

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 346**

51 Int. Cl.:

**C08F 236/04** (2006.01)

**C08F 279/04** (2006.01)

**C08F 6/22** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2003** **E 03000506 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019** **EP 1329464**

54 Título: **Látex de caucho aglomerable**

30 Prioridad:

**18.01.2002 US 52611**

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

**24.02.2020**

73 Titular/es:

**INEOS ABS (JERSEY) LIMITED (100.0%)**  
**Whiteley Chambers Don Street St Helier Jersey**  
**JE4 9WG**  
**Channel Islands, GB**

72 Inventor/es:

**PADWA, ALLEN R.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 744 346 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Látex de caucho aglomerable

**Campo de la invención**

La invención se refiere a la preparación de partículas de caucho fácilmente aglomerables.

**5 Sumario de la invención**

Se da a conocer un método para preparar látex de caucho fácilmente aglomerable. Se conocen la polimerización en emulsión de monómeros adecuados en presencia de un iniciador de persulfato alcalino y la presencia opcional de sal. La invención se basa en el hallazgo de la relación crítica entre la cantidad de persulfato alcalino descompuesto (W) y el tamaño de partícula de las partículas de caucho preaglomeradas (Do). Por consiguiente, los parámetros relevantes se relacionan como

$$K = W * (1 - 1.4S) * D_o$$

en la que S es la cantidad de la sal opcional y K es una constante de 2,3-6,0. Las partículas de caucho preaglomeradas así producidas se aglomeran hasta un tamaño de al menos 1,5 D<sub>o</sub> mediante el mezclado con las mismas de un agente aglomerante.

**15 Antecedentes de la invención**

Se han usado desde hace mucho tiempo estructuras reticulares de caucho en la fabricación de plásticos reforzados con caucho tales como resinas de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). Se sabe bien que las propiedades de los plásticos reforzados, lo más notablemente sus propiedades mecánicas y especialmente la resistencia a impactos, dependen de manera crítica del tamaño de las partículas de caucho. El control del tamaño de partícula en el contexto de la polimerización en emulsión es por tanto de interés.

Los procesos de polimerización hacen uso normalmente de un iniciador, tal como persulfato. El látex resultante se caracteriza por el tamaño de partícula relativamente pequeño que no se aglomera bien.

La técnica incluye divulgaciones relativas a aglomeración química para la producción de partículas de caucho grandes a partir de partículas de caucho pequeñas. Se ha notificado que facilitar la aglomeración se logra mediante la adición de anhídridos orgánicos o ácidos orgánicos solubles en agua. La patente estadounidense 3.558.541 dio a conocer un procedimiento de aglomeración mediante el cual se mezcla un anhídrido de ácido con un látex acuoso de un polímero que contiene un agente emulsionante de sal de ácido orgánico y se permite que la mezcla repose durante un periodo de tiempo suficiente para hidrolizar el anhídrido de ácido y producir la aglomeración de las partículas de polímero. La patente estadounidense 5.468.788 dio a conocer un proceso para aglomerar partículas de caucho pequeñas que implica la adición de un ácido orgánico soluble en agua y anhídrido orgánico soluble en agua al látex antes de la aglomeración. Se dice que las partículas resultantes están esencialmente libres de coágulo.

La patente estadounidense 5.290.867 dio a conocer un procedimiento para producir un copolímero de injerto en emulsión injertando estireno y otro comonomero sobre un látex de caucho en presencia de un sistema redox de hierro. En particular, el látex de caucho con estireno/butadieno se obtiene mezclando el 10% de monómeros totales con persulfato de potasio en una cantidad de 0,12 ppm. Una hora después del inicio de la polimerización, los monómeros restantes se añaden de manera continua durante 5 horas para su polimerización adicional. El látex obtenido tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 50 nm a 1000 nm y un contenido en sólidos del 41%. El látex de caucho se aglomera adicionalmente.

La presente invención se afirma en el hallazgo sorprendente de la dependencia crítica de la capacidad del caucho polimerizado para aglomerarse de la cantidad de iniciador.

**Descripción detallada de la invención**

Se conoce la polimerización de monómeros adecuados para formar látex. Se lleva a cabo en presencia de un iniciador de persulfato alcalino y la presencia opcional de sal. Se encontró que la capacidad del caucho polimerizado para aglomerarse era profundamente dependiente de las condiciones de la síntesis del látex.

