



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 598**

51 Int. Cl.:
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02782802 .9**
86 Fecha de presentación : **30.09.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1434807**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de dispersiones polímeras, acuosas, de estireno-butadieno (II).**

30 Prioridad: **01.10.2001 DE 101 48 496**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Manders, Lambertus;**
Wirth, Thomas;
Gaschler, Wolfgang y
Kröner, Hubertus

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

ES 2 266 598 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

Procedimiento para la obtención de dispersiones polímeras, acuosas, de estireno-butadieno (II).

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión polímera, acuosa, de estireno-butadieno mediante polimerización en emulsión, acuosa, por medio de radicales, de una mezcla de monómeros que contiene estireno y butadieno según un procedimiento de alimentación de los monómeros.

10 Las dispersiones acuosas de copolímeros de estireno-butadieno encuentran aplicación de muchas maneras, especialmente como agentes aglutinantes en composiciones de revestimiento tales como pinturas de distorsión y pinturas para aplicación a brocha sobre papel, en revestimientos de barrera, como revestimiento de la parte posterior para moquetas, como pegamento en el pegado de alfombras, en pegamentos para la construcción civil, para la modificación del mortero, cemento y asfalto, para la fijación de productos en forma de filtro, en masas para el sellado, en piezas de espuma moldeada y como aglutinantes para el acabado del cuero.

15 La obtención de esas dispersiones se lleva a cabo, por regla general, mediante polimerización acuosa en emulsión, por medio de radicales, de mezclas de monómeros que contienen estireno y butadieno. En estos procedimientos se utilizan, frecuentemente, agentes para la transferencia de las cadenas con el fin de evitar una reticulación demasiado pronunciada de los polímeros, que puede tener un efecto negativo sobre las propiedades de aplicación industrial de la distorsión. Tales substancias regulan el peso molecular de las cadenas polímeras en formación y por lo tanto se denominan también como reguladores.

20 En el estado de la técnica se han propuesto las substancias más diversas como reguladores. En ese caso tienen un significado comercial aquellos compuestos con grupos tiol, especialmente los alquilmertaptanos tales como el n- y el terc.- dodecilmertaptano (véase por ejemplo la publicación ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Synthetic Rubber 2.1.2). Sin embargo, estas substancias son inconvenientes desde diversos puntos de vista, por ejemplo se manipulan mal, debido a su olor desagradable, tanto antes como durante la polimerización. Del mismo modo es inconveniente su acción sobre el olor propio de las dispersiones. Este no puede cubrirse por completo incluso por medio de costosas medidas desodorantes.

30 Se han propuesto en el estado de la técnica otras diversas reglas, diferentes, para la copolimerización en emulsión de estireno y de butadieno. De este modo se utilizan en la publicación DE 195 12 999 reguladores azufrados en combinación con hidrocarburos tales como el α -metilestireno-dímero y terpinoles como reguladores.

35 Se conoce por la publicación EP-A 407 059 un procedimiento para la polimerización en emulsión de mezclas monómeras que contienen estireno y butadieno, en el cual se emplean mezclas constituidas por terpinoles en combinación con otros agentes para la transferencia de las cadenas.

40 Se ha encontrado ahora, que pueden emplearse como reguladores los terpinoles y otros hidrocarburos, solos, que formen con abstracción de un átomo de hidrógeno como agentes para la transferencia de las cadenas un radical de pentadienilo o un radical de 1-fenil alilo, así como el α -metilestireno-dímero. Las dispersiones obtenidas contienen, sin embargo, grandes cantidades de compuestos orgánicos difícilmente volátiles, en parte no polimerizables. El contenido en hidrocarburos volátiles en las dispersiones obtenidas se encuentra, incluso tras una desodorización química de las dispersiones, por regla general, por encima de 3000 ppm y frecuentemente incluso por encima de 10000 ppm. El técnico en la materia entenderá por desodorización química una polimerización final iniciada por medio de radicales bajo condiciones de polimerización forzadas (véase por ejemplo las publicaciones DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518, DE-A 44 35 422 y literatura allí citada).

