

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO 438.735	⑩ A I
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

## PATENTE DE INVENCION

⑩ PRIORIDADES: ⑪ NUMERO	⑫ FECHA	⑬ PAIS
P 24 29 817.7	21 de junio de 1974	ALEMANIA

⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------	---------------------------------------	-------------------------------------

⑰ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LATICES DE CAUCHO SINTETICO CON PUNTOS DE COAGULACION VARIABLES

⑱ SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

⑲ INVENTOR (ES)

⑳ TITULAR (ES)

㉑ REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

El procedimiento de coagulación bajo calor se basa en ajustar el latex de caucho natural, latex de caucho sintético o dispersiones de poliacrilato mediante adición de agentes sensibilizadores del calor, así como polivinilmetiléteres, polietertioéteres u organopolisiloxanos en forma termosensitiva de manera que la mezcla del latex, al calentarse a una temperatura determinada, el punto de coagulación, coagula repentinamente, mientras que a temperatura ambiente se mantiene estable durante un largo periodo y sin variar su viscosidad. Este procedimiento se puede emplear muy adecuadamente para la obtención de goma espumada, artículos moldeados por inmersión y para la solidificación igualada de vellones de fibras.

En la impregnación de vellones se presenta normalmente una migración del aglutinante durante el secado cuando las superficies del vellón impregnado se calientan alternativa o simultáneamente. Estos fenómenos de migración conducen a un empobrecimiento muy grande en aglutinante en el núcleo del vellón con lo que, por una parte, se empeora la unión de las fibras en el núcleo mientras, por otra parte, el enriquecimiento del aglutinante en las zonas exteriores conduce a un fuerte endurecimiento del tacto. Esto es especialmente indeseable en los vellones altamente compactados que, después de secar, se han de partir y emplear para la fabricación de material base para cuerto sintético, ya que las piezas partidas presentan distinto comportamiento tecnológico. Estas desventajas se evitan al emplear aglutinantes termosensibles.

Pero también un tacto destacadamente textil, tal y como se desea, por ejemplo, para vellones de inserto, sólo se puede lograr con ayuda de dispersiones termosensibles.

Otra ventaja consiste en la posibilidad de conducir los vellones unidos después de la coagulación del aglutinante a través de cilindros exprimidores y liberarlos de la mayor parte del suero, con lo que se aumenta la capacidad de secado sobre las instalaciones correspondientes y se ahorran gastos



de energía. En el caso de recubrimientos para pisos de filtros agujereados de fibras sin teñir se puede aplicar, además, después de la coagulación, una flota de colorante sin que por ello sea extraído el aglutinante, y a continuación vaporizar sin secado intermedio (procedimiento continuo). De esta manera, se alcanza un brillo especialmente alto del teñido.

La utilidad de una dispersión de material sintético para el proceso de coagulante depende, sin embargo, del punto de coagulación de la mezcla termosensible y de su constancia aproximada durante varios días. También las propiedades del gel húmedo y gel seco deben corresponder exactamente a las necesidades de aplicación técnica.

El punto de coagulación varía en particular para los distintos campos de aplicación. Así, el punto de coagulación para vellones altamente compactados, que después de la aplicación del aglutinante termosensible se han de partir, deberá encontrarse especialmente bajo para eliminar ampliamente una migración durante el calentamiento a la temperatura de coagulación. Por otra parte, frecuentemente se desea un punto de coagulación algo más alto para provocar una migración dirigida durante el período de calentamiento y, de esta manera, ahorrar aglutinante.

Es sabido que el punto de coagulación de latex de caucho sintético se puede graduar arbitrariamente después de la termosensibilización dentro de un amplio margen de temperatura. Según la publicación alemana DAS 1,243,394 se puede fijar previamente el punto de coagulación si el latex se prepara por polimerización de los monómeros en presencia de una combinación de emulsionante de un 2 a 8 % en peso (referido al monómero) de un sulfonato o sulfato alcalino hidrosoluble con



12 a 18 átomos de carbono y como mínimo un 0,5 % en peso (re-  
ferido a los monómeros) de un emulsionante no ionógeno con un  
punto de enturbiamiento superior a 75°C y/o un emulsionante  
no ionógeno con un punto de enturbiamiento inferior a 75°C.

