

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 719**

51 Int. Cl.:
C08L 11/02 (2006.01)
C08F 2/30 (2006.01)
C09D 111/02 (2006.01)
C09J 111/02 (2006.01)
C08F 36/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04732503 .0**
96 Fecha de presentación: **12.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1624018**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.02.2006**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE LÁTEX DE POLICLOROPRENO Y PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN.**

30 Prioridad:
14.05.2003 JP 2003136182
22.05.2003 JP 2003144332
16.04.2004 JP 2004121135

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME,
CHUO-KU
TOKYO 103-8338, JP

72 Inventor/es:
WATANABE, K. y
OSE, Motohiro

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 373 719 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de Látex de Policloropreno y Procedimiento para su Producción

5 **Campo Técnico**

La presente invención se refiere a una composición de látex de policloropreno no iónico que tiene baja viscosidad. Tal composición de látex de policloropreno tiene una baja viscosidad, incluso aunque sea de tipo no iónico, y de ese modo tiene las ventajas de que es útil también para revestimiento mediante pulverización, es probable que se alcance un alto contenido de sólidos, y es adecuada como material para un adhesivo acuoso.

Técnica Anterior

Como composición de látex de policloropreno, es bien conocido un látex aniónico que emplea una resina ácida como emulsionante. Sin embargo, un látex aniónico que emplea una resina ácida tiene una desventaja en estabilidad química y mecánica cuando se utiliza como material para un adhesivo acuoso. Como medio para mejorar este aspecto, se conoce un látex aniónico que emplea un sulfonato especial como emulsionante, pero puesto que el látex es ácido, existen problemas tales como que el descenso del pH es significativo, y los metales se pueden erosionar (p. ej. "Adhesion Technology" vol. 21, Núm. 4 (2002) Número de Serie 65 (pág. 17, 2.2.2.2)).

Con el fin de resolver tales problemas, se ha propuesto una composición de látex de policloropreno no iónico que emplea un poli(alcohol vinílico) como emulsionante/dispersante. Sin embargo, puesto que tal látex en sí mismo tiene una alta viscosidad, existen problemas tales como que el método de revestimiento está limitado, y es difícil lograr un alto contenido de sólidos mediante concentración (JP-A-2000-303043 (Reivindicaciones 1 y 2, Ejemplos 1 a 6), documento JP-A-2002-53703 (Reivindicaciones 1 y 2, Ejemplos 1 a 6)).

Descripción de la Invención

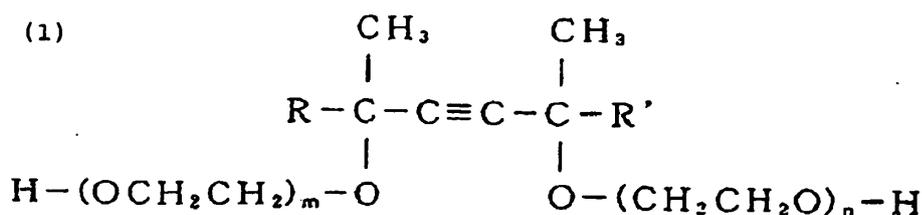
En estas circunstancias, la presente invención proporciona una composición de látex de policloropreno no iónico con una estabilidad química y mecánica excelentes, que tiene un pH estable en la proximidad de un pH neutro y que tiene baja viscosidad, y su método de producción.

Adicionalmente, se proporciona una composición de látex de policloropreno no iónico que tiene, como efecto secundario al elaborar la composición que tiene una baja viscosidad, un alto contenido de sólidos es decir una concentración con alto contenido de sólidos.

Los autores de la presente invención han llevado a cabo estudios exhaustivos para lograr los objetos anteriores y como resultado, encontraron que se puede obtener una composición de látex de policloropreno no iónico con una estabilidad química y mecánica excelente, con un pequeño descenso del pH, y que tenga una baja viscosidad, por medio de polimerización en emulsión de cloropreno solo o cloropreno y un monómero copolimerizable con cloropreno en presencia de un poli(alcohol vinílico) y un emulsionante no iónico que tiene un valor HLB de 14 a 19. La presente invención se ha completado basándose en este descubrimiento.

Esto es, la presente invención proporciona lo siguiente:

- (1) Una composición de látex de policloropreno obtenida por medio de polimerización en emulsión de cloropreno solo o cloropreno y un monómero copolimerizable con cloropreno, en presencia de un poli(alcohol vinílico) y un emulsionante no iónico.
- (2) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con el apartado (1) anterior, donde el emulsionante no iónico es un polioxietilen alquil éter.
- (3) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con el apartado (1) anterior, donde el emulsionante no iónico es un polioxietilen-acetilen glicol éter representado por la fórmula (1):



(donde cada uno de R y R' es un grupo alquilo o un grupo arilo, y cada uno de m y n es un número entero).