50 Los hidrocarburos volátiles resultan, esencialmente, de los reguladores hidrocarbonados y de los productos de la reacción de bajo peso molecular, no polimerizables, del estireno y del butadieno tales como el etilbenceno, 4-vinilciclohexeno, 4-fenilciclohexeno así como monómeros no polimerizables, especialmente estireno (el denominado contenido residual en monómero) e impurezas no polimerizables en las materias primas. Especialmente se presentan elevados contenidos residuales de monómeros cuando el contenido en estireno en la mezcla de monómeros a ser polimerizada sea el 40% en peso y mayor que este valor y serán tanto más perjudiciales a contenidos de estireno a partir del 45% en peso, especialmente a partir del 50% en peso y, especialmente, a partir del 55% en peso. Ciertamente, pueden eliminarse, en parte, los contenidos elevados en componentes volátiles mediante una desodorización física subsiguiente, sin embargo aumenta el coste, igual que el coste en tiempo y, por lo tanto, los costes totales a medida que aumenta el contenido residual en monómeros. Especialmente, los hidrocarburos empleados como reguladores ya no pueden eliminarse, sin embargo, con métodos usuales. Puesto que, además, la desodorización física tiene un efecto negativo sobre la calidad de la dispersión, es deseable un contenido bajo de impurezas orgánicas, volátiles, como paso previo a la desodorización incluso desde el punto de vista de los aspectos de la calidad.

60 La presente invención tiene, por lo tanto, como tarea poner a disposición un procedimiento para la obtención de dispersiones polímeras, acuosas, de estireno-butadieno en presencia de hidrocarburos KW como reguladores en el cual se formen menores cantidades de componentes volátiles.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que esta tarea se resuelve si lleva a cabo la polimerización de acuerdo con un procedimiento de alimentación de los monómeros, en el cual se aumenta la concentración del butadieno en la

ES 2 266 598 T3

alimentación de los monómeros durante un periodo de tiempo menor que el 1% de la duración total de la alimentación en al menos un 10% en peso, referido a los monómeros en la alimentación, en un instante en el que haya sido alimentado al menos el 70% de los monómeros polimerizables a la reacción de polimerización.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión polímera acuosa, de estireno-butadieno mediante polimerización acuosa en emulsión por medio de radicales de una mezcla de monómeros M, que contiene

10 - desde 40 hasta 80% en peso, preferentemente desde 50 hasta 79% en peso, especialmente desde 55 hasta 79% en peso de estireno como monómero M1,

- desde 20 hasta 60% en peso, especialmente desde 20 hasta 49% en peso, especialmente desde 20 hasta 44% en peso de butadieno como monómero M2 y

15 - desde 0 hasta 40% en peso, por ejemplo desde 1 hasta 40% en peso y, especialmente, desde 1 hasta 25% en peso, referido respectivamente al 100% en peso de los monómeros, de comonómeros M3 etilénicamente insaturados, diferentes del estireno y del butadieno,

20 Según un procedimiento de alimentación de los monómeros, en presencia de 0,05 hasta 0,5% en peso, preferentemente desde 0,1 hasta 0,4% en peso, referido al 100% en peso de los monómeros, de al menos un hidrocarburo KW con 6 hasta 20 átomos de carbono, elegido entre los compuestos que formen, por abstracción de un átomo de hidrógeno, un radical pentadienilo o un radical 1-fenilalilo, α -metilestireno-dímero, caracterizado porque se aumenta la concentración del butadieno en la alimentación de los monómeros, durante un periodo de tiempo de al menos el 1% de la duración total de la alimentación, al menos en un 10% en peso, preferentemente al menos en un 15% en peso, por ejemplo en un 10 hasta 40% en peso y, especialmente, en un 15 hasta 30% en peso, referido a los monómeros en la alimentación en un instante en el que se haya alimentado a la reacción de polimerización al menos el 70% de los monómeros a ser polimerizados.