5 El emulsionante no ionógeno con punto de enturbiamiento alto ba-  
ja el punto de coagulación mientras el emulsionante no ionóge-  
no con punto de enturbiamiento bajo sube el punto de coagula-  
ción. Por la publicación alemana DAS 1,243,394 se conoce, ade-  
más, que el punto de coagulación del latex de caucho sintético  
10 termosensibilizable de butadieno, estireno, acrilonitrilo y  
ácido metacrílico baja según aumenta la proporción en acrilonitrilo.

En la unión de vellones con latex de caucho sintéti-  
co termosensibilizado se conducen los vellones impregnados, en  
15 la mayoría de los casos, a través de cilindros exprimidores,  
el caucho se coagula y a continuación se lava hasta estar li-  
bre de emulsionante, pasando así el suero a las aguas residua-  
les. Por esta razón, en la fabricación de un latex de caucho  
sintético ajustable en forma termosensible y en la fabrica-  
20 ción de la mezcla termosensible solamente se podían emplear  
emulsionantes de fácil disociación biológica.

El cometido de la invención es señalar un método  
que permita reducir el punto de coagulación de los latex de  
caucho termosensibilizables en presencia de emulsionantes bio-  
25 lógicamente no disociables y mantener constante el punto de  
coagulación graduado durante un largo período de tiempo.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un pro-  
cedimiento para reducir el punto de coagulación de un latex  
de caucho libre de emulsionantes no ionógenos, conteniendo en  
30 forma polimerizada



- 1) 20 - 60 partes en peso de estireno
- 2) 40 - 80 partes en peso de butadieno
- 3) 1 - 6 partes en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico
- 5 4) 0 - 15 partes en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo
- 5) 0 - 5 partes en peso de acrilamida y/o metacrilamida
- 6) 0 - 5 partes en peso de N-hidroximetil- y/o N-alcoximetil-acrilamida y/o -metacrilamida,
- 10 debiendo la suma de los componentes 5 y 6 ser como mínimo de una parte en peso, caracterizado porque en la preparación del latex se emplean sólo emulsionantes anionógenos de fácil disociación biológica y la cantidad de los componentes 4, 5 y 6
- 15 se dimensiona de manera que después de la adición de un agente termosensibilizador al latex se mantenga durante un largo período de tiempo un punto de coagulación constante de 35-60° C.

La invención se basa, por lo tanto, en el conocimiento de que el punto de coagulación del latex se puede reducir por debajo de aquel latex de copolímeros de butadieno, estireno y ácido (met)acrílico, sólo mediante la cantidad de los monómeros hidrófilos (met)acrilonitrilo; acrilamida o bien metacrilamida; hidroxil- o bien alcoxi-metil(met)acrilamida copolimerizados y que esto se puede lograr en forma específica y reproducible. El punto de coagulación, una vez ajustado, se mantiene estable durante un largo período de tiempo.

Contra mayor sea la proporción de los monómeros hidrófilos más bajo será el punto de coagulación. Aquí tiene el (met)acrilonitrilo un efecto considerablemente más reducido que la (met)acrilamida o bien sus derivados mencionados.

30 Para la polimerización se necesitan emplear sólo



emulsionantes anionógenos y, por razones de protección ambiental, se seleccionarán los biológicamente degradables, preferentemente sulfonatos o sulfatos.

5 El empleo simultáneo de amidas copolimerizables o bien de sus productos de N-sustitución es de importancia decisiva para la termosensibilización del latex de caucho sintético debido a que estos comónómeros no sólo son responsables de la altura del punto de coagulación sino, ante todo, de su constancia durante un largo período de tiempo, mientras los  
10 nitrilos copolimerizables determinan adicionalmente la altura del punto de coagulación. Cantidades crecientes de nitrilo y amida, o bien de sus productos de N-sustitución, producen aquí un desplazamiento del punto de coagulación hacia temperaturas más bajas, presentando el nitrilo un efecto más débil  
15 que las amidas o bien sus N-derivados.

Este simple principio de la graduación del punto de coagulación es totalmente independiente del procedimiento de fabricación del latex de caucho sintético y ofrece ventajas especiales, particularmente en la preparación del latex de  
20 caucho sintético autoreticulable. Se ha descubierto que las N-metilolamidas copolimerizables, bien en forma libre y/o en forma enmascarada, son muy similares en su comportamiento a las amidas copolimerizables en latex termosensibilizable.