(4) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (3) anteriores, donde el emulsionante no iónico tiene un valor HLB de 14 a 19.

(5) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (4) anteriores, donde el monómero copolimerizable con cloropreno, es un ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

(6) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (5) anteriores, donde el poli(alcohol vinílico) es uno que tiene un grado de saponificación de 60 a 98% en moles.

(7) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (6) anteriores, donde la cantidad total del poli(alcohol vinílico) y el emulsionante no iónico es de 1 a 10 partes en masa, por 100 partes en masa del cloropreno solo, o la cantidad total de cloropreno y del monómero copolimerizable con cloropreno, y la razón (razón en masa) del poli(alcohol vinílico)/emulsionante no iónico se encuentra dentro de un intervalo de 0,5/99,5 a 99,5/0,5.

(8) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (7) anteriores, que tiene una concentración del contenido de sólidos de 45 a 75% en masa.

(9) La composición de látex de policloropreno de acuerdo con el apartado (8) anterior, que tiene un pH de 6 a 9, y una viscosidad de 5 a 5.000 mPa-s.

(10) Un adhesivo que emplea la composición de látex de policloropreno como se ha definido en uno cualquiera de los apartados (1) a (9) anteriores.

(11) El adhesivo de acuerdo con el apartado (10) anterior, donde el contenido en gel (materia insoluble en tolueno) de un (co)polímero contenido en la composición de látex de policloropreno es de 3 a 30% en masa.

(12) Un agente de revestimiento que emplea la composición de látex de policloropreno como se ha definido en uno cualquiera de los apartados (1) a (9).

(13) un método para producir una composición de látex de policloropreno, que comprende la polimerización en emulsión de cloropreno solo, o cloropreno y un monómero copolimerizable con cloropreno, en presencia de un poli(alcohol vinílico) y un emulsionante no iónico.

Efectos de la Invención

La composición de látex de policloropreno obtenible por medio de la presente invención tiene una baja viscosidad en comparación con una composición de látex de policloropreno no iónico convencional obtenida por medio de polimerización en emulsión empleando un poli(alcohol vinílico) solo. Por lo tanto, el método de revestimiento no está limitado, y se puede elaborar para que tenga un alto contenido de sólidos. Por lo tanto, es muy adecuado como material para un adhesivo acuoso.

Mejor Modo de Llevar a cabo la Invención

Ahora, la presente invención se explicará en detalle más abajo. El cloropreno de la presente invención es 2-cloro-1,3-butadieno obtenible a través de acetileno o butadieno.

El monómero copolimerizable con cloropreno de la presente invención puede ser, por ejemplo, 2,3-dicloro-1,3-butadieno, 1-cloro-1,3-butadieno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico o su éster, o ácido metacrílico o su éster, y se pueden utilizar dos o más de ellos según requiera el caso.

Particularmente, la copolimerización de un ácido carboxílico insaturado representado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido fumárico es preferida en vista de la mejora de la fuerza de adherencia y la estabilidad de la emulsión durante la polimerización en emulsión. Particularmente, se prefiere la copolimerización de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado tal como ácido metacrílico en vista de la capacidad de copolimerización con cloropreno.

La cantidad del monómero copolimerizable con cloropreno no está particularmente limitada. Es preferiblemente a lo sumo 50 partes en masa, particularmente preferiblemente de 0,5 a 20 partes en masa, por 100 partes en masa de cloropreno, con vistas al mantenimiento de las características del policloropreno.

Particularmente cuando se copolimeriza un ácido carboxílico insaturado, su cantidad es preferiblemente a lo sumo 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 5 partes en masa, adicionalmente preferiblemente de 0,5 a 3,5 partes en masa, particularmente preferiblemente de 0,7 a 2,0 partes en masa, por 100 partes en masa de cloropreno. Si la cantidad del ácido carboxílico insaturado es demasiado pequeña, su contribución a la fuerza de adherencia puede ser insuficiente, y si es demasiado grande, el estado emulsionado puede ser inestable.

El poli(alcohol vinílico) en la presente invención no está particularmente limitado. Se prefiere uno que tiene un grado de saponificación de 60 a 98% en moles, es más preferido uno que tiene un grado de saponificación de 75 a 95% en moles, y es más preferido uno que tiene un grado de saponificación de 75 a 90% en moles.

El grado de polimerización del poli(alcohol vinílico) es preferiblemente de 200 a 3.000, más preferiblemente de 200 a 700.

5 Cuando el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de polimerización dentro de este intervalo, la operación de polimerización se puede llevar a cabo establemente, y se puede obtener una composición de látex de policloropreno químicamente y mecánicamente estable a una alta concentración.

