

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 767**

51 Int. Cl.:

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 212/10 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C09J 109/06 (2006.01)

C09J 125/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2008 PCT/IB2008/000833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2008 WO08122872**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2008 E 08737394 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2134758**

54 Título: **Copolímeros de estireno-butadieno, proceso para su preparación y composiciones adhesivas de alta cohesión**

30 Prioridad:

05.04.2007 BR PI0701521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.10.2017

73 Titular/es:

**ARLANXEO BRASIL S.A. (100.0%)
Rua Marumbi 600
25221-000 Duque de Caxias, BR**

72 Inventor/es:

**MOUTINHO, MARCUS, TADEU, MOURA;
DOS SANTOS, MANOEL, REMIGIO;
LUZ, RINALDO, FARIAS;
LOVISI, HUMBERTO, ROCHA y
PINTO, MAURO, EDUARDO, COSTA, BRAZ**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 637 767 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

Copolímeros de estireno-butadieno, proceso para su preparación y composiciones adhesivas de alta cohesión

5 La presente invención se refiere a copolímeros de estireno-butadieno (SBR) que se preparan aplicando una tecnología de polimerización en emulsión acuosa y que se destinan a la industria de adhesivos y sellados, siendo particularmente útiles en la preparación de adhesivos de contacto y adhesivos sensibles a la presión y teniendo una amplia aplicación en las industrias del calzado y los muebles. El uso de este tipo de elastómero en procesos para preparar adhesivos que tienen una base acuosa o disolvente proporciona una cohesión superior a las composiciones de adhesivo sin comprometer su adhesión.

15 La presente invención tiene como objeto además proteger el proceso de obtención de copolímeros SBR que comprende simultáneamente: la polimerización en emulsión acuosa a altas temperaturas, el uso de un (tensoactivo) específico y el mantenimiento de la viscosidad de Mooney y el contenido de estireno combinado en el polímero en altos intervalos. Otro objeto de la presente solicitud de patente es la protección de composiciones adhesivas que se obtienen a partir de polímeros SBR, ya sea en forma sólida o en forma de látex.

20 Por definición, los adhesivos son sustancias capaces de mantener juntos dos materiales uniendo sus superficies. A lo largo de las últimas décadas, los avances tecnológicos en la unión de diferentes materiales han supuesto que los adhesivos hayan aparecido en el mercado como una importante clase de materiales.

25 La eficacia de un adhesivo se mide principalmente por sus propiedades de adhesión y cohesión. La adhesión es un fenómeno superficial que se traduce en la unión permanente de dos materiales a través de fuerzas intermoleculares. Por otra parte, la cohesión se define como un estado en el que las partículas de un adhesivo se mantienen unidas por medio de fuerzas de valencia primaria y secundaria.

30 La adhesión y la coherencia pueden verse amenazadas no solamente por la ineficacia de la composición adhesiva, sino además por las características intrínsecas del sustrato que provocan lo que se conoce como fallo adhesivo o cohesivo. El fallo adhesivo se define como la ruptura de la unión interfacial entre el adhesivo y el adherente, mientras que el fallo cohesivo tiene lugar cuando la tensión de fractura permite la permanencia de capas de adhesivos en ambos sustratos.

35 El sustrato es el material que se va a unir y, en consecuencia, su naturaleza y su tratamiento superficial son factores fundamentales para el proceso adhesivo. La porosidad, acidez, alcalinidad, etc., del sustrato son características que influyen en el resultado de la unión. Las naturalezas de las interfaces y la interfaz también son factores críticos para este proceso. La interfase es la región próxima al punto de contacto entre el adhesivo y el sustrato y la interfaz, también denominada "capa de contacto" es la zona de contacto entre la superficie de un material y la superficie del otro. De aquí la importancia de seleccionar el adhesivo, ya que debe ser compatible con el sustrato.

40 Normalmente, el elastómero es el principal ingrediente utilizado en composiciones adhesivas, ya que es la base polimérica de dichas composiciones, en particular, las composiciones de adhesivos de contacto y adhesivos sensibles a la presión. Entre los materiales poliméricos más utilizados en composiciones adhesivas se incluyen caucho natural, policloropreno, caucho nitrílico y goma de butadieno y estireno (SBR).

45 La goma de butadieno y estireno no tiene las propiedades adhesivas selectas de los cauchos naturales, nitrílicos o de policloropreno, pero supone unos costes de producción y comercialización más bajos que estos elastómeros. Ventajosamente, cuando se compara con los adhesivos de cauchos naturales, las gomas SBR tienen una menor resistencia al calor y una menor absorción de agua y, además, se pueden procesar en un intervalo de temperatura más adecuado. Sin embargo, en comparación con los adhesivos que tienen una base de caucho nitrílico, de policloropreno, no tienen la misma resistencia a los aceites, disolventes y a la oxidación. Una de las características más importantes de la presente invención es la posibilidad de sustituir total o parcialmente estos polímeros de modo que se genera una mejora en las propiedades y una significativa reducción del coste del producto adhesivo final, en particular en algunas aplicaciones de policloropreno en los sectores del calzado y los muebles.