El procedimiento de la invención que produce partículas de caucho fácilmente aglomerables que están sustancialmente libres de coágulo comprende la polimerización en emulsión de monómeros adecuados en presencia de un iniciador de persulfato alcalino y la presencia opcional de sal. La invención se basa en el hallazgo de la relación crítica entre la cantidad de persulfato alcalino descompuesto (W) y el tamaño de partícula de las partículas de caucho preaglomeradas (Do). Por consiguiente, los parámetros relevantes se relacionan como

$$K = W * (1 - 1.4S) * D_0$$

en la que S es la cantidad de la sal opcional y K es una constante de 2,3-6,0.

Las partículas de caucho preaglomeradas así producidas se aglomeran hasta un tamaño de al menos 1,5 D<sub>0</sub> mediante el mezclado con las mismas de un agente aglomerante.

5 En la expresión anterior

W indica la cantidad, en partes por cien partes en peso (pphr) de sólidos de látex, de persulfato alcalino descompuesto,

D<sub>0</sub> se refiere al tamaño de partícula promedio en peso, en nanómetros (nm), del caucho preaglomerado (no aglomerado), con la condición de que

10 D<sub>0</sub> es al menos 85 nm, preferiblemente al menos 100 nm,

S es la cantidad de la sal opcional (en % basándose en sólidos de látex) y

K es una constante de 2,3-6,0, preferiblemente 3-4, lo más preferiblemente 3,25-3,50.

15 Las partículas de caucho resultantes que tienen un tamaño de partícula D<sub>0</sub> se aglomeran formando partículas que tienen un tamaño D en el que D/D<sub>0</sub> es de al menos 1,5 mezclando un agente aglomerante, preferiblemente un anhídrido de ácido orgánico, con las mismas.

20 Los monómeros adecuados en el proceso de la presente invención se seleccionan de entre 1,3-dienos y (met)acrilatos. Son adecuados tanto homopolímeros como copolímeros. Los comonómeros adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos de monvinilideno (por ejemplo, estireno; un alquilestireno, tal como o-, m- y p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, p-terc-butilestireno) y alfa-alquilestireno, tal como alfametilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-n-metilestireno; vinilnaftaleno; acrilonitrilo; metacrilonitrilo; (met)acrilatos de alquilo (por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y acrilamidas (por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-butilacrilamida). Preferiblemente, el procedimiento conlleva la polimerización de sistemas de monómeros que contienen del 75 al 100 por ciento en peso de butadieno y/o isopreno y hasta el 25 por ciento en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (por ejemplo, estireno) y nitrilos insaturados (por ejemplo, acrilonitrilo). Los sistemas particularmente ventajosos contienen 1,3-butadieno o una mezcla del 80 al 95 por ciento en peso de butadieno y del 5 al 20 por ciento en peso de acrilonitrilo y/o estireno.

30 El caucho polimerizado puede estar reticulado. La reticulación tal como mediante la inclusión de hasta aproximadamente el 2 por ciento en peso, basándose en el peso del monómero o monómeros formadores de caucho, de un agente de reticulación se logra mediante procedimientos y agentes que se conocen bien en la técnica. Los agentes de reticulación adecuados incluyen divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de dialilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol.

35 Las partículas de caucho pequeñas se preparan mediante polimerización en emulsión. Tal como se conoce bien en la técnica de polimerización en emulsión, el procedimiento conlleva polimerizar monómeros en una mezcla que contiene agua, agente emulsionante, sal opcional, agente de transferencia de cadena opcional y un iniciador en cantidades relativas de manera que el contenido en sólidos del látex resultante sea del 20 al 70% en peso, preferiblemente del 30 al 60% y lo más preferiblemente del 40 al 50%. Tal como se conoce bien, la polimerización también puede llevarse a cabo usando simiente en forma de látex de tamaño de partícula pequeño, normalmente partículas que tienen un diámetro de 1/2 o menos del tamaño de partícula deseado del látex resultante. La constitución de composición de la simiente es independiente de la del caucho polimerizado. Por ejemplo, una polimerización de látex de polibutadieno puede sembrarse mediante látex de simiente de poli(butadieno-coestireno) o polibutadieno.