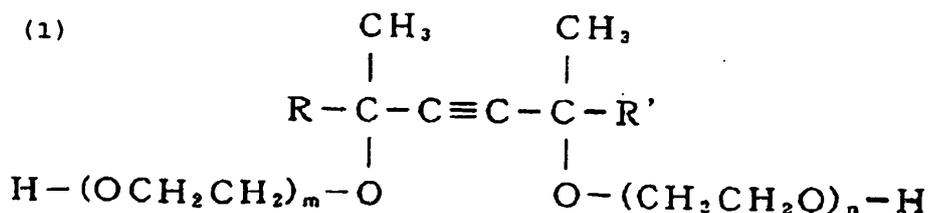
10 Adicionalmente, según requiera el caso, también se puede utilizar un poli(alcohol vinílico) que tiene otro monómero copolimerizado. Como ejemplo del copolímero, se puede mencionar un copolímero con acrilamida.

10 El emulsionante no iónico en la presente invención no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, un polioxietilen alquil éter, un polioxietilen alquil aril éter, un polioxietilen estiril fenil éter, un polioxietilen alquil fenil éter, a polioxialquilen alquil éter, un polioxietilen-acetilen glicol éter o un éster de ácido graso y sorbitán.

15 Entre tales emulsionantes no iónicos, se utiliza adecuadamente un polioxietilen alquil éter. El polioxietilen alquil éter puede ser, por ejemplo, preferiblemente un polioxietilen lauril éter, un polioxietilen cetil éter, un polioxietilen estearil éter, un éter de alcohol superior y polioxietileno, un polioxietilen miristil éter o una mezcla de los mismos.

20 Adicionalmente, también se emplea adecuadamente un polioxietilen-acetilen glicol éter representado por la fórmula (1). El polioxietilen-acetilen glicol éter se puede obtener, por ejemplo, añadiendo óxido de etileno a 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol. En la fórmula (1), los valores m y n se pueden cambiar cambiando la proporción de óxido de etileno añadido. Prácticamente, los valores m y n se controlan como valores con una cierta distribución, y de este modo la cantidad de adición (m+n) de óxido de etileno está representada usualmente en forma de promedio.

25 Si no se considera el coste de producción, es posible controlar exactamente los valores m y n, y tal producto se puede utilizar también para la presente invención:



30 donde cada uno de R y R' es un grupo alquilo preferiblemente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo, y cada uno de m y n es un número entero de preferiblemente de 1 a 50.

35 El valor HLB del emulsionante no iónico de la presente invención es al menos 14, más preferiblemente de 15 a 19 adicionalmente preferiblemente de 16 a 19. Si el valor HLB es pequeño, la composición de látex de cloropreno tiende a tener una estabilidad escasa, y se pueden formar depósitos durante la polimerización. El valor HLB es un valor numérico que representa el equilibrio entre grupos hidrófilos y grupos lipófilos en un emulsionante (p. ej. "New Edition Surfactant Handbook 2000", Tokiyuki Yoshida et al, Kougakutoshō Ltd., pág. 234).

40 La cantidad total del poli(alcohol vinílico) y el emulsionante no iónico en la presente invención no está particularmente limitada. Esta es preferiblemente de 1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 6 partes en masa, adicionalmente preferiblemente de 3 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de cloropreno solo o la cantidad total de cloropreno y del monómero copolimerizable con cloropreno. Si la cantidad total del poli(alcohol vinílico) y el emulsionante no iónico es menor de 1 parte en masa, la energía de emulsificación tiende a ser insuficiente, y es probable que se formen frecuentemente aglomerados durante la reacción de polimerización. Adicionalmente, si excede de 10 partes en masa, la producción puede ser difícil debido a la generación anómala de calor o al espesamiento durante la reacción de polimerización, o las propiedades del adhesivo se pueden deteriorar significativamente.

50 La razón del poli(alcohol vinílico) con respecto al emulsionante no iónico no está particularmente limitada. La razón en masa del poli(alcohol vinílico)/emulsionante no iónico es preferiblemente de 0,5/99,5 a 99,5/0,5, más preferiblemente de 50/50 a 1/99, adicionalmente preferiblemente de 30/70 a 5/95. Si la razón anterior es demasiado alta, la resistencia al agua puede disminuir, o se puede producir el espesamiento durante la reacción de polimerización, haciendo difícil de este modo la producción. Adicionalmente, si la razón anterior es demasiado pequeña, la energía de emulsificación puede ser insuficiente, y es probable que se formen frecuentemente aglomerados durante la reacción de polimerización.

5 En la presente invención, se puede añadir un agente de transferencia de cadena en el momento de la polimerización en emulsión para ajustar el contenido de un gel que es un polímero insoluble en tolueno o el peso molecular del policloropreno. El agente de transferencia de cadena no está particularmente limitado, y se puede utilizar uno utilizado usualmente para la polimerización en emulsión de cloropreno. Este puede ser, por ejemplo, un alquil mercaptano de cadena larga tal como n-dodecil mercaptano o terc-dodecil mercaptano, un disulfuro de dialquixantógeno tal como disulfuro de diisopropilxantógeno o disulfuro de dietilxantógeno, o yodoformo.