30 La realización del procedimiento según la invención se lleva a cabo según un procedimiento de alimentación de los monómeros. Se entenderá por esta expresión que la cantidad principal, usualmente el 70%, al menos, preferentemente el 80%, al menos, y, especialmente el 90%, al menos de la cantidad total de los monómeros a ser polimerizados en conjunto se alimenta a la reacción de polimerización bajo las condiciones de polimerización. El técnico en la materia entenderá por la expresión condiciones de polimerización, que el reactor de polimerización contiene una cantidad de iniciado suficiente para la iniciación de la reacción de polimerización y que el contenido en el reactor presenta una temperatura, a la cual el iniciador presente una velocidad de descomposición suficiente para la iniciación de la polimerización. La relación entre la temperatura y la velocidad de descomposición es conocida suficientemente por el técnico en la materia para las reacciones de polimerización usuales o pueden determinarse por medio de experimentos rutinarios.

40 Las indicaciones de concentración en las alimentaciones de los monómeros se refieren en este caso y a continuación, en tanto en cuanto no se diga otra cosa, a la concentración actual de un componente en la alimentación en el instante de su alimentación. Las indicaciones relativas a las concentraciones de los monómeros en % en peso se refieren en este caso a la cantidad total de los monómeros alimentados en el instante en cuestión o bien en el intervalo de tiempo en cuestión. Por el contrario, las indicaciones en bruto se refieren a la cantidad total de un componente, que se añade a través de la duración completa de una alimentación. En tanto en cuanto no se diga otra cosa, se entenderá por la alimentación de los monómeros la suma de todas las alimentaciones de los monómeros.

50 Por regla general el intervalo de tiempo, en el que la alimentación de los monómeros presenta una mayor concentración en butadieno, al menos un 1% y, especialmente, al menos un 2% de la duración total de la alimentación de los monómeros y no sobrepasará, preferentemente, una duración del 20%, especialmente del 10% y supondrá, por ejemplo, desde un 1 hasta un 20%, especialmente desde un 2 hasta un 10% de la duración total de la alimentación de los monómeros.

55 Preferentemente, se aumenta la concentración del butadieno en la alimentación de los monómeros hasta al menos el 50% en peso, especialmente hasta al menos el 55% en peso. Por lo tanto la concentración en estireno durante este periodo de tiempo no supone más del 50% en peso y, de forma especialmente preferente, no supone más del 45% en peso.

60 Preferentemente se lleva a cabo la modificación de la composición de la alimentación cuando se haya alimentado a la reacción de polimerización al menos el 75% y, especialmente, al menos el 80% y, preferentemente, antes de que se haya alimentado el 99%, especialmente antes de que se haya alimentado el 95% y, de forma especialmente preferente antes de que se haya alimentado el 90% de los monómeros a ser polimerizados.

65 La modificación de la composición en la alimentación de los monómeros puede tener lugar en este caso de manera continua o de manera escalonada en una o en varias etapas, por ejemplo en 2, en 3, en 4, en 5 o en 6 etapas hasta un valor final o en el transcurso de un intervalo de tiempo limitado que finalice antes que concluya la adición de los monómeros.

ES 2 266 598 T3

La modificación de la composición de la alimentación de los monómeros puede controlarse en este caso de diversas maneras. A manera de ejemplo, pueden alimentarse el butadieno y el estireno a la reacción de polimerización a través de alimentaciones separadas de los monómeros. En otro caso se conduce hasta la reacción de polimerización, a través de una alimentación separada de la cantidad restante de los monómeros, una cantidad parcial de una clase de los monómeros, por ejemplo una cantidad parcial de butadieno. Una variación de las velocidades relativas de alimentación de las alimentaciones de los monómeros provoca entonces, de manera sencilla, una modificación de la composición en bruto de la alimentación de los monómeros. Evidentemente, pueden alimentarse los monómeros M1 y M2 y, en caso dado, M3 también a través de una alimentación conjunta toma a la reacción de polimerización y establecer de antemano la composición actual de la alimentación por medio de dispositivos mezcladores adecuados, que posibiliten una mezcla en continuo de las corrientes líquidas. En este caso son adecuados especialmente los mezcladores estáticos.