55 El contenido de estireno combinado presente en la goma de butadieno y estireno es otra variable crítica para el proceso de adhesión. El aumento del contenido de estireno combinado en la molécula del copolímero SBR aumenta su polaridad proporcionando una mejor compatibilidad con los distintos componentes de la composición adhesiva y el sustrato, aumentando así el abanico de posibilidades para la persona que formula el adhesivo y aumentando la posibilidad de utilizar el adhesivo formulado en diversos tipos de aplicaciones, desde la unión de materiales metálicos, hasta la de maderas, aglomerados y diversas clases de plásticos.

65 La viscosidad del adhesivo, las irregularidades de la superficie del sustrato, así como la presencia de contaminantes son otros factores críticos para la eficiencia de la adhesión. La adhesión tiene una viscosidad finita, que varía por lo general con rapidez a lo largo del tiempo y, por tanto, no puede superar las barreas formadas por los agentes contaminantes y las irregularidades presentes en la superficie del sustrato. Por consiguiente, se pueden crear puntos de tensión que causen fracturas en las interfaces entre el adhesivo y el adherente, comprometiendo con ello el

comportamiento de la unión.

5 Los adhesivos se pueden clasificar como adhesivos estructurales y no estructurales. La expresión adhesivo estructural se utiliza generalmente para describir adhesivos que permanecen inalterados a lo largo de toda su vida útil y que tienen una alta resistencia a la cizalla (normalmente por encima de 7,0 MPa, de conformidad con la norma ASTM D-1002) y que tienen una buena resistencia a la intemperie. En este tipo de adhesivo, la fuerza de cohesión entre los materiales presentados para unión es una propiedad crítica que sirve para medir su excelencia. Los adhesivos estructurales incluyen aquellos que tienen una base de resina termorrígida como epoxi, uretano o acrílico.

10 Los adhesivos no estructurales, en comparación con los adhesivos estructurales, tienen una fuerza cohesiva más baja y una vida más corta como agente de unión de materiales. Dichos adhesivos se utilizan normalmente para fijar o unir temporalmente sustratos débiles. Se pueden aplicar fácilmente, se fijan rápidamente y se utilizan en líneas de unión rápidas, operaciones que requieren niveles moderados de fuerza cohesiva en la unión final (menos de 7.0 MPa) y condiciones de uso del entorno más suaves, ya que presentan una resistencia relativa a la intemperie. Los tipos más comunes de adhesivos no estructurales son PSA (Adhesivos Sensibles a la Presión), adhesivos de contacto, emulsiones termoplásticas y elastómeras y adhesivos de fundido en caliente, que son adhesivos sólidos, a base de polímeros termoplásticos que pueden ser pegajosos o no y que se aplican en estado fundido y ganan resistencia a medida que se solidifican.

20 Los adhesivos a base de materiales poliméricos, además de resistencia a la cizalla, deben tener resistencia al pelado, resistencia a la deformación y viscosidad controlada.

25 En las composiciones adhesivas, el elastómero y la resina para potenciar la adhesión son por lo general dos importantes componentes. Los cauchos SBR requieren la incorporación de agentes de pegajosidad que favorecen las propiedades de adhesión.

30 Las resinas para potenciar la adhesión son normalmente resinas de origen natural, tales como colofonia (alquitrán) y sus derivados, resinas de hidrocarburos y terpénicas, que están presentes en concentraciones comprendidas en el intervalo de 100 a 300 phr (partes por cien de caucho) en comparación con la concentración del elastómero seleccionado.

35 Las composiciones adhesivas se clasifican como aquellas que tienen base acuosa o disolvente. Los adhesivos a base de disolvente se preparan generalmente disolviendo el elastómero en disolventes hidrocarbonato alifáticos o aromáticos de derivados del petróleo, clorato o disolventes clorofluorato, ésteres y cetonas.

40 Generalmente, los disolventes utilizados para elastómeros del tipo copolímero de estireno-butadieno (SBR) son hidrocarburos alifáticos, como n-hexano, n-heptano, n-octano; e hidrocarburos aromáticos como tolueno, benceno y oxileno.

Además de estos componentes, también se emplean otros aditivos como cargas, antioxidantes, pigmentos, fungicidas, antiespumantes, plastificantes, agentes de humectación, etc.

45 Normalmente, el adhesivo final, ya sea de base acuosa o disolvente, contiene entre aproximadamente 3 y aproximadamente 30 % en peso del elastómero seleccionado.