10 En la presente invención, la temperatura a la que el cloropreno solo o cloropreno y el monómero copolimerizable con cloropreno se polimerizan en la producción de una composición de látex de policloropreno no está particularmente limitada. Ésta es preferiblemente de 0 a 55°C, más preferiblemente de 10 a 50°C, de manera que la reacción de polimerización proseguirá sin problemas. Si la temperatura de polimerización es menor de 0°C, el agua se puede congelar, y si ésta es superior a 55°C, el cloropreno tiende a volatilizarse en una gran cantidad, y se requerirá una contramedida.

15 En cuanto al iniciador de la polimerización, se pueden utilizar adecuadamente, por ejemplo, un persulfato tal como persulfato de potasio, un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de terc-butilo, pero el iniciador no está limitado a ellos.

20 En un caso en el que la temperatura de polimerización se ajusta a 20°C o menos, se prefiere utilizar sulfito de sodio, sulfato ferroso, antraquinona-β-sulfonato de sodio, Rongalita, ácido ascórbico o ácido formamidinosulfínico combinado en forma de un denominado iniciador rédox, con lo que la polimerización proseguirá sin problemas.

25 El grado de polimerización final de la composición de látex de policloropreno de la presente invención no está particularmente limitado y se puede ajustar opcionalmente. Para ese propósito, se puede utilizar un terminador de la polimerización (inhibidor de la polimerización) para terminar la polimerización. El terminador de la polimerización no está particularmente limitado, y se puede utilizar un terminador de la polimerización corriente, tal como 2,6-terc-butil-4-metilfenol, fenotiazina o hidroxilamina.

30 En esa ocasión, un monómero que no ha reaccionado se elimina mediante la operación de eliminación del monómero, y su método no está particularmente limitado.

35 Adicionalmente, la concentración del contenido de sólidos (a veces referida simplemente como contenido de sólidos) de la composición de látex de policloropreno de la presente invención no está particularmente limitado, y la concentración del contenido de sólidos se puede controlar hasta una concentración necesaria por medio de concentración o dilución mediante la adición de agua. La concentración del contenido de sólidos en la presente invención se puede determinar también mediante un método de acuerdo con JIS K6387-2.

40 Considerando el uso de la composición como adhesivo, la concentración del contenido de sólidos es preferiblemente al menos 45% en masa, más preferiblemente al menos 50% en masa, adicionalmente preferiblemente al menos 55% en masa, en vista de la velocidad de secado. Sin embargo, si el contenido de sólidos es de 75% en masa o superior, la estabilidad se puede deteriorar prácticamente. Particularmente, la composición de látex de policloropreno de la presente invención tiene una baja viscosidad en comparación con un látex no iónico convencional y por lo tanto tiene una ventaja tal que se elabora fácilmente para que tenga un alto contenido de sólidos. Por lo tanto, se prefiere aumentar el contenido de sólidos mediante concentración.

45 El método de concentración puede ser, por ejemplo, concentración a vacío, pero éste no está particularmente limitado. En general, es económico llevar a cabo la operación de eliminación del monómero hasta la concentración continuamente calentando a presión reducida.

50 La estructura de la composición de látex de policloropreno de la presente invención no está particularmente limitada, y es posible ajustar la concentración del contenido de sólidos, el peso molecular de la materia soluble en tolueno, la materia insoluble en tolueno (contenido de gel), seleccionando o controlando apropiadamente la temperatura de polimerización, el iniciador de la polimerización, el agente de transferencia de cadena, el terminador de la polimerización, el grado final de polimerización, la eliminación de monómero, las condiciones de concentración.

55 Cuando se resalta el poder adherente inicial, es preferible ajustar el contenido en gel (materia insoluble en tolueno) del (co)polímero en la composición de látex de policloropreno de 3 a 30% en masa, y cuando se resalta la fuerza adherente resistente al calor, se prefiere ajustar el contenido en gel de 30 a 70% en masa.

60 En un caso en el que se utiliza un ácido carboxílico insaturado como monómero copolimerizado con cloropreno para la composición de látex de policloropreno de la presente invención, el látex inmediatamente después de la polimerización es ácido, pero se puede ajustar p. ej. por medio de un ajustador de pH. El pH se ajusta preferiblemente de 6 a 9, particularmente preferiblemente de 6,5 a 8,0, en vista de la estabilidad del látex.