En una forma preferente de realización A se reduce, hacia el final de la alimentación de los monómeros, la velocidad de alimentación de la alimentación de monómeros que contiene el estireno con una velocidad constante de la alimentación del butadieno y, concretamente, preferentemente de tal manera que la proporción del estireno en la alimentación de los monómeros suponga, en el instante en que se concluya la adición de los monómeros, menos del 40% en peso, especialmente menos del 20% en peso, y, especialmente, el 0% en peso. Preferentemente se lleva a cabo a modificación cuando se haya alimentado el 80%, especialmente cuando se haya alimentado del 90 hasta el 99,5% y, de forma especialmente preferente, cuando se haya alimentado del 95 hasta el 99% de los monómeros. Esto se consigue, de una manera especialmente sencilla, concluyéndose la alimentación de estireno antes que se haya concluido con la alimentación del butadieno, especialmente cuando se haya alimentado del 90 al 99,5% en peso y, de forma especialmente preferente, cuando se haya alimentado del 95 hasta el 99% en peso del butadieno total a ser polimerizado.

A la inversa, puede aumentarse la velocidad de la alimentación del butadieno hasta un valor final o, al menos, en un intervalo de tiempo limitado con velocidad constante de la alimentación del estireno hacia el final de la alimentación de los monómeros (forma de realización B). También pueden combinarse entre sí ambas medidas. En lo que se refiere a la duración de la fase con mayor velocidad de alimentación del butadieno es válido lo que ha sido dicho precedentemente.

Es especialmente preferente, como forma especial, de la forma de realización B, una forma de realización B', en la cual se alimenta a la reacción de polimerización como alimentación de monómeros Mz1, una mezcla de monómeros, que comprende estireno y butadieno y, en caso dado, monómeros M3 en composición de los monómeros aproximadamente constante, estando disminuida la proporción del butadieno en la composición en bruto de Mz1 en un 0,5 hasta un 20% en peso, referido a la cantidad total de butadieno en la composición de los monómeros a ser polimerizado. Cuando se haya alimentado al menos el 70%, preferentemente cuando se haya alimentado del 75 al 99% y, especialmente, cuando se haya alimentado del 80 hasta el 95% de la alimentación de monómeros Mz1 a la reacción de polimerización, se añade entonces desde un 0,5 hasta un 20% en peso, preferentemente desde un 1 hasta un 10% en peso y, especialmente, desde un 2 hasta 5% en peso de butadieno referido a la cantidad total del butadieno a ser polimerizado en conjunto, como alimentación Mz2 paralelamente a la cantidad restante de la alimentación de monómeros Mz1, a la reacción de polimerización. La alimentación Mz2 contendrá, preferentemente, una proporción menor que el 5% en peso de monómeros M2 y/o M3 diferentes del butadieno. Especialmente la alimentación Mz2 contiene butadieno como único monómero. La adición de Mz2 puede llevarse a cabo comenzando en el instante precedentemente citado hasta el final de la reacción de polimerización o en el transcurso de un intervalo. La duración total de la alimentación Mz2 supone, preferentemente desde un 1 hasta un 20% y, especialmente, desde un 2 hasta 10% de la duración total de Mz1. las alimentaciones Mz1 y Mz2 deben entenderse, en este caso, como corrientes másicas. Mz1 y Mz2 pueden conducirse hasta el reactor de la polimerización a través de entradas independientes. Del mismo modo, es posible conducir hasta el reactor las corrientes másicas Mz1 y Mz2 de acuerdo con las cantidades de los monómeros, con empleo de dispositivos mezcladores adecuados, por medio de una alimentación conjunta.