Según el principio aquí señalado es, por lo tanto, posible variar, mediante modificación de la cantidad de grupos  
25 autoreticulables (N-metilol- y/o N-metilol(met)-acrilamida eterada), el alargamiento a la rotura del polímero según su campo de aplicación y, a través de la cantidad empleada simultáneamente en grupos nitrilo en el polímero, mantener constante el punto de coagulación o, asimismo, variarle estando ga-  
30



rantizada la constancia del punto de coagulación durante un largo período de tiempo.

5 El latex de caucho sintético empleado según la presente invención se puede obtener por polimerización de los monómeros en solución acuosa en presencia de, como mínimo, un sulfato alcalino y/o amónico y/o un sulfonato alcalino y/o amónico con 10 - 18 átomos de carbono.

10 La ventaja del modo de trabajo de la presente invención consiste, por lo tanto, en que con la misma receta de polimerización y la misma receta de mezcla, se puede ajustar el punto de coagulación simplemente a través de la proporción entre nitrilo/amida, en forma especialmente sencilla y arbitraria.

15 Como iniciadores se emplean, especialmente, compuestos peroxo orgánicos, tales como hidroperóxidos acílicos, peróxidos diacílicos, hidroperóxidos alquílicos, peróxidos dialquílicos y ésteres tales como terc.-butilperbenzoato, solo o en combinación con agentes de reducción adecuados. Por lo general, se encuentra la cantidad de iniciador empleada en  
20 los límites de 0,01 - 5 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros. La iniciación con compuestos peroxo inorgánicos conduce, evidentemente debido a la estabilización de los finales de cadena de polímeros, por grupos sulfato hidrófilos, por lo general, a un comportamiento de coagulación empeorado.  
25

30 En la mayoría de los casos se recomienda polimerizar en presencia de promotores. Para ello son adecuadas, por ejemplo, pequeñas cantidades de aquellas sales metálicas inorgánicas, cuyos cationes se pueden presentar en más de un estado de valencia. Ejemplos son sales de cobre, manganeso, hierro,



cobalto y níquel.

El empleo simultáneo de formadores de complejo tales como cianuros, fluoruros, hexametáfosfatos, difosfatos y, especialmente, ácido etilendiamintetraacético, conduce frecuentemente a un aumento considerable de los efectos que se pueden lograr con los promotores.

Asimismo, se pueden emplear agentes transmisores de cadena, tales como, por ejemplo, tetraclorometano, triclorobromometano, tetracloroetano, cloruro metálico, alcoholes inferiores y superiores, alquilmercaptanos y diisopropilxantogenatos.

Por lo general, se procede, en la preparación del latex de caucho sintético termosensibilizable, emulsionando la cantidad total de los monómeros en una solución acuosa de emulsionante e iniciando la polimerización mediante adición de un iniciador y, en caso dado, de un agente de reducción adecuado. Durante la polimerización se puede agregar la solución acuosa de emulsionante en forma continua o por tandas. La temperatura de polimerización asciende, por lo general, a 5 - 60°C.

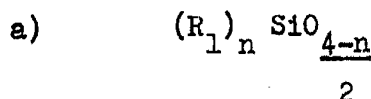
De esta manera se pueden preparar dispersiones, cuyo contenido en sólidos se encuentra entre un 1 y un 70 % en peso. Generalmente se emplean, sin embargo, dispersiones de caucho sintético con contenidos en sólidos entre un 30 y 65 % en peso.

Para la termosensibilización se emplean, preferentemente, organopolisiloxanos, tal y como se describen en la publicación alemana DOS 1,494,037.

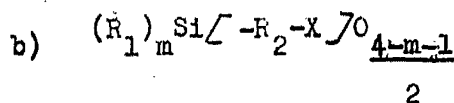
Estos polisiloxanos se componen de dos unidades de



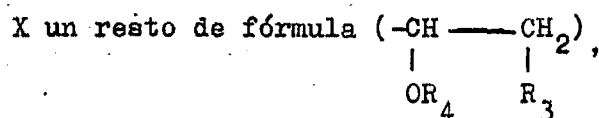
fórmula



y 1 - 20 unidades de fórmula



5 Aquí significa:



10 R<sub>1</sub> significa H, grupos alquilo o arilo, R<sub>2</sub> significa un resto alquileno, en caso dado conteniendo O, R<sub>3</sub> significa un resto poliéter, R<sub>4</sub> significa R<sub>1</sub> o un resto acilo, m representa 1 ó 2 y n representa 1, 2 ó 3.

