



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 200**

51 Int. Cl.:  
**C08F 2/42** (2006.01)  
**C08F 2/22** (2006.01)  
**C08F 236/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00307753 .4**  
96 Fecha de presentación : **08.09.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1083185**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2001**

54 Título: **Composiciones para interrumpir polimerizaciones por radicales libres en emulsión.**

30 Prioridad: **09.09.1999 US 153150 P**  
**03.08.2000 US 631756**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.08.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.08.2009**

73 Titular/es: **ARKEMA France**  
**420 rue d'Estienne d'Orves**  
**92705 Colombes, FR**

72 Inventor/es: **Lou, Jianfeng;**  
**Buszta, Thomas S. y**  
**Gernon, Michael D.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 325 200 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

Composiciones para interrumpir polimerizaciones por radicales libres en emulsión.

5 La presente invención es una composición para interrumpir polimerizaciones por radicales libres en emulsión y un método de uso de tales composiciones.

Se conocen métodos para reducir el nivel de nitrosaminas en látices de caucho y también en productos de caucho curados. Para los látices de caucho, los esfuerzos se han centrado en el uso de agentes de interrupción de alquilhidroxilaminas alternativos que no contienen ni generan precursores de nitrosaminas (por ejemplo, alquilaminas secundarias o terciarias). Dichos agentes de interrupción incluyen N-isopropilhidroxilamina (NiPHA) o sales de la misma, opcionalmente en mezcla con compuestos de polisulfuro. El uso de agentes de interrupción a base de NiPHA reduce en gran medida el nivel de nitrosaminas en látices de caucho, pero presenta nuevos problemas, habitualmente una ausencia de protección frente a nódulos en fase vapor (concretamente polímero indeseado). Con respecto a las composiciones de caucho curado, se han propuesto aceleradores de la vulcanización alternativos que dan lugar a una menor formación de nitrosaminas y se han incorporado varios inhibidores de nitrosaminas en la formulación de vulcanizadores de caucho. Estas invenciones anteriores incluyen las siguientes:

20 **Chasar, D.W.**; Patente US # 5.070.130 1991 (The B. F. Goodrich Company) describe el uso de óxido o hidróxido de metal alcalinotérreo para reducir el nivel de nitrosaminas en composiciones de caucho curado.

25 **Bao, T.B.; Loepky, R.N.**; *Chem. Res. Toxicol.* 4.382-9, 1991 describen el uso de polímeros que contienen grupos funcionales reactivos en la nitrosación para bloquear la nitrosación de morfolina por ácido nitroso. Ejemplos de dichos polímeros incluyen polietilenimina y sus derivados.

**Eisenbrand, G.**; Patente DE # 3.939.474, 1991 (Fed. Rep. Ger.) describe el uso de polietilenimina para inhibir la formación de nitrosaminas tal como N-nitrosodietanolamina en fluidos hidráulicos y formulaciones cosméticas/lubricantes.

30 **Schmieder, H.; Naundorf, D.; Huehn, G.; Bertram, M.**; Patente DD # 295.646 1992 (Buna A.-G., Germany) describen un método de preparación de caucho sintético con un nivel muy reducido de nitrosaminas carcinógenas. Dichos látices de caucho fueron preparados mediante polimerización en emulsión de butadieno y opcionalmente acrilonitrilo o estireno en presencia de un compuesto sulfonílico reductor.

35 **Thoermer, J.; Scholl, T.**; Patente EP # 0.482.470 1992 (Bayer A.-G., Germany) describe un método para inhibir la formación de nitrosaminas durante la vulcanización de caucho. El método implica el uso de semi-ésteres de ácido maleico o fumárico o sus sales como inhibidores de nitrosaminas.

40 **De Vries, S.M.; Willemsen, J.A.M.**; Patente US # 5.177.164 1993 (Shell Oil Company) describen un procedimiento para interrumpir polimerizaciones por radicales libres empleando polisulfuros de metales alcalinos. Dichos agentes de interrupción no conducen a la generación de nitrosaminas carcinógenas en el producto polimérico.