50 Generalmente, los polímeros se pueden preparar por polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa. No obstante, las técnicas de polimerización en emulsión y en suspensión son las más utilizadas dada la facilidad para controlar la viscosidad del medio de reacción y la máxima conversión de los monómeros, en comparación con otras técnicas. La polimerización se puede llevar a cabo en un proceso discontinuo, un proceso continuo o un proceso de alimentación discontinuo semi-continuo en el que se pueden añadir uno o más componentes de reacción a lo largo del proceso. Las temperaturas de reacción están comprendidas normalmente en el intervalo de aproximadamente -10 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 5 °C a 80 °C. La polimerización deberá llevarse a cabo en ausencia de aire u oxígeno.

55 La polimerización en emulsión acuosa es la técnica preferente para preparar copolímeros de estireno-butadieno (SBR). La polimerización en emulsión se puede iniciar por medio de agentes de generación de radicales libres, como peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de p-metano, etc.; compuestos azo como azobisisobutironitrilo, azobisisobutiroamidina, etc., persulfatos como persulfato de amonio, potasio y sodio; y luz ultravioleta. Normalmente, los compuestos que inician o generan radicales libres se combinan con sistemas rédox o la luz ultravioleta con agentes foto-sensibles, tales como benzofenona y compuestos orgánicos diazo.

65 La polimerización en emulsión típica utiliza sales persulfato o un peróxido orgánico como iniciador, incluyendo un sistema rédox, agua ajustada al valor pH deseado con ácidos o bases, normalmente tamponada con sales orgánicas, y también agentes de humectación activos, aniónicos, catiónicos y no iónicos. Debe señalarse asimismo que el estado de la técnica en lo que se refiere a la polimerización en emulsión divulga el uso de agentes de

transferencia de cadena como componente opcional de la reacción. Los agentes que se emplean convencionalmente son por ejemplo mercaptanos.

5 El producto final de la polimerización en emulsión se presenta en forma de látex y debe pasar por un proceso de coagulación en los casos en los que es deseable obtener una goma o un polímero sólido. Los procesos de coagulación típicos utilizan un metal polivalente y sales de alcohol, tales como sulfato de magnesio, clorato cálcico, metanol e isopropanol. Se emplean asimismo técnicas de aglomeración. Normalmente, se lava y se seca el polímero obtenido.

10 Generalmente, los elastómeros sintéticos de copolímero de butadieno y estireno (SBR) no tienen por sí mismos unas propiedades de adhesión y cohesión suficientemente adecuadas para determinados sectores de la industria y han de ser modificados para conseguir el comportamiento requerido.

15 En la solicitud de patente británica GB 2.137.212 se describe un proceso para la preparación de una dispersión adhesiva estable de polímero modificado que comprende la formación de una mezcla que contiene:

- (a) estireno a un nivel de 10 % a 45 % en peso del total de sólidos activos;
- (b) butadieno a un nivel de 40 % a 90 % en peso del total de sólidos activos;
- 20 (c) otros monómeros, a niveles de 0 a 20 % en peso del total de sólidos activos, seleccionados entre acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, isopreno o un acrilato de alquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo, o cualquier monómero acrílico;
- (d) una resina para potenciar la adhesión sintética o un derivado de colofonia a un nivel de 5 % a 55 % en peso del total de sólidos activos; y la polimerización de los monómeros (a), (b), y opcionalmente (c) en presencia de un potenciador de la adhesión (d) de una solución acuosa que contiene uno o más emulsionantes e iniciadores de la polimerización.

La reacción de polimerización para la preparación del copolímero se lleva a cabo en un proceso de una sola etapa, a la temperatura y presión que se utilizan normalmente en la polimerización en emulsión. Los emulsionantes utilizados pueden ser cualquier compuesto que disminuya la tensión superficial, como derivados de óxido de etileno de un alquil fenol, un ácido graso o un alcohol, lauril sulfato sódico, un derivado de óxido de propileno o etileno sulfonado de alquil fenol, un ácido graso o un alcohol graso y también, pero no necesariamente, jabones de colofonia. El producto final de la polimerización se puede utilizar para formar un adhesivo sensible a la presión (PSA) de uso general para etiquetas y cintas adhesivas. De acuerdo con los ejemplos que se exponen en la patente británica GB 2.137.212, se estima que el porcentaje promedio de estireno se encuentra en el intervalo de 12,5 %, el de butadieno en 37,5 % y el de los derivados de éster de colofonia, 50 %. No obstante, en dicho documento no se aborda el control de la viscosidad del elastómero o el adhesivo final, ni tampoco las aplicaciones en las industrias del calzado y los muebles.