- 5 El ajustador de pH puede ser, por ejemplo, una sal inorgánica tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de trisodio, hidrogenofosfato de disodio, fosfato de tripotasio, hidrogenofosfato de dipotasio, citrato de tripotasio, hidrogenocitrato de dipotasio, citrato de trisodio, hidrogenocitrato de disodio, acetato de sodio, acetato de potasio o tetraborato de sodio, o una sustancia alcalina tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o dietanolamina.
- 10 El método de adición del ajustador de pH no está particularmente limitado, y el ajustador de pH se puede añadir directamente o diluido con agua hasta una proporción opcional.
- 15 En un caso en el que la composición de látex de policloropreno de la presente invención se utiliza como un adhesivo acuoso, se prefiere añadir una resina para conferir adherencia de manera que características tales como la fuerza de adherencia inicial, la fuerza de adherencia resistente al agua y el tiempo de mantenimiento de la adherencia se equilibren más prácticamente.
- 20 En un caso en el que la resina que confiere adherencia se combina en el adhesivo acuoso, el tipo no está particularmente limitado. Ésta puede ser, por ejemplo, una resina rosina, una resina de rosinato, una resina rosina polimerizada, una resina de α -pineno, una resina de β -pineno, una resina terpeno-fenólica, una resina de petróleo C5, una resina de petróleo C9, una resina de petróleo C5/C9, una resina de petróleo dicitropentadiénica, una resina alquifénica, una resina de xileno, una resina de cumarona o una resina de cumarona-indeno. Con el fin de obtener una fuerza de adherencia inicial suficiente, se prefiere una resina que tenga una temperatura de reblandecimiento de 50 a 160°C. Entre tales resinas, es particularmente preferida una emulsión de una resina terpeno-fenólica o una resina de rosinato en vista de la tenacidad y la resistencia al agua iniciales.
- 25 El método de adición de la resina que confiere adherencia no está particularmente limitado, pero ésta se añade preferiblemente en forma de una emulsión acuosa de manera que la resina se dispersa uniformemente en un cebador.
- 30 Adicionalmente, como método de preparación de la emulsión acuosa de la resina que confiere adherencia, se pueden mencionar un método en el que una solución de la resina que confiere adherencia en un disolvente orgánico tal como tolueno se emulsiona/dispersa en agua empleando un emulsionante, y a continuación el disolvente orgánico se elimina calentando mientras se reduce la presión, un método en el que la resina se tritura en partículas finas y a continuación se emulsiona/dispersa, y se prefiere un método capaz de preparar una emulsión que comprende partículas más finas.
- 35 La cantidad (calculada en forma del contenido de sólidos) de la resina que confiere adherencia es preferiblemente de 10 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 20 a 70 partes en masa, por 100 partes en masa del contenido de sólidos de la composición de látex de policloropreno. Si es menor de 10 partes en masa, las características del adhesivo tales como la fuerza adhesiva inicial pueden no mejorarse suficientemente, y si ésta excede de 100 partes en masa, es muy posible que características del adhesivo tales como la fuerza resistente al calor sean insuficientes.
- 40 A la composición de látex de policloropreno de la presente invención, además de los componentes anteriores, se le pueden añadir un espesante, un óxido metálico, una carga, un coadyuvante formador de película, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un plastificante, un vulcanizador, un acelerador de la vulcanización o un agente antiespumante dependiendo del resultado requerido.
- 45 Adicionalmente, también se puede utilizar como adhesivo de dos envases combinado con un agente de curado que comprende un compuesto de poliisocianato.
- 50 El óxido metálico que se va a añadir para conferir estabilidad a o para mejorar las propiedades del adhesivo de la composición de látex de la presente invención, puede ser, por ejemplo, óxido de cinc, óxido de titanio u óxido férrico, pero no está limitado a estos. Se prefiere el uso de óxido de cinc o de óxido de titanio en vista de las propiedades del adhesivo, y es particularmente preferido el óxido de cinc. Particularmente en un caso de un látex que tiene un ácido carboxílico insaturado copolimerizado, se recomienda el óxido de cinc, que mejora la fuerza resistente al calor.
- 55 La cantidad del óxido metálico es preferiblemente de 0,2 a 6 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa del contenido de sólidos de la composición de látex de policloropreno. Si ésta es menor de 0,2 partes en masa, el efecto de mejora de las características del adhesivo puede ser insuficiente en algunos casos, y si ésta excede de 6 partes en masa, se puede deteriorar la adherencia.
- 60 La aplicación del adhesivo que comprende la composición de látex de la presente invención no está particularmente limitada, y el adhesivo se utiliza adecuadamente para la adhesión de diversos materiales tales como cemento, mortero, pizarra, tela, madera, un material de caucho sintético, un material de poliuretano, un material de poli(cloruro de vinilo) y un material poliolefínico.

Ahora, se explicarán los efectos de la presente invención en detalle con referencia a los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos. Sin embargo, la presente invención no está restringida de ningún modo a tales Ejemplos específicos. En la siguiente descripción, "parte" o "partes" y "%" están basados en la masa a no ser que se especifique lo contrario.