La adición de los monómeros puede llevarse a cabo tanto en forma de una mezcla de los monómeros como tales, así como también en forma de una emulsión acuosa de los monómeros M1 hasta M3, siendo preferente, por regla general, la forma de proceder citada en último lugar. En la forma de realización B' se alimenta a la reacción de polimerización, frecuentemente, la alimentación Mz2, rica en butadieno, como monómero puro o bien como mezcla de monómeros y la alimentación Mz1 se alimenta a la reacción de polimerización como emulsión acuosa.

En tanto en cuanto los monómeros sean alimentados a la reacción de polimerización en estado de emulsión acuosa, la proporción en monómero supone, usualmente, desde un 30 hasta 90% en peso, especialmente desde un 40 hasta un 80% en peso del peso total de la emulsión. Además, la emulsión de monómeros contiene, por regla general, al menos una cantidad parcial, preferentemente al menos el 70% en peso, especialmente al menos el 80% en peso o la cantidad total de los compuestos tensioactivos necesarios, usualmente, para una polimerización en emulsión.

Como iniciadores para la polimerización entran en consideración básicamente todos aquellos compuestos que, como se sabe, son adecuados para la iniciación de una polimerización por medio de radicales, especialmente del butadieno y del estireno. Son preferentes aquellos iniciadores, que presenten un grupo peróxido tales como los peróxidos y los hidropéroxidos inorgánicos y orgánicos. Son especialmente preferentes el peróxido de hidrógeno y las sales del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo el peroxodisulfato de sodio. También son adecuados hidropéroxidos orgánicos tales como el hidropéroxido de terc.-butilo y el hidropéroxido de cumol. En parte, se ha acreditado el empleo de lo peróxidos precedentemente citados junto con un agente reductor y/o un compuesto metálico, que pueda modificar su nivel de valencia. Los agentes reductores adecuados son el ácido ascórbico, el ácido hidroximetanosul-

ES 2 266 598 T3

fínico, el aducto de bisulfito de acetona, el sulfito de sodio o el hidrógeno sulfito de sodio. Ejemplos de compuestos metálicos adecuados son las sales de los complejos solubles en agua del hierro, del vanadio o del cobre. De una manera muy especialmente preferente se emplearán como iniciadores de la polimerización en el procedimiento según la invención los peroxodisulfatos tal como el peroxodisulfato de sodio. Los iniciadores precedentes son solubles en agua.

Usualmente se empleará el iniciador por medio de radicales (iniciador de la polimerización) en una cantidad desde un 0,2 hasta un 5% en peso, especialmente desde un 0,5 hasta un 3% en peso, referido a los monómeros a ser polimerizados. La adición del iniciador por medio de radicales se lleva a cabo, por regla general, a medida que se produzca su consumo. Usualmente se alimentará, por lo tanto, al menos una parte o la cantidad total, preferentemente al menos el 50%, especialmente al menos el 80% del iniciador en el transcurso de la reacción de polimerización, preferentemente en paralelo con la adición de los monómeros a la reacción de polimerización. Especialmente, se dispone de antemano desde un 2 hasta un 50%, y, de forma especialmente preferente, desde un 5 hasta un 20% del iniciador en el recipiente de la reacción, se calienta hasta la temperatura deseada para la polimerización y se alimenta a la reacción de la polimerización la cantidad remanente del iniciador en paralelo con la alimentación de los monómeros con velocidades de alimentación constantes o variables, por ejemplo crecientes o decrecientes o a medida que se produce su consumo.