45 Los agentes emulsionantes adecuados incluyen sales de ácidos carboxílicos orgánicos. Estas incluyen sales de álcali de ácidos grasos (en particular ácido láurico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico, y sus mezclas) y derivados de ácidos de colofonia. Pueden añadirse cantidades menores de tensioactivos aniónicos estables en ácido, tales como sulfatos, sulfonatos, fosfatos de alquilo o alcarilo y mezclas de los mismos, en pequeñas cantidades ya que su presencia afecta al comportamiento de aglomeración del látex. Preferiblemente, se usan tensioactivos aniónicos no estables en ácido. Generalmente, el agente emulsionante se usa en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 15 partes, preferiblemente de 0,1 a 5 partes, por 100 partes de sólidos de látex.

50 Las sales opcionales incluyen sales de álcali tales como haluros, nitratos, sulfatos, fosfatos, pirofosfatos de álcali, preferiblemente sulfato de sodio, cloruro de sodio o cloruro de potasio. La cantidad de la sal es del 0 al 0,6 por ciento en relación con los sólidos de látex.

A menudo es deseable incluir agentes de transferencia de cadena. Estos agentes incluyen mercaptanos, haluros o terpenos. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son alquilmercaptanos a una concentración del 0,01 al 2,0% basándose en los sólidos de látex.

5 La polimerización se inicia mediante persulfatos de álcali aunque pueden usarse adicionalmente otros iniciadores de la polimerización de radicales libres, incluyendo radiación actínica, iniciadores azoicos y peróxidos orgánicos que pueden activarse para formar un sistema redox. Iniciadores preferidos son persulfatos de álcali, tales como persulfatos de sodio o potasio.

10 La cantidad de persulfato descompuesto durante la polimerización (W) se determina como la diferencia entre la cantidad total de persulfato añadido y la cantidad de persulfato residual en el látex al final de la polimerización, por ejemplo, mediante valoración yodométrica, o mediante cálculo.

Las partículas de caucho pequeñas resultantes que tienen un tamaño de partícula  $D_0$  se aglomeran mezclando con las mismas un agente aglomerante. Los agentes aglomerantes adecuados incluyen anhídridos de ácidos orgánicos y una disolución acuosa opcional de un ácido orgánico.

15 Tal como se ha indicado, un látex que tiene un tamaño de partícula promedio en peso,  $D_0$ , de 0,085 a 0,20 micrómetros puede aglomerarse para proporcionar preferiblemente un diámetro de tamaño de partícula promedio en peso, D, de 0,125 a 1,2 micrómetros. Preferiblemente, el látex inicial tiene partículas de caucho pequeñas que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en peso,  $D_0$ , de 0,085 a 0,13 micrómetros que se aglomeran para formar un látex que contiene partículas de caucho grandes que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en peso, D, de 0,30 a 0,60 micrómetros, y preferiblemente al menos 0,4 micrómetros.

20 En el procedimiento de aglomeración preferido, se añade una disolución acuosa de un anhídrido de ácido orgánico al látex de caucho así preparado y se dispersa en el mismo.

25 Los anhídridos de ácidos orgánicos son adecuados como agentes aglomerantes en el presente contexto e incluyen tales anhídridos de ácidos que son solubles en agua hasta un grado suficiente para hidrolizar y proporcionar radicales de ácido para su reacción con el agente emulsionante para reducir la estabilidad del látex y permitir la aglomeración de partículas. Anhídridos de ácidos típicos son anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido propiónico y similares. También puede añadirse ácido orgánico soluble en agua en la etapa de aglomeración. Estos ácidos incluyen ácido acético, ácido maleico, ácido propiónico, ácido acrílico y ácido oxálico. Generalmente, la cantidad de agente aglomerante empleada variará con el electrolito y agente emulsionante presente en el látex, el tamaño deseado de partículas de caucho grandes que van a obtenerse y será al menos una décima parte del equivalente molar del agente emulsionante. Normalmente, la cantidad empleada es al menos una cuarta parte del equivalente molar y preferiblemente la cantidad añadida está en exceso de la cantidad molar del agente emulsionante.

35 El látex se mezcla brevemente con agente aglomerante y luego se permite que repose sin perturbar hasta que la hidrólisis del anhídrido orgánico desactiva el agente emulsionante y provoca la aglomeración de las partículas de caucho. Debe evitarse la agitación con cizalladura sustancial durante esta fase del procedimiento para prevenir la coagulación. La aglomeración puede llevarse a cabo de un modo o bien discontinuo o bien continuo. Tras completarse la aglomeración, el látex puede estabilizarse mediante la adición de una base o un tensioactivo.