5

EJEMPLO 1

Utilizando a reactor que tenía un volumen interno de 3 litros, 0,6 partes de un poli(alcohol vinílico) (PVA 203: fabricado por KURARAY CO., LTD.) y 3,0 partes de un polioxietilen alquil éter (EMULGEN 1118S-70, fabricado por Kao Corporación, valor HLB: 16,4) como emulsionante no iónico se disolvieron en 95 partes de agua en atmósfera de nitrógeno a 60°C. Esta solución acuosa de poli(alcohol vinílico)/emulsionante no iónico se enfrió a aproximadamente temperatura ambiente, y se añadieron 97 partes de un monómero de cloropreno, 3 partes de ácido metacrílico y 0,3 partes de octilmercaptano. Mientras la solución acuosa se mantenía a 45°C, se llevó a cabo la polimerización empleando sulfito de sodio y persulfato de potasio como iniciadores. El sistema se dejó estar adicionalmente durante 1 hora después de la terminación de la generación del calor de polimerización, y ese momento se consideró el punto final de la polimerización. Se añadió una solución acuosa de dietanolamina al 20% a la composición de látex de policloropreno obtenida para ajustar el pH a 7, y la composición de látex se concentró calentando a presión reducida para preparar muestras que tenían contenidos de sólidos de 50% y 60%.

20 **Medición de la Viscosidad del Látex**

Los látexes obtenidos en el Ejemplo 1 se ajustaron a 25°C, y su viscosidad se midió mediante un viscosímetro Brookfield a 30 rpm. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 **Medición de los Aglomerados**

La cantidad total de la composición de látex de policloropreno que tenía un contenido de sólidos de 60% obtenida en el Ejemplo 1 se filtró a través de una malla de alambre de acero inoxidable con una abertura de 177 µm. El producto residual se lavó suficientemente con agua destilada y se secó a 110°C, y se midió su masa. La masa del producto residual se dividió por la masa de la cantidad total de la composición de látex de policloropreno como se muestra en la fórmula (2) para determinar el contenido de aglomerado.

30

El resultado se muestra en la Tabla 1.

35 **Contenido de aglomerado (%) =**

$$\frac{\{\text{Masa (g) del producto residual}\}}{\{\text{Masa (g) de la composición de látex de policloropreno completa}\}} \times 100 \quad (2)$$

40

Prueba de Estabilidad Mecánica

45 El látex que tenía un contenido de sólidos de 60% obtenido en el Ejemplo 1 se ajustó a 20°C y se filtró a través de una malla de alambre de acero inoxidable con una abertura de 177 µm para recoger los aglomerados resultantes. Los aglomerados se lavaron con agua destilada, se secaron a 110°C y se pesaron. La masa se divide por la masa del contenido total de sólidos en la composición de látex de policloropreno como se muestra en la fórmula (3) para determinar la estabilidad mecánica.

50

El resultado se muestra en la Tabla 1.

Estabilidad mecánica (%) =

$$\frac{\{\text{Masa (g) de los aglomerados}\}}{\{\text{Masa (g) del contenido de sólidos total en la composición de látex de policloropreno}\}} \times 100 \quad (3)$$

60

Preparación de la Composición Adhesiva

5 Cien partes de la composición de látex de policloropreno obtenida en el Ejemplo 1, 30 partes de una emulsión de resina que confiere adherencia (Tamanol E-100, fabricada por ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) y 1 parte de una dispersión de óxido de cinc (AZ-SW, fabricada por OSAKI INDUSTRIES CO., LTD.), cada una calculada en forma de su contenido de sólidos, se mezclaron y agitaron por medio de un agitador Three-One Motor para preparar una composición adhesiva.

Prueba de Pulverización

10 Un composición de adhesivo preparada empleando la muestra que tenía un contenido de sólidos de 50% se sometió a ensayo para determinar el revestimiento mediante pulverización. La evaluación del revestimiento mediante pulverización se llevó a cabo basándose en la cantidad del adhesivo aplicado como revestimiento, la uniformidad en el revestimiento del adhesivo. El resultado se muestra en la Tabla 1. En la Tabla, "favorable" significa que el
15 adhesivo se podría aplicar como revestimiento uniformemente en una cantidad de revestimiento suficiente, y "escasa" significa que la cantidad de revestimiento fue insuficiente o que podría no llevarse a cabo el revestimiento uniformemente.

Unión de Lona

20 La muestra de ensayo obtenida anteriormente se sometió a ensayo para determinar la adherencia mediante revestimiento con brocha.

25 La composición de adhesivo preparada empleando la muestra que tenía un contenido de sólidos de 60% se aplicó como revestimiento por medio de una brocha sobre cada una de dos piezas de lona (25 x 150 mm) en una cantidad de 300 g (contenido de sólidos)/m², se secó en una atmósfera a 80°C durante 9 minutos y a continuación se dejó estar a temperatura ambiente durante 1 minuto, y las caras revestidas se unieron entre sí y se fijaron con un rodillo de mano.