El iniciador puede emplearse como tal o en forma de dispersión o de solución en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son, básicamente, todos los disolventes usuales, que sean capaces de disolver al iniciador. Son preferentes el agua y los disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o sus mezclas con agua. Especialmente se empleará el iniciador en forma de solución acuosa. Preferentemente se lleva a cabo la finalización de la adición del iniciador con la finalización de la adición de los monómeros o como más tarde 1 hora, especialmente como más tarde 0,5 horas tras la conclusión de la adición de los monómeros.

La temperatura de la polimerización depende, naturalmente, de las características de la descomposición del iniciador de la polimerización y preferentemente toma un valor de 60°C como mínimo, especialmente de 70°C como mínimo, de forma especialmente preferente de 80°C como mínimo y, de forma muy especialmente preferente, de 90°C como mínimo. Usualmente no se sobrepasará una temperatura de polimerización de 120°C ni, preferentemente, de 110°C, para evitar aparatos a presión, que son costosos. Sin embargo con una elección adecuada del recipiente de la reacción pueden aplicarse también temperaturas situadas por encima de estos valores. En el caso de la forma de proceder, denominada en frío, es decir cuando se utilizan sistemas iniciadores redox, es posible llevar a cabo la polimerización incluso a temperaturas menores, por ejemplo a partir de 10°C.

Para disminuir el contenido en componentes residuales, volátiles, se ha revelado ventajoso alimentar los monómeros de la manera más rápidamente posible a la reacción de polimerización. Preferentemente se alimentan a la reacción de polimerización los monómeros a ser polimerizados en un transcurso de 5 horas como máximo, especialmente en el transcurso de 1 hasta 4 horas, de forma especialmente preferente, en el transcurso de 2 hasta 4 horas.

Según la invención se lleva a cabo el procedimiento en presencia de, al menos, un hidrocarburo KW como regulador de la polimerización. Sin embargo pueden tolerarse también pequeñas cantidades de otros compuestos, que, como se sabe actúan como reguladores de la polimerización. A estos pertenecen, por ejemplo, los compuestos con grupos tiol, anteriormente citados, por ejemplo los alquilmcaptanos, así como los compuestos citados en las publicaciones EP-A 407059 y DE-A19512999. Su proporción será, por regla general, menor que el 0,1% de los monómeros a ser polimerizados y, preferentemente, no se sobrepasará una proporción de 50 partes en peso, preferentemente de 20 partes en peso, referido a 100 partes en peso del hidrocarburo KW empleado.

Los hidrocarburos KW adecuados son, además del α -metilestireno-dímero, todos aquellos compuestos que formen, por abstracción de un átomo de hidrógeno, un radical pentadienilo o un radical 1-fenilalilo. En ese caso se trata de compuestos, que

- o bien presentan una estructura de 1,4-pentadieno con uno o dos átomos de hidrógeno sobre el tercer átomo de carbono (estructura A):



- o bien presentan una estructura de 1,3-pentadieno con un o dos átomos de hidrógeno sobre el quinto átomo de carbono (estructura B),



ES 2 266 598 T3

en la que uno de los dobles enlaces puede ser, también, parte integrante de un anillo de fenilo. En las estructuras A y B, los trazos verticales significan valencias abiertas, sin que, sin embargo, correspondan a una indicación sobre la estereoquímica de los dobles enlaces. Las valencias abiertas pueden estar saturadas con hidrógeno, con un grupo alquilo o con un grupo fenilo o cada 2 valencias abiertas pueden formar un carbociclo con 5 miembros o con 6 miembros. Las valencias sobre dos átomos de carbono, enlazados entre sí a través de un doble enlace, pueden significar un anillo de fenilo junto con los átomos de carbono del doble enlace.