40 En la patente europea EP 0050226 A1 se describen dispersiones acuosas de SBR utilizadas como adhesivos en forma de látex. Los polímeros no se aislaron del látex ni tampoco se midieron sus viscosidades Mooney.

En la patente estadounidense US 5.153.255 se describe un proceso de polimerización a baja temperatura (5 °C) para la preparación de SBR para su uso en neumáticos en el que se utiliza un jabón de resina como tensioactivo. Los polímeros obtenidos tienen un alto contenido de estireno de unión y viscosidades Mooney altas. La presente invención describe nuevos copolímeros de estireno-butadieno (SBR) que tienen propiedades de adhesión y cohesión superiores y que se utilizan en un gran número de aplicaciones finales, ya sea en forma de látex o en forma de caucho coagulado. Los nuevos copolímeros desarrollados por el autor de la solicitud presentan una alta concentración de estireno, en el intervalo de 45 a 75 %, y una alta viscosidad de Mooney, en el intervalo de 85 a 150, y son particularmente útiles para la preparación de adhesivos de contacto y adhesivos sensibles a la presión.

50 El uso de los copolímeros de SBR de la presente invención proporciona propiedades superiores a las composiciones adhesivas, asegurando un mejor comportamiento en la unión de varios sustratos como PVC, gomas termoplásticas (TR), cuero, cuero reconstituido, madera, espumas, poliestireno expandido, lana de roca, lana de vidrio, sustratos galvanizados, cemento, etc. La presente invención tiene por objetivo asimismo satisfacer la necesidad de reducir el coste proporcionando una excelente alternativa para las industrias de los muebles y el calzado, entre otros.

60 Se ha descubierto sorprendentemente que a través de los procesos de polimerización en emulsión, la selección adecuada del tensioactivo, la mayor concentración de estireno y el aumento de la viscosidad de Mooney en el copolímero, es posible obtener copolímeros de estireno-butadieno (SBR) que tienen como resultado un aumento al máximo de las propiedades de adhesión y cohesión de las composiciones adhesivas y, en consecuencia, la aplicación de dichas composiciones como una excelente alternativa para las industrias del calzado y los muebles.

65 La presente invención tiene por objetivo también proteger el proceso de la obtención de copolímeros SBR, que comprende simultáneamente: la polimerización en emulsión acuosa a alta temperatura; el uso de un tensioactivo de tipo jabón resinoso, que se incorpora en los copolímeros de estireno-butadieno en forma acida, actuando como un agente adhesivo; el control de la viscosidad de Mooney en el intervalo de 85 a 150 y el contenido de estireno en el

intervalo de 45 a 75 %.

El proceso de polimerización en emulsión acuosa en caliente se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 40 °C y 65°C, preferentemente entre 45 °C y 60°C. La viscosidad de Mooney oscila entre 85 y 150; más preferentemente entre 10 y 130. El contenido de sólidos total se encuentra en el intervalo de 20 a 40 %, preferentemente entre 22 y 30 % y el contenido de estireno combinado, en el intervalo de 45 a 75, preferentemente entre 45 y 65; más preferentemente entre 50 y 60.

De acuerdo con la presente invención, el proceso de polimerización en emulsión para preparar el copolímero SBR que tiene propiedades de adhesión y coherencia que lo diferencian se caracteriza por comprender las siguientes etapas:

- 1- purgado del reactor con nitrógeno gaseoso para eliminar completamente el oxígeno del medio que pudiera inhibir el proceso de iniciador y extensión de la reacción;
- 2- adición de un emulsionante precalentado a temperaturas en el intervalo de 40 °C – 60 °C;
- 3- adición de monómeros (estireno y butadieno) y el agente de transferencia de cadena;
- 4- adición de una solución de iniciador de radicales libres preparada previamente;
- 5- polimerización a temperaturas en el intervalo de 40 °C a 65 °C hasta que se forma un copolímero SBR, cuya viscosidad de Mooney se controla dentro del intervalo de 85 a 150 y se mantiene el contenido de sólidos total en el intervalo de 20 – 40 %;
- 6- detención de la polimerización una vez alcanzada la conversión de 60 %-80 % de los monómeros, añadiendo un agente de parada corta de la reacción;
- 7- extracción de los monómeros butadieno y estireno sin reaccionar;
- 8- coagulación del látex por adición de coagulantes, como por ejemplo soluciones acuosas de sales inorgánicas y ácidos al contenedor de coagulación; y
- 9- lavado y secado de dicho copolímero SBR que contiene el tensioactivo, el jabón resinoso, incorporado en su forma ácida.