Resistencia al Despegado Inicial

30 La lona unida se dejó estar durante 10 minutos, y a continuación se midió la resistencia al despegado a 180° a una tasa de tensión de 200 mm/min utilizando un medidor de pruebas para la adherencia por tensión.

Resistencia al Despegado en Estado Normal

35 La lona unida se dejó estar durante 7 días, y a continuación se midió la resistencia al despegado a 180° a una tasa de tensión de 200 mm/min utilizando un medidor de pruebas para la adherencia por tensión.

Fuerza de Resistencia al Agua

40 La lona unida se dejó estar durante 7 días y se sumergió en agua durante 2 días. Inmediatamente después de que la humedad se retiró de la superficie de la lona recogida, se midió la resistencia al despegado a 180° a una tasa de tensión de 200 mm/min utilizando un medidor de pruebas para la adherencia por tensión. Los otros siguientes
45 Ejemplos y Ejemplos Comparativos se llevaron a cabo de la misma manera que en el presente Ejemplo a no ser que se especifique lo contrario.

EJEMPLOS 2 y 3

50 De la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la razón del poli(alcohol vinílico)/emulsionante no iónico se cambió a 1,2/2,4 (Ejemplo 2) o 1,8/1,8 (Ejemplo 3), se prepararon las muestras de látex, que se sometieron a ensayo y se evaluaron.

EJEMPLO 4

55 De la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el emulsionante no iónico se cambió por un polioxietilén alquil éter (EMULGEN 1135S-70, fabricado por Kao Corporación, valor HBL: 17.9), se prepararon las muestras de látex, que se sometieron a ensayo y se evaluaron.

EJEMPLO 5

60 De la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el emulsionante no iónico se cambió por un polioxietilén alquil éter (EMULGEN 1108, fabricado por Kao Corporación, valor HBL: 13.5), se prepararon las muestras de látex, que se sometieron a ensayo y se evaluaron.

EJEMPLOS 6 y 7

5 De la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el emulsionante no iónico se cambió por un polioxiétilen fenil éter diestirenado (EMULGEN A-90, fabricado por Kao Corporación, valor HBL: 14.5), y que las proporciones fueron las mostradas en la Tabla 1, se prepararon las muestras de látex, que se sometieron a ensayo y se evaluaron.

EJEMPLOS 8 y 9

10 De la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el emulsionante no iónico se cambió por un producto de adición de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol y óxido de etileno (SURFYNOL 485, fabricado por Nissin Chemical Industry Co., Ltd., valor HBL: 17, razón de adición en masa de óxido de etileno: 85%), y que las proporciones fueron las mostradas en la Tabla 1, se prepararon las muestras de látex, que se sometieron a ensayo y se evaluaron.

15 **EJEMPLO COMPARATIVO 1**

20 Se llevó a cabo el mismo experimento que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 3,6 partes del poli(alcohol vinílico) solo en lugar de 0,6 partes del poli(alcohol vinílico) y 3,0 partes de el emulsionante no iónico. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Sin embargo, puesto no pudo obtenerse una muestra que tiene un contenido de sólidos de 60%, la prueba de revestimiento con brocha, la prueba de resistencia al despegado inicial, la prueba de resistencia al despegado en estado normal y la prueba de la fuerza de resistencia al agua se llevaron a cabo empleando una muestra que tenía un contenido de sólidos de 50%.

25 **EJEMPLO COMPARATIVO 2**

30 Se llevó a cabo el mismo experimento que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 3,6 partes del emulsionante no iónico (EMULGEN 1118S-70) solo en lugar de 0,6 partes del poli(alcohol vinílico) y 3,0 partes de el emulsionante no iónico. Sin embargo, no tuvo lugar ninguna reacción de polimerización ni siquiera cuando se incrementó la cantidad del iniciador de la polimerización, y no pudo obtenerse ninguna composición de látex de policloropreno.

35 Los resultados obtenidos en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se resumen en la Tabla 1. Como resulta evidente a partir de la Tabla 1, fue posible el revestimiento mediante pulverización y el método de revestimiento no estuvo limitado en los Ejemplos, mientras que en los Ejemplos Comparativos, la composición tenía una viscosidad demasiado alta, y el revestimiento mediante pulverización fue difícil.

Adicionalmente, con respecto a las características adhesivas también, en los Ejemplos, se obtuvo una resistencia igual o superior a la de los Ejemplos Comparativos incluso aunque la composición tuviera una baja viscosidad, y la resistencia al agua fue bastante buena.