Por lo general, se emplean 0,1 a 10 % en peso (referido a los sólidos) de estos organopolisiloxanos.

15 El latex de caucho sintético empleado en los ejemplos se prepara como sigue:

20 En un autoclave de 40 l de capacidad con agitador de brazos cruzados se introduce una solución de 2,0 partes en peso de un sulfonato sódico de una mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadena larga de 10 - 18 átomos de carbono, 0,1 partes en peso de difosfato tetrasódico y 0,05 partes en peso de etilendiamintetraacetato tetrasódico (trilon B) en 120 partes en peso de agua. A continuación, se agregan 0,05 partes de una solución acuosa al 10 % de sulfahéptahidrato de hierro



(II) y se disuelve la cantidad total del ácido metacrílico y de la (met)acrilamida o bien de sus derivados N-hidroximetílicos y/o N-alcoximetílicos. Con solución acuosa al 10 % de amoníaco se ajusta a un pH de 3,5, se agregan estireno, 0,3 partes en peso de terc.dodecilmercaptano y, en caso dado, el (met)acrilonitrilo, se evacúa y, después de compensar la presión con nitrógeno se introduce el butadieno a presión. Después de calentar la emulsión agitada a 35°C se inicia la polimerización mediante introducción de 0,05 partes en peso de hidroperóxido terc.butílico en 1 parte en peso de estireno y 0,025 partes en peso de dihidrato de formaldehído sulfoxilato sódico (Rongalit C) en 5 partes en peso de agua. Con una concentración en sólidos de 15 g y 30 g se agregan, en cada caso, 1,25 partes en peso (en las dispersiones no autoreticular<sup>tes</sup>) o bien 1,5 partes en peso (en las dispersiones autoreticular<sup>tes</sup>) de parafinsulfonato sódico (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>) y 0,0125 partes en peso de Rongalit C en 10 partes en peso de agua y la temperatura de polimerización se aumenta lentamente a 50°C. Después de alcanzar la concentración final de 41 g se agrega una emulsión de un agente protector contra el envejecimiento fenólico y el latex se desgasifica a 40°C. A continuación, se ajusta a un pH de 6-7 con solución acuosa al 10 % de amoníaco.

El latex no autoreactivo se termosensibiliza según la siguiente prescripción (I):

100 partes en peso de sustancia seca de caucho sintético

100 partes en peso de agua

10 partes en peso de solución acuosa al 20 % de parafinsulfonato sódico (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)

10 partes en peso de solución acuosa al 15 % de alcohol cetí



lico 20 veces oxetilado

2 partes en peso de organopolisiloxano

40 partes en peso de solución acuosa al 10 % de cloruro amónico

5 40 partes en peso de pasta de vulcanización.

El latex de caucho sintético autoreticulable se sensibiliza según la siguiente prescripción (II):

100 partes en peso de sustancia seca de caucho sintético

50 partes en peso de agua

10 10 partes en peso de solución acuosa al 20 % de parafin-sulfonato sódico (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)

2 partes en peso de organopolisiloxano.

#### Ejemplo 1

15 Un copolímero de 60 partes en peso de butadieno, 30 partes en peso de estireno, 3 partes en peso de ácido metacrílico y 1 parte en peso de metacrilamida, termosensibilizado según las instrucciones I, presenta un punto de coagulación de 53<sup>o</sup>C que se mantiene constante durante 7 días.

#### Ejemplo 2

20 Un copolímero de 60 partes en peso de butadieno, 28 partes en peso de estireno, 8 partes en peso de acrilonitrilo, 3 partes en peso de ácido metacrílico y 1 parte en peso de metacrilamida, termosensibilizado según la prescripción I, presenta un punto de coagulación de 39<sup>o</sup>C que se mantiene  
25 aproximadamente constante durante 7 días.