El emulsionante es la mezcla de ácido resinoso con otros componentes y se prepara en un recipiente cerrado. El agua utilizada es agua desmineralizada, ya que la presencia de iones puede causar la insolubilización del tensioactivo o el emulsionante, con lo que pueden tener lugar desviaciones del progreso de la reacción y/o desestabilización del látex formado. Se precalienta el agua a 60 °C – 70 °C antes de la adición de dicho tensioactivo mejorando así la cinética de disolución del tensioactivo. Dicho tensioactivo está presente en el intervalo de 2,0 a 8,0 partes por cada cien partes del monómero (phm), preferentemente en el intervalo de 40 a 6,0 phm. Una vez que está completamente solubilizado dicho tensioactivo, se añade un agente de dispersión hasta completar su solubilización.

El agente de dispersión que es una sal de ácido dioctil sulfosuccínico actúa estabilizando el látex formado y está presente en concentraciones comprendidas entre 0,1 y 2,5 phm, preferentemente entre 0,7 y 1,5 phm. Finalmente, se añade un tampón de pH en concentraciones comprendidas entre 0,2 y 1,5 phm, preferentemente entre 0,5 y 1,0 phm. Fosfato potásico, acetato sódico y bicarbonato sódico son los compuestos de uso más generalizado y preferentes para la presente invención. El pH final de la mezcla emulsionante se puede ajustar entre 10 y 11,5. Generalmente, se utiliza ácido fosfórico para disminuir el pH e hidróxido sódico para aumentar el pH. Dicha mezcla emulsionante se mantiene a una temperatura comprendida entre 60 y 70 °C.

Los generadores de radicales libres que se pueden utilizar en el proceso de la presente invención son conocidos de forma generalizada en la técnica. La concentración de los generadores de radicales libres, de acuerdo con la presente invención se encuentra en el intervalo de 0,015 a 1,5 phm, preferentemente entre 0,1 y 0,8 phm.

El agente de transferencia de cadena está presente en la mezcla de reacción en una cantidad comprendida entre 0,01 y 1,0 phm, preferentemente entre 0,05 y 0,6 phm, más preferentemente entre 0,1 y 0,2 phm, y se selecciona entre alquil y/o arilaquil mercaptanos, como n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-octil mercaptano, t-dodecil mercaptano, tridecil mercaptano, tetraceil mercaptano, hexadecil mercaptano y similares y mezclas de los mismos. Los agentes de cadena preferentes son t-dodecil mercaptano y n-dodecil mercaptano.

Los agentes de parada corta de cadena utilizados en el proceso de la presente invención son aquellos utilizados normalmente en los procesos de polimerización. Dichos agentes de parada corta de cadena están presentes en concentraciones comprendidas entre 0,015 y 15 phm, preferentemente entre 0,1 y 8 phm.

El producto formado en el reactor es un látex que, cuando es necesario, debe ser sometido a un proceso de coagulación para convertirse en un polímero sólido. Dicho proceso de coagulación consiste en la adición de sales de metales que tienen valencias superiores o iguales a dos, siendo las sales preferentes cloruro cálcico, cloruro de magnesio o sulfato de aluminio. Dichas sales insolubilizan el tensioactivo, desestabilizando por tanto las partículas y potenciando la coalescencia entre dichas partículas. Se puede utilizar también una mezcla de ácidos minerales con sales monovalentes, como por ejemplo ácido sulfúrico y cloruro sódico. Tras la coagulación, se lava y se seca el polímero. Normalmente, antes de la coagulación, se añaden los antioxidantes para proteger el polímero.

De esta forma, se proporcionan copolímeros de estireno-butadieno (SBR) que tienen propiedades de adhesión y cohesión superiores. Se utilizan en numerosas aplicaciones finales, ya sea en forma de látex o en forma de un caucho coagulado. Los nuevos polímeros desarrollados por el autor de la solicitud tienen una alta concentración de estireno, en el intervalo de 45 a 75 %, y una alta viscosidad de Mooney, en el intervalo de 85 a 150, y son particularmente útiles para la preparación de adhesivos de contacto y adhesivos sensibles a la presión.

La presente invención describe también composiciones adhesivas que se formulan con los copolímeros de estireno-butadieno (SBR) de la presente invención, se polimerizan en caliente, en presencia de un sistema de emulsión para potenciar la adhesión que tiene un alto contenido de estireno combinado y una alta viscosidad de Mooney, y tienen por objeto su aplicación en sectores del cuero y sus artículos, madera, muebles, construcción civil, calzado, entre otros.

Las composiciones adhesivas de la presente solicitud consisten en 8 a 20 % del SBR tal como se define en la invención del solicitante, preferentemente de 12 a 16 %; de 8 a 24 % de agente de pegajosidad; de 0,5 a 1,5 % de agente de protección y de 54 a 85 % de disolventes.

Los agentes de pegajosidad, protección y disolventes son los utilizados en la industria de los adhesivos en general.