45 **Lattime, R.R.**; Patente US # 5.384.372 1995 (The Goodyear Tire & Rubber Company) describe un método para interrumpir polimerizaciones por radicales libres en emulsión que no conduce a la generación de nitrosaminas volátiles. El agente de interrupción fue isopropilhidroxilamina o sales de la misma. En esta patente se reivindica de manera específica dichos agentes de interrupción en el procedimiento en emulsión para la preparación de látices de caucho sintéticos en donde se suprimió la formación de nitrosaminas en los látices de caucho.

50 **Maestri, P.; Presti, A.L.**; Patente US # 5.504.168 1996 (*Enichem Elastomeri S.r.l.*) describen un método para interrumpir polimerizaciones en emulsión de dienos conjugados y opcionalmente compuestos vinílicos aromáticos. El método descrito utiliza un material compuesto de isopropilhidroxilamina (o sales de la misma) y polisulfuro sódico como agente de interrupción en donde dichos materiales compuestos no dan lugar a nitrosaminas en el producto polimérico.

55 **Stein, G.; von Arndt, E.-M.**; Patente EP # 0.727.458 1996 (Firma Carl Freudenberg, Germany) describen el uso de mono- o poliisocianato para suprimir la generación de nitrosaminas durante el procesado de caucho. Dichos compuestos de isocianato inhiben la formación de aminas y de este modo de nitrosaminas.

60 **Gibbs, H.W.; Butcher, D.M. E.; Tate, P.E.R.; Sexton, G.P.**; Patente WO # 9.732. 927 1997 (Rhone-Poulenc Chemicals Ltd., UK) describen un procedimiento para inhibir la formación de nitrosaminas durante la vulcanización de caucho empleando un carboxilato o fenilato de metal alcalinotérreo. Dichos compuestos se incorporan en la formulación de vulcanización de caucho para suprimir la formación de nitrosaminas.

65 Además, en el estado de la técnica, para la mayoría de los procedimientos en emulsión, especialmente aquellos de látices de caucho de estireno-butadieno (SBR), se ha utilizado ampliamente DEHA (frecuentemente con un agente de interrupción secundario tal como SDDC) debido a su comportamiento único como agente de interrupción. Un problema principal asociado con el uso de DEHA es la posible generación de nitrosaminas, ya que DEHA puede contener (como impureza) o generar aminas secundarias/terciarias que son precursores de nitrosaminas. Con el fin de solucionar

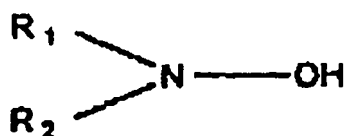
este problema, se ha propuesto el uso de sustitutos, tal como NiPHA que no produce nitrosaminas en los látices de caucho. Sin embargo, dichos sustitutos no impiden la formación de nódulos en fase vapor y, como resultado, el compuesto DEHA suele suplementarse para mejorar la protección frente a nódulos en fase vapor. La presente tecnología de interrupción es nueva ya que los inhibidores de nitrosaminas se formulan como agentes de interrupción, de manera que podrían utilizarse las alquilhidroxilaminas convencionales, tal como DEHA, para interrumpir polimerizaciones en emulsión sin generar nitrosaminas.

Dado que la DEHA y similares parecen ser el agente de interrupción más ampliamente utilizado en la industria moderna del caucho, la generación de nitrosaminas podría ser un problema serio en el caso de las composiciones de agentes de interrupción anteriores. La presente invención representa un avance en la tecnología de la interrupción ya que la presencia de inhibidores de nitrosaminas permite explotar muchas características únicas de la DEHA y de otros agentes de interrupción sin conducir a nitrosaminas en los látices de caucho.

De este modo, la presente invención puede hacer posible desarrollar composiciones de agentes de interrupción mejoradas que permiten el uso de dialquilhidroxilaminas tradicionales, tal como DEHA, pero que inhiben la formación de nitrosaminas. Dichas composiciones pueden utilizar inhibidores de nitrosaminas que eliminan de un modo eficaz especies nitrosantes del sistema de polimerización, y estos inhibidores pueden quedar retenidos en el látex de caucho para suprimir la formación de nitrosaminas no solo en la emulsión sino también en las posteriores fases operativas.