Ejemplos de compuestos con la estructura A son el 1,4-dihidrobenceno, el γ -terpreno, los terpinoles y los norbornadienos así como, además, la α -ionona. Ejemplos de hidrocarburos con estructura B son el 1,3-ciclohexadieno, el α -terpineno y el α -felandreno. La expresión hidrocarburo KW abarca también acetonas hidrocarbonadas y alcoholes hidrocarbonados, que formen una estructura A o B bajo disociación de agua. Los reguladores hidrocarbonados preferentes son el γ -terpineno, los terpinoles y el α -metilestireno-dimero, especialmente los terpinoles.

La adición del hidrocarburo KW puede llevarse a cabo junto con los monómeros o independientemente de los mismos. En una configuración del procedimiento según la invención se alimentará en el transcurso de la polimerización la cantidad total o casi la cantidad total del hidrocarburo KW. En otra realización preferente del procedimiento según la invención se dispone una parte o la cantidad total del hidrocarburo KW, preferentemente al menos el 30%, especialmente al menos el 50% y, de forma especialmente preferente, al menos el 80% del hidrocarburo KW en el recipiente de la reacción. Por medio de esta medida puede reducirse ampliamente un contenido indeseable residual de monómeros sin que se influya negativamente sobre las propiedades restantes del producto.

Además, se ha revelado ventajoso que se someta a la mezcla de la reacción, durante la polimerización, a un mezclado intenso. Un mezclado intenso puede conseguirse, por ejemplo, mediante el empleo de agitadores especiales en combinación con elevadas velocidades de agitación, mediante combinación de agitadores con estatores o mediante una rápida recirculación, por ejemplo mediante bombeo de recirculación, de la mezcla de la reacción a través de un bypass, pudiendo estar equipado el bypass, por su parte, con dispositivos para generar fuerzas de cizalla, por ejemplo apliques fijos tales como chapas de cizallamiento o perforadas. Se entenderán por agitadores especiales, aquellos agitadores que generen, además de una componente tangencial de flujo, también un campo de flujo axial. Tales agitadores han sido descritos, por ejemplo, en la publicación DE-A 197 11 022. Son preferentes, especialmente, agitadores de varias etapas. Ejemplos de agitadores especiales para la generación de componentes tangenciales y axiales de flujo son los agitadores de vigas cruzadas, agitadores MIG[®] - y INTERMIG[®] (agitadores a contracorriente de impulso con varias etapas y agitadores a contracorriente de impulso con varias etapas de interferencia de la firma ERATO), agitadores de turbina con flujo axial, pudiendo estar constituidos los agitadores anteriormente citados con una sola etapa o con varias etapas y pudiéndose combinar con agitadores convencionales, además agitadores de hélice, preferentemente en realización con barrido de la pared, agitadores coaxiales, que presentan un agitador en forma de ancla, que barre la pared y un agitador central con una o varias etapas, con elevado número de revoluciones, así como agitadores con varias hojas. Además son adecuados los tipos de agitadores descritos en las publicaciones DE-C1 4421949, JP-A 292002, WO 93/22350.

Además, se ha revelado como ventajoso llevar a cabo el procedimiento según la invención de tal manera que la densidad de las partículas de polímero en la dispersión acabada no descienda por debajo de un valor de aproximadamente 5×10^{16} partículas por kg de dispersión y, especialmente, que se encuentre en el intervalo desde 10^{17} hasta 3×10^{19} partículas/kg de dispersión. La densidad de las partículas depende, naturalmente, del diámetro medio de las partículas del polímero en la dispersión. Preferentemente, el diámetro medio de las partículas de polímero se encontrará por debajo de 300 nm y, preferentemente, se encontrará en el intervalo desde 50 hasta 200 nm. El diámetro medio de las partículas es, como se ha definido usualmente, el promedio en peso del tamaño de las partículas, como se determina por medio de una ultracentrífuga analítica de acuerdo con el método de W. Scholtan y H. Lange, *Kolloid-Z. und Z.-Polymere* 250 (1972), páginas 782 hasta 796 (véase también la publicación de W. Mächtle in "Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science", S.E. Harding *et al* (Hrsg.), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, páginas 147-175). La medida por ultracentrifugación proporciona la distribución integral másica del diámetro de las partículas de una muestra. De aquí se deduce el % en peso de las partículas que tienen un diámetro igual o por debajo de un valor determinado. De manera análoga puede determinarse el diámetro medio en peso de las partículas también mediante difracción de la luz láser dinámica o cuasielástica (véase la publicación de H. Wiese in D. Distler (editor) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH, Weinheim 1999, página 40 y siguientes, y la literatura allí citada). El técnico en la materia conoce medidas para ajustar la densidad de las partículas y el diámetro medio de las partículas de dispersiones polímeras acuosas, por ejemplo por la publicación N. Dezelic, J.J. Petres, G. Dezelic, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1970, 242, páginas 1142-1150. Éstas pueden controlarse tanto a través de la cantidad de las sustancias tensioactivas como también a través del empleo de polímeros para el injerto, los denominados látices para el injerto, provocando concentraciones elevadas de emulsionante y/o concentraciones elevadas de partículas del polímero para la siembra, por regla general, diámetros pequeños de las partículas.