Ejemplos:

Los ejemplos que se muestran a continuación sirven para ilustrar el proceso de la obtención de copolímeros SBR, así como las composiciones adhesivas objeto de la presente invención. Asimismo, tienen como único fin demostrar las características finales de las composiciones adhesivas, en comparación con el estado de la técnica más próximo a la invención, en particular, el descrito en la patente británica GB-21 37 212A.

Ejemplo 1 – Invención

I- Preparación de un copolímero SBR

En este experimento, se sintetizó copolímero SBR utilizando la técnica de polimerización en emulsión de la presente invención. Se añadieron a un reactor de 20 litros de capacidad, al vacío (en torno a 600 mmHg), 6.150 g de agua, 2.950 g de jabón resinoso emulsionado en agua al 7 %, 3.150 g de estireno, 1.850 g de butadieno y 5 g de n-dodecilmercaptano. Se calentó la mezcla de reacción a una temperatura en torno a 50 °C y se mantuvo con agitación. Los ingredientes que se añadieron además comprendieron 550 g de solución acuosa de persulfato potásico al 4 %. Se mantuvo la reacción de polimerización a una temperatura constante de 50 °C durante aproximadamente 10 horas hasta que se obtuvo un contenido de sólidos total del látex de 21-22 % y a continuación, se añadieron 580 g de solución acuosa de n-isopropilhidroxilamina al 4%. Se coaguló una muestra de látex que presentó un 55 % de estireno combinado y una viscosidad de Mooney de 120 utilizando una técnica convencional y se secó tal como se ha descrito.

II – Coagulación del látex de SBR

Para obtener el elastómero sólido, se coaguló el látex de SBR obtenido en la etapa I anterior.

Se colocaron en un vaso de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, que tenía una caja para calentamiento de vapor, 2.000 g de látex de SBR. Se calentó el látex a aproximadamente 65 °C con agitación mecánica y se añadió el antioxidante de tipo fenólico, para obtener en torno a 1 % en peso de antioxidante en la goma seca. Con agitación vigorosa, se añadieron 600 ml de una solución de clorato sódico al 20 % y después se añadió lentamente el agente de coagulación (solución de ácido sulfúrico en agua a 0,4 %) hasta que se formaron el conglomerado de la goma. Una vez finalizado el proceso de coagulación, se comenzó el lavado con agua desmineralizada para retirar los residuos de la coagulación. A continuación, se colocó el conglomerado en un tamiz de acero inoxidable para el secado en incubación con circulación de aire forzado a 65 °C durante 18 horas o hasta que dejó de haber humedad en el conglomerado de caucho.

Ejemplo 2 – Preparación de composiciones adhesivas

Composición adhesiva A - SBR objeto de la presente invención

Esta composición comprende el uso del SBR obtenido en el Ejemplo 1, que se polimeriza en caliente y presenta un 55 % de estireno combinado, viscosidad de Mooney de 120 y un 5 % de ácido resinoso incorporado en el polímero.

La preparación de este adhesivo en una mezcladora de tipo Cowles cerrada, fabricada con acero inoxidable y de 316 l, a temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C), comprendió 79 % de tolueno, seguido de agitación del medio. Se continuó la agitación a lo largo del proceso de preparación del adhesivo. Después de añadir el disolvente, se añadió un 1 % de una mezcla de antioxidantes (fenólicos y fosfatos). A continuación, se añadió un 10 % del SBR del Ejemplo 1, molido previamente en piezas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Después de añadir el

copolímero, se enfrió el sistema para asegurar que se mantenía una temperatura de aproximadamente 25 °C.

A continuación, se añadió un 10 % de éster de glicerol, cuyo punto de reblandecimiento es aproximadamente 80 °C, permitiendo la homogenización durante 90 minutos. Se mantuvo en agitación el sistema durante 240 minutos para conseguir una completa homogenización. Una vez finalizado este período, se recogió la muestra para determinar la viscosidad y su posterior ajuste.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades finales del adhesivo.

10 **Composición de adhesivo comparativo A1 – SBR convencional basado en la patente GB-2 137 212A**

En este ejemplo se reproduce una formulación adhesiva basada en los ejemplos descritos en la patente británica GB-21 37 212A, en la que se divulga el uso de copolímeros que tienen un contenido de estireno combinado dentro del intervalo de 20 a 30 % y una viscosidad de Mooney típica en el intervalo de 45 a 55.

La preparación de este adhesivo, en una mezcladora de tipo Cowles cerrada, fabricada con acero inoxidable, de 316 l, a temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C) comprendió 79 % de tolueno, seguido de agitación del medio. Se continuó agitando a lo largo del proceso de preparación del adhesivo. Después de añadir el disolvente, se añadió un 1 % de una mezcla de antioxidantes (fenólicos y fosfatos). A continuación, se añadió un 10 % del SBR que tenía un contenido de estireno combinado de 23,5 % y una viscosidad de Mooney de 52, previamente molido en piezas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Después de añadir el copolímero, se enfrió el sistema para asegurar que se mantenía una temperatura de aproximadamente 25°C.