40 El tiempo para la aglomeración variará con la temperatura, la cantidad de agente aglomerante y emulsionante, la naturaleza del polímero de caucho, la cantidad de los tamaños inicial y deseado de las partículas. Pueden emplearse periodos de cinco minutos a diez horas; normalmente, pueden emplearse tiempos de aproximadamente cinco minutos a dos horas a temperaturas ambientales.

45 Tras completarse la aglomeración, el látex puede estabilizarse añadiendo un emulsionante estable en ácido o mediante la regeneración del emulsionante de jabón inicial mediante la adición de un compuesto básico para neutralizar el ácido. Los emulsionantes adecuados incluyen agentes aniónicos tales como sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos de cadena larga. Puede añadirse un hidróxido de metal alcalino u otro compuesto básico tal como carbonato para regenerar el jabón de ácido carboxílico; la cantidad añadida será normalmente el equivalente estequiométrico del agente aglomerante aunque pueden emplearse cantidades menores con cierta reducción en la estabilidad del látex.

50 Una emulsión estable adecuada para el procesamiento posterior incluye las partículas dispersadas coloidalmente en el látex que tiene un valor de pH de 8,0 a 13,0, preferiblemente de 9,0 a 11,0.

La invención se ilustra adicionalmente pero no pretende limitarse mediante los siguientes ejemplos en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique otra cosa.

## Ejemplos

### Parte experimental

1. Se cargó un látex de polibutadieno simiente de un tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm en un autoclave que contenía  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (véase la explicación a continuación), 1 mol de KOH por mol de persulfato que va a usarse en la polimerización y agua de dilución para dar como resultado látex que contenía el 42% de sólidos. Se purgó el autoclave con nitrógeno durante el calentamiento hasta 75°C. Se cargaron en primer lugar el 10% del monómero total (o mezcla de monómeros) y el 10% del agente de transferencia de cadena. La adición de 0,02 pphm (parte por cien monómeros) de persulfato de potasio marcó el comienzo del ciclo de polimerización. El persulfato restante se dosificó linealmente a lo largo de 840 minutos. A los 45 minutos, los monómeros restantes y el agente de transferencia de cadena se dosificaron linealmente hasta 465 minutos. Se dosificaron 1,0 pphm de jabón Dresinate 731A (Hercules Inc, ácido de colofonia) desde 90 hasta 780 minutos. A aproximadamente 570 minutos, la presión del lote inicial de aproximadamente 140 psi disminuyó hasta aproximadamente 130 psi. Entonces se elevó la temperatura a lo largo de un periodo de 45 minutos hasta 85°C. Se enfrió el lote a aproximadamente 950 minutos simultáneamente con la disminución de la presión hasta 50 psi. Los valores de  $D_0$  resultantes se muestran en la tabla como ejemplos 4-8.
2. Se usó el procedimiento descrito anteriormente excepto porque se aumentó la cantidad de látex simiente, siguiendo las reglas de cálculo de látex sembrado habituales; la cantidad de jabón Dresinate 731A era de 1,5 pphm. Se añadió todo el persulfato de potasio al inicio del ciclo de polimerización. Se dosificaron los monómeros desde 45 hasta 240 minutos y se dosificó el jabón desde 90 hasta 330 minutos. Se enfrió el lote a los 360 minutos.
- Para el experimento n.º 3, se inició la polimerización a 60°C. Se ajustaron las velocidades de alimentación de monómero y jabón para completar la polimerización en 30 horas. Tras la rotura de la presión, se calentó el lote hasta 65°C hasta que se logró una presión de 50 psi. Los valores de  $D_0$  se notifican en los ejemplos 1-3.
- La aglomeración de las estructuras reticulares resultantes se llevó a cabo tal como sigue: A 100 gramos de látex en agitación rápida, se le añadió rápidamente una disolución recién de 0,4 ml de anhídrido acético disuelto en 10 ml de agua. Se continuó agitando durante 30 segundos y luego se detuvo y se permitió que el sistema reposara sin perturbar durante 30 minutos. Entonces, se añadieron lentamente 10 ml de una disolución acuosa al 10% de tensioactivo disulfonato de dodecildifeniléter de sodio (Calfax®), seguido por agitación suave.
- La tabla a continuación resume los resultados de varios experimentos que demuestran la invención. Esencialmente, estos experimentos muestran el efecto de la cantidad de iniciador de persulfato de potasio (en el presente documento KPS) sobre el comportamiento de aglomeración del látex.
- Todos los experimentos, excepto el ejemplo 3 que no contenía sal, contenían 0,5 pphm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El ejemplo 4 es un ejemplo comparativo. Se midió el tamaño de partícula en un espectrómetro de correlación fotónica BI-90 fabricado por Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, Nueva York.