TABLA 1

		Ejemplos									Ejemplos Comparativos	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
Emulsionante/ dispersante	PVA203	0,6	1,2	1,8	0,6	0,6	0,6	1,8	1,8	3,0	3,6	3,6
	EMULGEN 1118S-70	3,0	2,4	1,8								
	EMULGEN 1135S-70				3,0							
	EMULGEN 1108					3,0						
	EMULGEN A-90						3,0	1,8				
	SURFYNOL 485								1,8	0,6		
Evaluación	Contenido de Sólidos 50% Viscosidad (30 rpm) (mPa·s)	20	50	120	30	20	30	200	100	300	1000	Polimerización Imposible
	Contenido de Sólidos 60% Viscosidad (30 rpm) (mPa·s)	200	550	1300	280	170	320	1700	1100	2700	Concentración Imposible	
	Aglomerados (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	0,22	0,02	<0,01	<0,01		
	Estabilidad Mecánica (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,85	1,20	0,03	<0,01	<0,01		
	Prueba de Pulverización	F	F	F	F	F	F	F	F	F	P	
	Resistencia al despegado inicial (N/mm)	2,5	2,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	2,4	2,6	2,4	
Resistencia al despegado en estado normal (N/mm)	5,1	4,9	5,2	5,1	5,0	4,9	5,0	5,0	4,9	5,0		
Fuerza de Resistencia al agua (N/mm)	1,65	1,15	0,32	1,55	1,40	1,45	0,29	0,30	0,28	0,06		

F: Favorable, P: Escasa

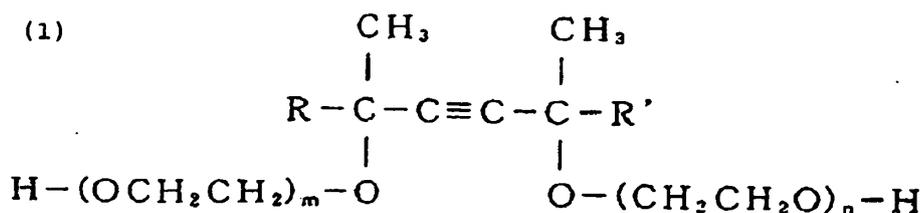
Aplicabilidad Industrial

- 5 La composición de látex de policloropreno obtenida por medio de la presente invención es muy adecuada como material para adherencia en agua.

10 Las descripciones completas de la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2003-136182 (presentada el 14 de Mayo de 2003), la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2003-144332 (presentada el 22 de mayo de 2003), la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2004-109691 (presentada el 2 de Abril de 2004) y la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2004-121135 (presentada el 16 de Abril de 2004) incluyendo las memorias, las reivindicaciones, los dibujos y los resúmenes se incorporan a la presente memoria como referencia en su totalidad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de látex de policloropreno obtenida por medio de polimerización en emulsión de cloropreno solo o cloropreno y un monómero copolimerizable con cloropreno, en presencia de un poli(alcohol vinílico) y un emulsionante no iónico que tiene un valor HLB de 14 a 19.
2. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con la Reivindicación 1, donde el emulsionante no iónico es un polioxietilen alquil éter.
- 10 3. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con la Reivindicación 1, donde el emulsionante no iónico es un polioxietilen-acetilén glicol éter representado por la fórmula (1) :



- 15 (donde cada uno de R y R' es un grupo alquilo o un grupo arilo, y cada uno de m y n es un número entero).
4. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el monómero copolimerizable con cloropreno, es un ácido carboxílico etilénicamente insaturado.
- 20 5. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde el poli(alcohol vinílico) es uno que tiene un grado de saponificación de 60 a 98% en moles.
6. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde la cantidad total del poli(alcohol vinílico) y el emulsionante no iónico es de 1 a 10 partes en masa, por 100 partes en masa de cloropreno solo, o la cantidad total de cloropreno y del monómero copolimerizable con cloropreno, y la razón (razón en masa) del poli(alcohol vinílico)/emulsionante no iónico se encuentra dentro de un intervalo de 0,5/99,5 a 99,5/0,5.
- 25 7. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, que tiene una concentración del contenido de sólidos de 45 a 75% en masa.
- 30 8. La composición de látex de policloropreno de acuerdo con la Reivindicación 7, que tiene un pH de 6 a 9, y una viscosidad de 5 a 5.000 mPa s.
- 35 9. Un adhesivo que emplea la composición de látex de policloropreno como se ha definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8.
10. El adhesivo de acuerdo con la Reivindicación 9, donde el contenido en gel (materia insoluble en tolueno) de un (co)polímero contenido en la composición de látex de policloropreno es de 3 a 30% en masa.
- 40 11. Un agente de revestimiento que emplea la composición de látex de policloropreno como se ha definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8.
- 45 12. Un método para producir una composición de látex de policloropreno, que comprende polimerización en emulsión de cloropreno solo, o cloropreno y un monómero copolimerizable con cloropreno, en presencia de un poli(alcohol vinílico) y un emulsionante no iónico que tiene un valor HLB de 14 a 19.