A continuación, se añadió un 10 % de éster de glicerol, cuyo punto de reblandecimiento es aproximadamente 80 °C, permitiendo la homogeneización durante 90 minutos. Se mantuvo el sistema en agitación durante 240 minutos para conseguir una completa homogeneización. Una vez finalizado este período, se recogió la muestra para determinar la viscosidad y su posterior ajuste.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades finales del adhesivo.

30 **Composición de adhesivo B - SBR objeto de la invención**

En esta composición se utiliza el SBR obtenido en el Ejemplo 1, que se polimeriza en caliente y presenta 55 % de estireno combinado, una viscosidad de Mooney de 120y un 5 % de ácido resinoso incorporado en el polímero.

Se preparó este adhesivo en una mezcladora de tipo Cowles cerrada, fabricada con acero inoxidable, de 316 l, a temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C), 79 % de tolueno, seguido de agitación del medio. Se continuó agitando a lo largo de todo el proceso de preparación del adhesivo. Después de añadir el disolvente, se añadió un 1 % de una mezcla de antioxidantes (fenólicos y fosfatos). A continuación, se añadió un 10 % del SBR del Ejemplo 1, molido previamente en piezas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Después de añadir el copolímero, se enfrió el sistema para asegurar que se mantenía la temperatura a aproximadamente 25 °C.

A continuación, se añadió un 7 % de resina terpeno-fenólica no reactiva, cuyo punto de reblandecimiento es aproximadamente 140 °C y 3 % de resina de hidrocarburo aromática cuyo punto de reblandecimiento es 140 °C, permitiendo la homogeneización durante 90 minutos. Se mantuvo el sistema en agitación durante 240 minutos para conseguir la homogeneización completa. Una vez finalizado este período, se recogió una muestra para determinar la viscosidad y su posterior ajuste.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades finales del adhesivo.

50 **Composición de adhesivo comparativa B1 - SBR convencional basado en la patente GB-2 137 212^a**

En este ejemplo se reproduce una formulación de adhesivo basada en los ejemplos descritos en la patente británica GB-2173212A, en la que se divulga el uso de copolímeros que tienen un contenido de estireno combinado en el intervalo de 20 a 30 % y una viscosidad de Mooney típica en el intervalo de 45 a 55, pero en presencia de un potenciador de la adhesión específico de preferencia para la invención del solicitante.

Se preparó este adhesivo en una mezcladora de tipo Cowles, cerrada, fabricada con acero inoxidable, de 316 l, a temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C), 79 % de tolueno, seguido de agitación del medio. Se continuó la agitación a lo largo de todo el proceso de preparación. Después de añadir el disolvente, se añadió 1 % de una mezcla de antioxidantes (fenólicos y fosfatos). A continuación, se añadió 10 % de SBR, molido previamente en piezas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Después de añadir el copolímero, se enfrió el sistema para asegurar que se mantenía la temperatura a aproximadamente 25 °C.

A continuación, se añadió un 7 % de resina terpeno-fenólica no reactiva, cuyo punto de reblandecimiento es aproximadamente 140 °C y un 3 % de resina de hidrocarburo aromático cuyo punto de reblandecimiento es 140 °C,

permitiendo la homogeneización durante 90 minutos. Se mantuvo el sistema en agitación durante 240 minutos para conseguir una completa homogeneización. Una vez finalizado este período, se recogió una muestra para determinar la viscosidad y para su posterior ajuste.

- 5 A continuación, el autor de la solicitud expone una tabla comparativa de las propiedades finales del adhesivo formulado a partir de copolímeros SBR que son el objeto de la presente invención y formulaciones instruidas en el estado de la técnica.

Tabla 1 – Propiedades comparativas de las composiciones contenidas en los ejemplos

Componentes	Ejemplo A	Ejemplo A1	Ejemplo B	Ejemplo B1	
SBR	10 %	10 %	10 %	10 %	
Antioxidante fenólico	1 %	1 %	1 %	1 %	
Éster de glicerol	10 %	10 %	-	-	
Terpeno fenólico	-	-	7 %	7 %	
Hidrocarburo aromático	-	-	3 %	3 %	
Tolueno	79 %	79 %	79 %	79 %	
Características del SBR					
Estireno combinado (%)	55	23,5	55	23,5	
Viscosidad de Mooney (MML1+4 @100°C)	120	52	120	52	
Propiedades de los adhesivos					
Contenido de sólidos (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	
Viscosidad (Brookfield RV/T)	5.500	1.300	8.400	1.900	
Resistencia al pelado (N/mm)	PVC frente a NYLON	8,5	0,9	13,7	1,4
	PVC frente a PP	2,4	0,3	3,0	0,2
Resistencia a cizalla (N/mm ²)	PVC frente a NYLON	0,3	0,1	0,4	0,1
	PVC frente a PP	0,3	0,1	0,4	0,1
	MDF frente a PVC	0,57	0,01	0,97	0,02