### Resumen de la invención

La presente invención describe una tecnología de interrupción mejorada en donde se formulan inhibidores de nitrosaminas para formar composiciones de agentes de interrupción. Dichos inhibidores se eligen entre 1-alquil(C2-C6)aminas, polietilenimina (PEI), pirrol, indol, polioximetileno de ácido ascórbico o derivados de cualquiera de los anteriores y en donde el agente de interrupción es un agente de interrupción de alquilhidroxilamina que tiene la siguiente fórmula general:



en donde  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes.  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo y grupos alquilo sulfonados, y en donde el grupo alquilo puede contener C1-C20 y puede ser lineal, ramificado o cíclico. Sin embargo,  $R_1$  y  $R_2$  juntos no pueden ser H, o un H y un metilo.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se distingue por sí misma de las descripciones anteriores en que se incorporan inhibidores de nitrosaminas en las composiciones de agentes de interrupción y estos inhibidores se introducen en látices de caucho durante la polimerización, en lugar de en formulaciones de vulcanización durante el procesado del caucho. La presencia de inhibidores de nitrosaminas en las composiciones de agentes de interrupción permite el uso de dietilhidroxilamina (DEHA) convencional, así como de algunos otros agentes de interrupción que pueden contener o producir alquilaminas secundarias o terciarias sin formación de nitrosaminas; ello representa un tremendo avance en la tecnología de la interrupción en donde se pueden explotar muchas de las ventajas de dichos agentes de interrupción.

Sin que ello suponga una limitación del alcance de la invención, se cree que la química subyacente en estos inhibidores de nitrosaminas podría implicar (1) conversión de especies nitrosantes a pequeñas moléculas sin capacidad de nitrosación, (2) conversión de especies nitrosantes a nitrosaminas pesadas que no son carcinógenas y (3) reducción del nivel de precursores de nitrosaminas.

Las composiciones desarrolladas están dirigidas a aplicarse en la interrupción de polimerizaciones por radicales libres en emulsión de dienos conjugados (tal como butadieno) y opcionalmente monómeros vinílicos (tales como estireno y acrilonitrilo).

Una ventaja particular de la tecnología de interrupción descrita es la explotación de diversas ventajas de los agentes de interrupción convencionales con nitrosaminas inhibidas. La DEHA tradicionalmente utilizada, por ejemplo, exhibe un comportamiento único como agente de interrupción. En comparación con la NiPHA alternativa, la DEHA es mucho más eficiente a la hora de inhibir la formación de nódulos en fase vapor, más estable y menos corrosiva. La solubilidad de DEHA en agua (alrededor de 85% en peso) es muy superior a la de NiPHA (alrededor de 15% en peso), lo cual se traduce en un menor coste de transporte de DEHA en comparación con NiPHA, dado que estos compuestos se transportan normalmente como soluciones acuosas. La presencia de inhibidores de nitrosaminas podría también permitir el uso de otras alquilhidroxilaminas.

## ES 2 325 200 T3

Otra ventaja de la presente estrategia de interrupción es que los inhibidores de nitrosaminas incorporados suprimirán la formación de nitrosaminas durante todo el proceso de producción de caucho, desde látex de caucho a producto de caucho curado.

5 Preferentemente, el inhibidor de nitrosamina se incorpora en el agente de interrupción y el agente de interrupción formulado, empleando un medio disolvente, se introduce en el sistema de polimerización para conseguir una conversión objetivo. El inhibidor de nitrosaminas podría incluir uno o más compuestos, cada uno de ellos en un nivel de 0,01-2 partes por 100 partes (pph) de agente de interrupción. El propio agente de interrupción podría ser una o más alquilhidroxilaminas y opcionalmente uno o más agentes de interrupción secundarios tal como dimetilditiocarbamato sódico (SDDC). Normalmente, el agente de interrupción se emplea entre 0,02 y 0,5 pph de monómero inicialmente cargado en el sistema de polimerización. El medio disolvente es normalmente agua y opcionalmente uno o más disolventes orgánicos tal como metanol.

