de dispersiones acrílicas, tienen las propiedades deseables usuales, asociadas con los polímeros acrílicos, particularmente la retención de color, dureza, flexibilidad y adhesión. El polímero acrílico no se oxida

y no se hace amarillo ni quebradizo con el tiempo. La fle
xibilidad y la dureza son propiedades inherentes de los po
límicos acrílicos y, por lo tanto, no se necesitan plasti-
ficantes fugitivos ni suavizadores, en la fabricación de -
pinturas acrílicas. La resistencia al ataque por álcalis,
es excelente, de modo que las pinturas acrílicas pueden u-
sarse sobre mortero o mampostería fresca sin peligro de --
que las películas se hagan suaves o se ampollen. Además,-
las pinturas acrílicas tienen la propiedad valiosa de "res
pirar", de modo que el vapor de agua no se atrapa debajo -
de la película, ocasionando formación de ampollas y agrie-
tamiento, mientras que al mismo tiempo la película de pin-
tura tiene excelente resistencia al agua.

Las pinturas acrílicas se secan en segundos,--
hasta una película resistente al tallado y a la lluvia. De
hecho, en un caso de registro, el exterior de una casa se
pintó con pintura acrílica, media hora antes de una fuerte
tormenta de granizo y lluvia que rompió un número de venta
nas. La pintura acrílica no se dañó por esta exposición -
drástica, mientras que una pintura menos flexible, anterior
mente aplicada a una casa semejante en el vecindario, se -
cortó por el granizo.

La rápida velocidad de secado de las pinturas
acrílicas, permite la aplicación de una segunda capa cuan-

do se necesita, después de una hora; una habitación recién pintada puede ser ocupada el mismo día. Una de las ventajas más importantes de las pinturas de emulsión acrílica, es su falta de un olor típico de pintura. Esta falta de olor es particularmente de ayuda al propietario de una casa o al gerente de un restaurante o de un hotel, en donde esencial la continua capacidad de ocupación del local.

No es la última de las ventajas, de una pintura de emulsión acrílica adecuadamente formulada, su estabilidad en almacenamiento y su capacidad de soportar la congelación, sin deterioro de sus propiedades de cepillado ni apariencia.

Los fabricantes de las pinturas de emulsión acrílica, las recomiendan para uso en muchas superficies diferentes. Para trabajo interior, las pinturas están particularmente apropiadas para paredes y techos hechos de mortero, fibra prensada, bloque de ceniza y cemento. La adhesión a esmaltes de lustre, frecuentemente encontrados en madera, es regular. En general, el lustre debe reducirse mediante limpieza con arena o mediante aplicación de solución fuerte de fosfato trisódico, antes de la nueva pintura. La adhesión a pinturas antiguas semilustrosas o a base de aceite o pinturas de agua firmemente ligadas, es

excelente.

Las pinturas de emulsión acrílica han proporcionado servicio excelente en el exterior sobre estructuras de mampostería que son normalmente difíciles de pintar debido a su porosidad y a su alto contenido de álcali. La resistencia a la formación de ampollas, ocasionadas por la humedad en las paredes, es muy buena, debido, como se mencionó anteriormente, a que la película acrílica transmite vapor de agua, pero resiste el agua de lluvia. El polímero es inherentemente resistente al rocío. Se ha obtenido una durabilidad sorprendente sobre estuco, concreto, bloque de ceniza y Masonite. Se han revestido aún superficies tratadas con asfalto, en forma satisfactoria, pero debe tenerse precaución al recomendar películas acrílicas para esta superficie, a menos que se haya obtenido más experiencia.

Los monómeros de acrilato también son útiles en el campo de pintura en emulsión de copolímeros con otros monómeros, tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo y estireno. Además de proporcionar un efecto plastificante permanente a través de la copolimerización y, así ayudar a la formación de película, el monómero acrílico puede contribuir con muchas de las propiedades que son inherentes en sus homopolímeros, tales como mejoras en poder de aglu

tinación de pigmento, adhesión, estabilidad de emulsión y resistencia al agua. Pueden prepararse copolímeros de acetato de vinilo-acrilato, mediante métodos convencionales de polimerización de emulsión. (6)

Capítulo XI.

Referencias de Literatura.

Hay muchas referencias útiles en la literatura, sobre la polimerización en emulsión de los ésteres --- acrílicos. Sin embargo, algunas de las mejores referencias que cubren la amplia escala de ésteres acrílicos se proporcionan en esta sección.