#### Ejemplo 3

Como en el ejemplo 2, pero con la diferencia de que



1 parte en peso de metacrilamida se sustituye por la cantidad correspondiente de butadieno. Esta dispersión de copolímero presenta un punto de coagulación de 38°C, que, en el transcurso de una semana, sube a 44°C. Aglutinantes compuestos en forma similar sin los grupos carbonamida, coagulan ya durante la preparación de la mezcla. Mediante reducción de la cantidad de cloruro amónico sube el punto de coagulación a más de 70°C.

El ejemplo 3 demuestra, por lo tanto, la necesidad de la presencia de grupos amida en el polímero para lograr la sensibilizabilidad de las dispersiones y la constancia del punto de coagulación. Con sólo 1 parte en peso de metacrilamida la mezcla ya está suficientemente sensible y tienen, también sin grupos nitrilo, un punto de coagulación constante durante un período de 7 días, mientras una comparación de las dispersiones mencionadas como ejemplo 1 y 2 presentan la posibilidad del desplazamiento del punto de coagulación mediante la incorporación de grupos nitrilo obteniéndose sensibilidad en la mezcla y constancia del punto de coagulación.

#### Ejemplo 4

Un copolímero de 60 partes en peso de butadieno, 26 partes en peso de estireno, 10 partes en peso de acrilonitrilo, 3 partes en peso de ácido metacrílico y 1 parte en peso de N-hidroximetil-acrilamida, termosensibilizado según la prescripción II, se puede coagular a 41°C. También este punto de coagulación se mantiene aproximadamente constante durante 7 días. Alargamiento a la rotura: 950 - 1050 % (DIN 53 455).

#### Ejemplo 5

En la dispersión mencionada en el ejemplo 4 se sustituye 1 parte en peso de N-hidroximetil-acrilamida por 1 par



te en peso de N-metoximetil-metacrilamida. También aquí se mantiene el punto de coagulación de 43°C aproximadamente constante durante 7 días. Alargamiento a la rotura: 800 - 900 %, (DIN 53 455).

5                    Los ejemplos 4 y 5 demuestran, por lo tanto, que según el principio de la presente invención los grupos amida también pueden estar hidroximetilados o alcoximetilados estando asimismo dada una excelente termosensibilizabilidad de las dispersiones correspondientes. Como los puntos de coagulación se encuentran en la misma zona de temperaturas, se comportan  
10                    aproximadamente igual las (met)acrilamidas o bien sus derivados N-hidroximetílicos y N-alcoximetílicos.

                    El ejemplo 6 demuestra, finalmente, que con el contenido en N-metoximetil-metacrilamida se puede reducir considerablemente más el punto de coagulación que con la cantidad  
15                    de acrilonitrilo.