- 10 Un análisis de la tabla 2 revela el efecto sinérgico causado por el alto contenido de estireno combinado y la alta viscosidad de Mooney que favorece las propiedades de cohesión. Asimismo, la presencia del ácido resinoso incorporado en el polímero y la alta temperatura de polimerización, responsable de la presencia de ramificaciones en el copolímero, favorecen las propiedades de adhesión. Todos estos factores sumados proporcionan un
- 15 comportamiento superior de la composición adhesiva que se refleja en los excelentes resultados de las pruebas de resistencia al pelado y resistencia a la cizalla, bastante superiores a los resultados obtenidos con SBR convencional.

- 20 A partir de la comparación de los datos de la Tabla 1, se puede apreciar fácilmente que el equilibrio entre propiedades de adhesión/cohesión tan solo podría haberse conseguido con el diseño de peso molecular específico de la presente invención, que está asociado a estos cuatro parámetros: alto contenido de estireno combinado; alta viscosidad de Mooney, presencia de ácido resinoso incorporado en el copolímero y control de las ramificaciones definidas por la temperatura de polimerización.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar copolímeros de estireno-butadieno (SBR) que comprende simultáneamente la polimerización en emulsión acuosa a altas temperaturas y el uso de un jabón resinoso como tensioactivo, **caracterizado por que** el emulsionante de jabón resinoso permanece incorporado en los copolímeros en su forma ácida, teniendo dichos copolímeros una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) comprendida entre 85 y 150 y un contenido de estireno de entre el 45 y el 75 %, y **caracterizado por** comprender las siguientes etapas:
- 5
- 10 purgado del reactor con nitrógeno gaseoso para eliminar completamente del medio el oxígeno que pudiera inhibir el proceso de iniciación y la propagación de la reacción;
 adición de un emulsionante precalentado a temperaturas en el intervalo de 40 a 60 °C;
 adición de monómeros estireno y de butadieno y el agente de transferencia de cadena;
 adición de una solución de iniciador de radicales libres previamente preparada;
- 15 polimerización a temperaturas en el intervalo de 40 a 65 °C hasta que se forma un látex de copolímero de SBR, cuya viscosidad de Mooney se controla para que esté dentro del intervalo de 85 a 150, y el contenido de sólidos se mantiene en el intervalo del 20 al 40 %;
- 20 detención de la polimerización una vez que se ha convertido entre un 60 y un 80 % de los monómeros, añadiendo un agente de parada corta de la reacción;
 extracción de los monómeros de butadieno y de estireno sin reaccionar;
- 25 coagulación del látex añadiendo coagulantes, tales como soluciones acuosas de sales inorgánicas y ácidos al contenedor de coagulación; y
 lavado y secado de dicho copolímero de SBR que contiene el tensioactivo, el jabón resinoso, incorporado en su forma ácida.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** el hecho de que la viscosidad de Mooney está comprendida entre 100 y 130.
3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por** el hecho de que el contenido de sólidos total está comprendido entre el 22 y el 30 %.
- 30
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por** el hecho de que el contenido de estireno combinado está comprendido entre el 45 y el 65 %.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por** el hecho de que el contenido de estireno combinado está comprendido entre el 50 y el 60 %.
- 35
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por** el hecho de que la polimerización tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 45 y 60 °C, hasta que se forma un látex de copolímero de SBR cuya viscosidad de Mooney se controla en el intervalo de 100 a 130 y el contenido de sólidos total se mantiene en el intervalo del 22 al 30 %.
- 40
7. Copolímeros de estireno-butadieno (SBR) obtenidos a través del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 45
8. Composiciones adhesivas **caracterizadas por** comprender entre el 8 y el 20 % de los copolímeros de estireno-butadieno como se ha definido en la reivindicación 7, entre el 8 y el 24 % de un agente de pegajosidad, entre el 0,5 y el 1,5 % de un agente de protección y entre el 54 y el 84 % de disolventes.
9. Composiciones adhesivas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizadas por** comprender entre el 12 y el 16 % de dichos copolímeros de estireno-butadieno.
- 50
10. El uso de las composiciones de adhesivo de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9 para la unión de sustratos seleccionados entre PVC, cauchos termoplásticos (TR), cuero, cuero reconstituido, madera, espumas, poliestireno expandido, lana de roca, lana de vidrio, sustratos galvanizados y cemento.