PROCESOS PATENTADOS

Una patente Británica concedida a Monsanto Chemical Company, describe un látex acuoso de un interpolímero de (a) un acrilato de alquilo o metacrilato de C_5-C_{20} , (b) acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, (c) ácido acrílico o un derivado de metilo o fenilo y (d) estireno y/o alfa metil estireno.

Los elastómeros sintéticos preparados mediante una terpolimerización por emulsión de butadieno con metacrilato de metilo y monodecilmaleato se reivindican por Farbenfabriken Bayer A.G. en una solicitud de patente Alemana.

Una patente Británica concedida a Cassella Farberwerke Maniker A.G., reivindica un procedimiento para preparar dispersiones estables haciendo reaccionar una porción de cloruro de vinilideno, acetado de vinilo y acrilato de butilo, en presencia de un agente reductor y oxidante, hasta que una elevación de temperatura muestra el principio de

la polimerización, seguido por adición gradual de la porción restante de los componentes que se van a polimerizar, a medida que prosigue la polimerización.

Una patente de Rohm & Haas Company, reivindica una composición formadora de película, tolerante de congelación, que comprende un agente emulsionante no iónico, soluble en agua, contenido en una dispersión acuosa (pH 8--10) de un interpolímero insoluble en agua de (a) ácido --acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, (b) un éster de ácido acrílico con un alcohol primario o secundario de C_1-C_{18} o un éster de ácido metacrílico con un alcohol primario o secundario de C_5-C_{18} y, (c) un alquil, t-amil o ciclohexilmetacrilato de C_1-C_4 o t-butil, t-amil o acrilato de ciclohexilo.

Una patente Británica concedida a Revertex -- Ltd., reivindica un procedimiento para hacer una emulsión formadora de película, estable, de estireno copolimerizado con metacrilato de butilo y acrilato de metilo, llevando a cabo la polimerización en un coloide hidrofílico, tal como polimetacrilato de amonio en presencia de un plastificante, un iniciador de radical libre (peróxido orgánico solo o en combinación con una sal, soluble en agua, de ácido persulfúrico y/o peróxido de hidrógeno) y un agente tensoactivo.

Una patente cedida a Ciba, Ltd., reivindica un

procedimiento para hacer una dispersión acuosa, estable al ácido de poli(acrilato de butilo-acrilonitrilo-ácido acrílico) y poli(acrilato de isopropilo-acrilonitrilo-acrilamida-ácido acrílico) mediante una técnica de polimerización en emulsión. La dispersión se espesa mediante neutralización parcial o completa con amoniaco o una amina.

Una patente Británica concedida a Farbwerke -- Hoechst A. G., reivindica un procedimiento para hacer copolímeros a partir de una cantidad mayor de cloruro de vinilo y una cantidad menor de ácido acrílico y metacrílico, - llevando a cabo la polimerización activada por reducción y oxidación, en un medio acuoso a un pH de 4 ó menos, en presencia de un emulsionante no iónico o una sal de ácido sulfónico alifático o aromático.

Una patente de Chemstrand Corporation, reivindica un método para preparar un copolímero de acrilonitrilo formador de fibras, mediante una polimerización por -- emulsión, catalizada por peróxido de acrilonitrilo con un acrilato de alquilo o metacrilato.

Una patente Británica concedida a Badische -- Anilin-& Soda-Fabrik A. G., describe emulsiones acuosas -- preparadas mediante una copolimerización iniciada por azobis-isobutironitrilo, de metilacrilato con etileno en presencia de persulfato de potasio, a 30-100°C. y 50-300 at--

mósferas.

Una patente de British ICI, reivindica un procedimiento para preparar dispersiones acuosas de poli(buta dienmetacrilato de metilo), llevando a cabo la polimerización acuosa en presencia de una fase acuosa que contiene - 0.05-0.5% en peso, de una sal de metal alcalino de un ácido graso de cadena larga no modificado, sulfatado o sulfonado o laurilo de sodio o potasio o sulfato de cetilo con más agente emulsionante, añadido solamente cuando por lo - menos 5% en peso de los monómeros, se ha convertido en copolímeros.

Una patente de Eastman Kodak Company, reivindica un hidrosol resultante de la terpolimerización por emulsión catalizada con persulfato, de metacrilamida, n-butilacrilato y estireno.