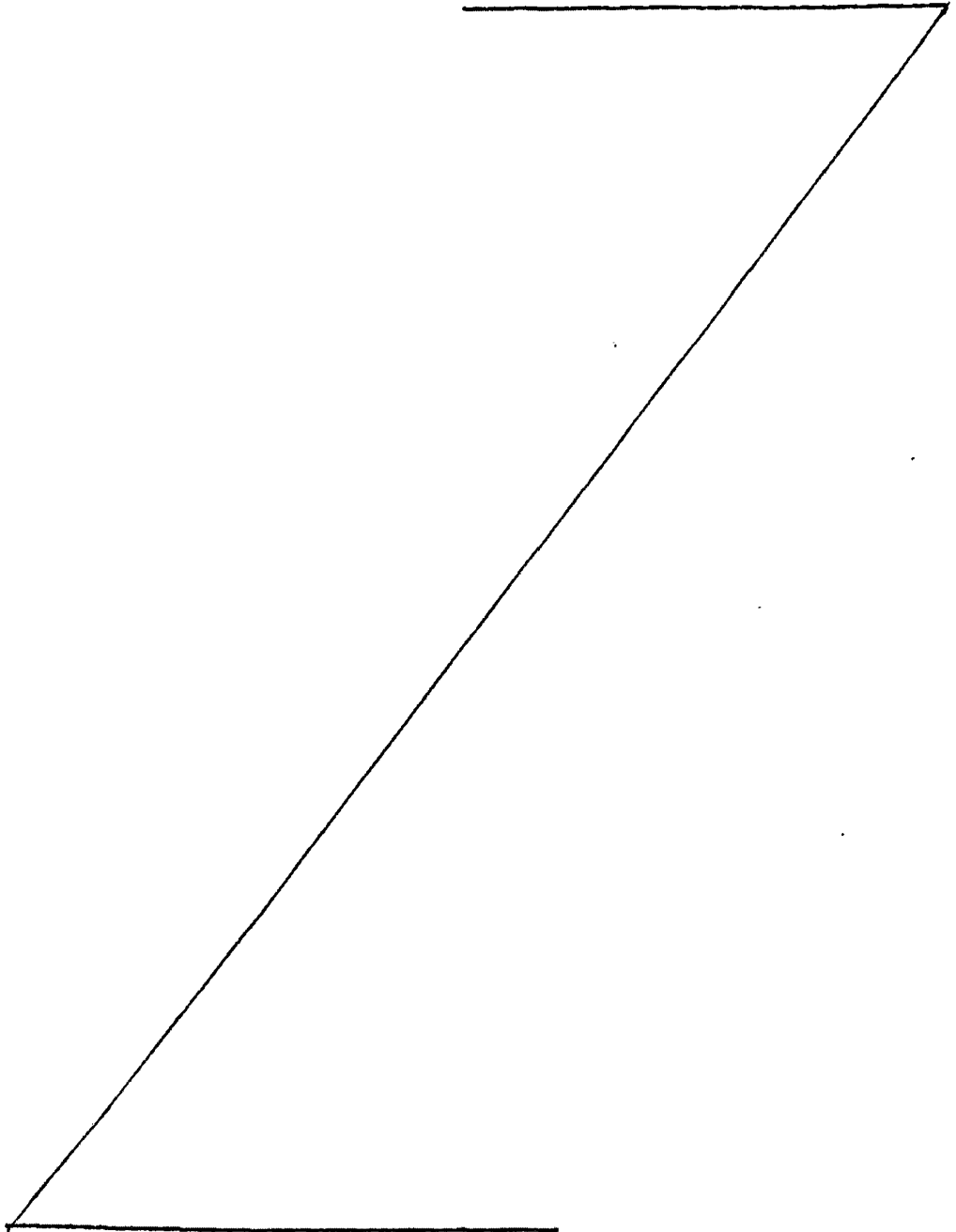
Ejemplo 6

                    Un copolímero de 60 partes en peso de butadieno, 31 partes en peso de estireno, 3 partes en peso de acrilonitrilo, 3 partes en peso de ácido metacrílico y 3 partes en  
20                    peso de N-metoximetil-metacrilamida, termosensibilizado según la prescripción II, se puede coagular a 46°C. También este punto de coagulación se mantiene prácticamente constante durante 7 días. Alargamiento a la rotura: 300 - 400 % (DIN  
25                    53 455).

                    Una comparación de los ejemplos 4, 5 y 6 indica que el alargamiento a la rotura con punto de coagulación aproximadamente igual, se puede graduar mediante la cantidad en N-hidroximetil- o bien N-alcoximetil-carboxilamidas  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoolefínicamente insaturadas y la proporción de nitrilo en forma  
30

arbitraria.

5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar látices de caucho sintético con puntos de coagulación variables, caracterizado porque comprende polimerizar, en ausencia de emulsionantes no ionógenos, 1) 20 - 60 partes en peso de estireno; 2) 40 - 80 partes en peso de butadieno; 3) 1 - 6 partes en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico; 4) 0 - 15 partes en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo; 5) 0 - 5 partes en peso de acrilamida y/o metacrilamida; y 6) 0 - 5 partes en peso de N-hidroximetil- y/o N-alcoximetilacrilamida y/o metacrilamida; siendo la suma de los monómeros 5 y 6, como mínimo, de una parte en peso, efectuándose la polimerización en fase acuosa y en presencia de emulsionantes anionógenos biológicamente fácilmente degradables a temperaturas de 5 a 60°C y dimensionándose la cantidad de los monómeros 4, 5 y 6 de manera que, después de la adición de un agente termosensibilizador al latex, se mantenga un punto de coagulación de 35-60°C constante durante un largo período de tiempo.

2ª.- Procedimiento para preparar látices de caucho sintético con puntos de coagulación variables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 13 ABR 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
J. M. GOMEZ ACERO Y POMBO  
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