Tabla 1

| Ejemplo                 | Tipo de caucho <sup>(1)</sup> | $D_0$<br>(nm) | KPS cargado<br>(pphm) | D<br>(nm) | D/ $D_0$    | K           |
|-------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------|-----------|-------------|-------------|
| 1                       | BD/Sty                        | 129           | 0,15                  | 296       | 2,3         | 5,8         |
| 2(comp.) <sup>(3)</sup> | BD/Sty                        | 132           | 0,05                  | 1654      | <b>12,7</b> | <b>2,0</b>  |
| 3(2)                    | BD                            | 130           | 0,12                  | 450       | 3,5         | 2,7         |
| 4(comp.)                | BD/Sty                        | 193           | 0,3                   | 180       | <b>0,9</b>  | <b>17,4</b> |
| 5                       | BD/Sty                        | 191           | 0,1                   | 300       | 1,6         | 5,7         |
| 6                       | BD/Sty                        | 190           | 0,07                  | 580       | 3,1         | 4,0         |
| 7                       | BD/Sty                        | 182           | 0,06                  | 620       | 3,4         | 3,3         |
| 8                       | BD                            | 208           | 0,07                  | 700       | 3,4         | 4,4         |

<sup>(1)</sup> BD indicaba butadieno, Sty indica estireno. BD/Sty indica el 90% en peso de butadieno/el 10% en peso de estireno; en todos los casos los monómeros contenían el 0,6% en peso de agente de transferencia de cadena de t-dodecilmercaptano.

<sup>(2)</sup> En la preparación del ejemplo 3, se cargó KPS en una cantidad de 0,12 pphm pero se descompusieron 0,021 pphm. En los ejemplos restantes, se descompuso todo el KPS.

<sup>(3)</sup> Excepto para el ejemplo 2, las estructuras reticulares aglomeradas de los ejemplos anteriores no incluían prácticamente coágulo, es decir, menos del 0,2%, en relación con el peso de los sólidos de látex. El látex del ejemplo 2 contenía coágulo en una cantidad mayor del 5%.

- Aunque la invención se ha descrito en detalle en lo anterior para el fin de ilustración, ha de entenderse que tal detalle es únicamente para ese fin y que los expertos en la técnica pueden hacer variaciones en la misma sin apartarse del alcance de la invención excepto cuando pueda estar limitado por las reivindicaciones.

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un aglomerado de látex de caucho que tiene un tamaño de partícula de aglomerado, D, medido en nanómetros, que comprende
  - (i) polimerizar un sistema de material que contiene una emulsión de al menos un monómero para preparar un látex de caucho en presencia de un iniciador de persulfato alcalino y la presencia opcional de sal, para obtener látex que tiene un tamaño de partícula preaglomerada, en nanómetros,  $D_0$ ,
  - (ii) mezclar el látex obtenido en (i) con un agente aglomerante, caracterizado porque la cantidad, en pphr, de persulfato alcalino descompuesto, W, se relaciona con  $D_0$  como  $K=W*(1-1,4S)*D_0$  en donde S es la cantidad, en porcentaje relativo al peso de sólidos en el látex de caucho, de la sal opcional y K es una constante de 2,3-6,0, con la condición de que  $D_0$  es al menos 85 nm y  $D/D_0$  es al menos 1,5.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que K es 3-4.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que K es 3,25-3,50.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que  $D_0$  es al menos 100 nm.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dienos y (met)acrilatos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que los monómeros incluyen además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en estireno, alquilestireno, vinilnaftaleno; (met)acrilonitrilo y acrilamida.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los sistemas de material contienen del 75 al 100 por ciento en peso de butadieno y/o isopreno y hasta el 25 por ciento en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos de monovinilideno y nitrilos insaturados.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sistema de material contiene 1,3-butadieno.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sistema de material es una mezcla del 80 al 95 por ciento en peso de butadieno y del 5 al 20 por ciento en peso de acrilonitrilo y/o estireno.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente aglomerante es un anhídrido de ácido orgánico.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el agente contiene además una disolución acuosa de un ácido orgánico.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la emulsión contiene además un agente de reticulación.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente de reticulación es un miembro seleccionado del grupo que consiste en divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes polihidroxilados.