El uso de un peróxido orgánico en conjunción - con un agente reductor como catalizador, en la polimerización por emulsión de metacrilato de metilo con aceite de ricino deshidratado, se reivindica en la patente Británica concedida a Lewis Berger and Sons, Ltd.

Una solicitud de patente Alemana publicada por Badische Anilin-& Soda-Fabrik, reivindica un procedimiento para hacer una dispersión acuosa de un copolímero de etileno y metacrilato de metilo, llevando a cabo la polimeriza-

ción en medio acuoso, en presencia de un emulsionante y un catalizador de tipo azo-o-peróxido.

Una patente de American Cyanamid, describe la polimerización en emulsión, de un copolímero que tiene como constituyentes esenciales (a) un emulsionante de una -- sal de metal alcalino o un sulfato de ácido graso que tiene 10-16 átomos de carbono, tal como laurilsulfato de sodio, (b) un monómero seleccionado del grupo de ácidos mono carboxílicos alfa-insaturados inferiores o ácidos acrílicos inferiores, (c) acrilonitrilo o metacrilonitrilo y (d) ésteres alquílicos de ácido acrílico y ácido metacrílico, en donde el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

La polimerización acuosa de un acrilato de alquilo o metacrilato de C_1-C_4 , acrilonitrilo y cloruro de vinilideno, en presencia de un sistema iniciador de reducción-oxidación de clorato-sulfito, se describió por Diamond Alkali Company, en una Patente Canadiense.

Una dispersión acuosa de un éster de ácido metacrílico, con la dispersión preparada emulsionando el éster en agua, en presencia de un agente dispersante y un catalizador de polimerización, de tal manera que una proporción substancial del agente de dispersión se añade continuamente durante la reacción de polimerización, se reivindica en una patente de British ICI.

Una patente de Rohm & Haas describe la preparación y uso de dispersiones acuosas, estables, de copolímeros insolubles en agua, reticulados, iónicamente disociados, de (a) los ésteres de alquilo inferior de ácidos acrílico y metacrílico y (b) ácidos acrílico, metacrílico y/o itacónico, que se reticulan por medio de ciertos metales polivalentes.

Un interpolímero acrílico, derivado a partir de la copolimerización por emulsión de (a) acrilonitrilo, (b) ácido metacrílico o acrílico y (c) acrilato de metilo, que se usa en composiciones de revestimiento acuosas, se describe en una patente de DuPont.

Una patente de Eastman Kodak, reivindica un procedimiento para polimerizar acrilato de metilo y acrilato de etilo, en presencia de acetato de celulosa, mediante una técnica de polimerización en emulsión. Estas emulsiones acuosas pueden revestirse o moldearse para proporcionar películas.

Una patente del Gobierno de Estados Unidos, describe un método para preparar un latex de 55% de sólidos teóricos de 90-10 butilacrilato-látex de acrilonitrilo, mediante polimerización por emulsión, usando un sistema de reducción oxidación. Un látex de 47% de sólidos teóricos de poli(metacrilato de etilo) también se cubre en esta pa-

tente. El persulfato de potasio se emplea como el catalizador, con tiosulfato de sodio como el activador.

Una solicitud de patente Alemana por Shawini--gan Chemicals Ltd., reivindica un procedimiento para preparar una emulsión acuosa estable, de un polímero de un acrilato de alquilo o metacrilato o copolímero con ácido crotonico, con la preparación llevada a cabo en presencia de hidróperóxido de cumeno, dióxido de azufre y persulfato de sodio, potasio o amonio. (6)

Capítulo XII.

Bibliografía.

B I B L I O G R A F I A

- (1) HACKH'S CHEMICAL DICTIONARY
CUARTA EDICION. Mc-GRAW-HILL BOOK CO.

- (2) ROHM & HAAS COMPANY
EMULSION POLYMERIZATION OF MONOMERIC
ACRYLIC ESTERS
PHILADELPHIA U.S.A.

- (3) E.H. RIDDLE
MONOMERIC ACRYLIC ESTERS.
REINHOLD PUBLISHING CORP.
NEW YORK, U.S.A. (1954).

- (4) CELANESE CHEMICAL COMPANY
ACRYLATES
NEW YORK U.S.A. (1959)

- (5) ROHM & HAAS COMPANY
STORAGE AND HANDLING OF ACRYLATE AND METHACRYLATE
ESTERS
PHILADELPHIA U.S.A.

- (6) ROHM & HAAS COMPANY
EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS
PHILADELPHIA U.S.A. (1965).