15 En una variante de la presente invención, los inhibidores de nitrosaminas podrían introducirse en el sistema de polimerización por separado de los agentes de interrupción. Los inhibidores de nitrosaminas podrían cargarse al comienzo de la reacción, o bien podrían añadirse en el transcurso de la polimerización antes de que esta alcance la conversión deseada. En el caso de que se utilice un inhibidor compuesto de nitrosaminas, cada componente podría añadirse también por separado.

20 La presente tecnología de interrupción es aplicable a una variedad de procedimientos en emulsión que implican látices de caucho. Los procedimientos en emulsión deseados incluyen polimerizaciones de dienos conjugados, en particular 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno y similares, y copolimerizaciones de dichos dienos con compuestos monoolefínicos, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico y cloruro de vinilo.

25 La estrategia de interrupción descrita se puede ampliar a cualquier sistema de polimerización en donde se utilicen agentes de interrupción que pueden contener o producir precursores de nitrosaminas.

Estas alternativas se incorporan aquí como ejemplos teóricos y de analogía.

### 30 Ejemplo 1

Se sintetizaron látices de SBR mediante polimerizaciones por radicales libres en emulsión y se utilizó NiPHA para interrumpir los procedimientos en emulsión. La polimerización estaba basada en una receta de SBR jabonosa fría como sigue:

35

Material	Partes <sup>a</sup>
Estireno	28,0
40 1,3-butadieno	72,0
Agua desionizada	200,0
Surfactante	4,5
Electrolito	0,30
45 NaFe (complejo de hierro quelado)	0,02
Sulfoxilato de formaldehído sódico	0,08
TDM <sup>b</sup>	0,30
Peróxido orgánico	0,05-0,10
50 KOH <sup>c</sup>	Variable
<sup>a</sup> Partes en peso por 100 partes de monómero cargado	
<sup>b</sup> Dodecilmercaptan terciario	
55 <sup>c</sup> El pH se ajustó a 10,5-10,9 mediante KOH	

Las polimerizaciones se realizaron a 10-12°C a una conversión del 60% aproximadamente y luego se añadió NiPHA al reactor para interrumpir las reacciones de polimerización. El butadieno y estireno sin reaccionar se separaron antes de recuperar el látex de SBR, y la presencia de nitrosaminas en el látex se analizó mediante cromatografía de gases empleando un analizador de energía térmica. Dichos látices fueron coagulados mediante el uso de ácido sulfúrico diluido y una mezcla de metanol/flexzona, y el caucho en migas obtenido se secó y se laminó en ausencia de otros aditivos. La muestra de caucho final se analizó de nuevo respecto a la presencia de nitrosaminas.

65 Se llevaron a cabo tres experimentos de polimerización de SBR en donde se evaluaron monoetilamina (MEA) y PEI como inhibidores de nitrosaminas. El experimento 1 fue un experimento de control en donde se emplearon 400 ppm de NiPHA (basado en la cantidad de látex de SBR) para interrumpir la polimerización, y el experimento 2 y experimento 3 fueron similares al experimento 1 excepto que se incorporaron 1.000 ppm de MEA y 1.000 ppm de

## ES 2 325 200 T3

PEI (basado en la cantidad de NiPHA) en NiPHA, respectivamente. Se analizaron nitrosaminas en ambas muestras de látex (monómeros sin reaccionar eliminados) y de caucho (laminado) y los resultados se ofrecen en la tabla 1. La tabla 1 muestra que NiPHA no proporciona nitrosaminas en látices de SBR y no conduce a nitrosaminas en el caucho de SBR, y tanto MEA como PEI inhiben la generación de nitrosaminas en caucho de SBR. La formación de nitrosaminas en caucho de SBR se debe probablemente a la generación de precursores de nitrosaminas durante los procedimientos de coagulación del látex y elaboración de caucho.

TABLA 1<sup>a</sup>

Agente de interrupción	Inhibidor en NiPHA	Inhibidor en látex	Nitrosamina en látex	Nitrosamina en caucho
400 ppm NiPHA	0	0	ND <sup>b</sup>	7 ppb NDMA <sup>c</sup>
400 ppm NiPHA	1000 ppm MEA	~ 400 ppb MEA	ND	4 ppb NDBA <sup>d</sup>
400 ppm NiPHA	1000 ppm PEI	~ 400 ppb PEI	ND	4 ppb NDBA
<sup>a</sup> El límite de detección es 1 ppb				
<sup>b</sup> Sin detectar				
<sup>c</sup> N-nitrosodimetilamina				
<sup>d</sup> N-nitrosodibutilamina				

### Ejemplo 2

Los procedimientos experimentales fueron similares a los del ejemplo 1, pero se emplearon DEHA y DBHA como agentes de interrupción en lugar de NiPHA. Se efectuaron tres experimentos de polimerización en donde se mantuvo dietilamina (DEA, un precursor de nitrosamina) en alrededor de 450 ppb (basado en la cantidad de látex) y se evaluaron MEA y PEI con respecto a su comportamiento como inhibidores de nitrosaminas. La tabla 2 muestra los resultados de nitrosaminas para estos experimentos. Los resultados de la tabla 2 indican que la presencia de MEA y de PEI reduce en gran medida el nivel de nitrosaminas en caucho de SBR. Concretamente, PEI proporcionó un caucho de SBR libre de nitrosaminas.

TABLA 2<sup>a</sup>

Agente de interrupción	Inhibidor en agente de interrupción	Inhibidor en látex	Nitrosamina en látex	Nitrosamina en caucho
200 ppm DEHA 200 ppm DBHA	0	0	NA <sup>b</sup>	6 ppb NDMA <sup>c</sup> 3 ppb NDMA <sup>d</sup>
350 ppm DEHA	1250 ppm MEA	~ 450 ppb MEA	1 ppb NDMA 2 ppb NDEA <sup>e</sup>	3 ppb NDBA
200 ppm DEHA 200 ppm DBHA	1125 ppm PEI	~ 450 ppb PEI	NA	ND <sup>f</sup>
<sup>a</sup> El límite de detección es 1 ppb				
<sup>b</sup> No disponible				
<sup>c</sup> N-nitrosodibutilamina				
<sup>d</sup> N-nitrosodimetilamina				
<sup>e</sup> N-nitrosodietilamina				
<sup>f</sup> Sin detectar				

### Ejemplo 3

Los detalles experimentales fueron similares a los del ejemplo 2, pero se utilizó DEHA con un mayor nivel de precursores de nitrosaminas (1900 ppm de DEA y 400 ppm de trietilamina, TEA) como agentes de interrupción. Se llevaron a cabo siete experimentos de polimerización en donde MEA, monoisopropilamina (MiPA), monobutilamina (MBA), monoamilamina (MAA) y PEI se evaluaron como inhibidores de nitrosaminas. La tabla 3 presenta los resultados de nitrosaminas y los resultados indican que la presencia de dicho o dichos inhibidores a base de aminas reduce drásticamente el nivel de nitrosaminas y pudieron producirse látex de SBR y productos de caucho libres de nitrosaminas con diversas combinaciones de los inhibidores antes mencionados.

ES 2 325 200 T3

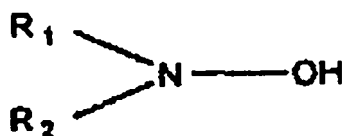
TABLA 3

Agente de interrupción	Precursor de nitrosaminas en el agente de interrupción	Inhibidor en látex	Nitrosamina en látex	Nitrosamina en caucho
400 ppm DEHA	1900 ppm DEA 400 ppm TEA	0	1,3 ppb NDEA <sup>a</sup>	17 ppb NDEA 72 ppb NDPA <sup>b</sup> 110ppb NDBA <sup>c</sup> 86 ppb NPIP <sup>d</sup> <100ppb NPYR <sup>e</sup> 62 ppb NMOR <sup>f</sup>
400 ppm DEHA	1900 ppm DEA 400 ppm TEA	1% en peso MEA 1% en peso MBA 1% en peso MAA	ND <sup>g</sup>	ND <sup>h</sup>
400 ppm DEHA	1900 ppm DEA 400 ppm TEA	1% en peso MiPA 1% en peso MBA 1% en peso MAA	ND <sup>g</sup>	ND <sup>g</sup>
400 ppm DEHA	1900 ppm DEA 400 ppm TEA	0,8% en peso PEI	ND <sup>g</sup>	ND <sup>g</sup>
400 ppm DEHA	3000 ppm DEA 400 ppm TEA	1% en peso MEA 1% en peso MBA 1% en peso MAA	1,5 ppb NDEA	ND <sup>h</sup>
400 ppm DEHA	3000 ppm DEA 400 ppm TEA	1% en peso PEI 1% en peso MBA	ND <sup>g</sup>	ND <sup>h</sup>
400 ppm DEHA	3000 ppm DEA <sup>i</sup> 400 ppm TEA	1% en peso MiPA 1% en peso MBA 1% en peso MAA 0,1% en peso PEI	ND <sup>g</sup>	ND <sup>h</sup>
<sup>a</sup> N-nitrosodietilamina <sup>b</sup> N-nitrosodipropilamina <sup>c</sup> N-nitrosodibutilamina <sup>d</sup> N-nitrosopiperidina <sup>e</sup> N-nitrosopirrolidina, el límite de detección es de 100 ppb debido a una interferencia <sup>f</sup> N-nitrosomorfolina <sup>g</sup> Sin detectar, el límite de detección es de 1 ppm <sup>h</sup> Sin detectar, el límite de detección es de 2 ppm <sup>i</sup> El nivel de DEA es fijado en 3000 ppm				

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de interrupción en donde la composición contiene:

- uno o más inhibidores de nitrosaminas seleccionados entre mono-alquil(C2-C16)amina, polietilenimina, pirrol, indol, ácido ascórbico, polioximetileno o derivados de cualquiera de los anteriores y
- un agente de interrupción que es una alquilhidroxilamina que tiene la siguiente fórmula general:



en donde  $R_1$  y  $R_2$  son de manera independiente hidrógeno, alquilo  $C_{2-20}$ , hidroxialquilo  $C_{2-20}$ , alcoxi( $C_{2-20}$ )alquilo  $C_{2-20}$  sulfonados, y los mismos podrían ser cíclicos o ramificados, con la condición de que  $R_1$  y  $R_2$  no pueden ser al mismo tiempo H, o un H y un metilo.

2. Una composición según la reivindicación 1, en donde el agente de interrupción es dietilhidroxilamina (DEHA) y/o dibutilhidroxilamina (DBHA).

3. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para interrumpir polimerizaciones por radicales libres en emulsión de dienos conjugados y opcionalmente monómeros vinílicos.

4. Uso según la reivindicación 3, en donde el dieno es butadieno y los monómeros vinílicos son estireno y acrilonitrilo.

5. Método de preparación de un material de caucho que comprende una etapa de polimerización por radicales libres de un látex que contiene un dieno conjugado, y una etapa posterior de procesado del material polimerizado para proporcionar un material de caucho deseado, en donde (a) en dicha etapa de polimerización, se añade al menos un agente de interrupción cuando la polimerización ha alcanzado una conversión deseada; y (b) se añade al menos un inhibidor de nitrosaminas antes o después de la reacción de polimerización.

6. Método según la reivindicación 5, en donde el agente o agentes de interrupción y el inhibidor o inhibidores de nitrosaminas se añaden de manera conjunta como una composición preformada.

7. Método según la reivindicación 5 o 6, en donde dicha etapa posterior de procesado comprende curar el caucho, comprendiendo opcionalmente una vulcanización.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el agente de interrupción se define como en la reivindicación 1 o reivindicación 2 y/o el inhibidor se define como en la reivindicación 1.