Por regla general se ha revelado como ventajoso, llevar a cabo la polimerización en emulsión en esencia de uno o varios polímeros divididos de una manera muy fina, en forma de látices acuosos (los denominados látices para la siembra). Preferentemente se emplea desde un 0,1 hasta un 5% en peso y, especialmente, desde un 0,2 hasta un 3% en peso al menos de un látex para la siembra (contenido en materia sólida del látex para la siembra, referido a la cantidad total de los monómeros). El látex para la siembra puede alimentarse a la reacción de polimerización en parte o completamente con los monómeros. Preferentemente se lleva a cabo sin embargo el procedimiento con el látex para la siembra dispuesto de antemano (semilla previa). El látex presenta, por regla general, un tamaño de las partículas

ES 2 266 598 T3

promedio en peso desde 10 hasta 200 nm, preferentemente desde 20 hasta 100 nm y, especialmente, desde 20 hasta 50 nm. Los monómeros, que lo constituyen, son, por ejemplo, el estireno, el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos, pudiendo contener el látex para la siembra, en una cuantía subordinada, incorporados por polimerización, también, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico y/o sus amidas, preferentemente en una proporción menor que 10% en peso, referido al peso total de las partículas de polímero en el látex para la siembra.

Cuando se utilice un látex para la siembra se procederá frecuentemente de tal manera, que se disponga en el recipiente de la polimerización el látex para la siembra parcial o completamente, preferente al menos en un 80%, se añade una parte del iniciador, preferentemente en las proporciones anteriormente indicadas y, en caso dado, una parte del monómero a ser polimerizado y se calientan hasta la temperatura deseada para la polimerización. Evidentemente puede llevarse a cabo también en orden inverso la incorporación del iniciador y del látex para la siembra. Preferentemente se lleva a cabo la adición únicamente bajo condiciones para la polimerización. Usualmente la carga previa contiene, además del iniciador y del látex para la siembra, también agua y, en caso dado una parte de los compuestos tensioactivos.

Por regla general no se sobrepasará un valor del pH de 9 durante la polimerización. Los controles del valor del pH se llevan a cabo de manera sencilla por adición de un agente para la neutralización en el transcurso de la reacción de polimerización. Son adecuadas, por ejemplo, bases tales como los hidróxidos, los carbonatos o los bicarbonatos alcalinos, cuando el valor del pH aumenta durante la polimerización. Esto ocurre por ejemplo cuando se utilizan peroxodisulfatos como iniciadores de la polimerización.

Después de la reacción de polimerizaciones lleva a cabo, preferentemente, una polimerización final para reducir los monómeros no convertidos en la dispersión (los denominados monómeros residuales). Esta polimerización final se denomina frecuentemente también como desodorización química. La desodorización química tiene lugar, por regla general, mediante polimerización final por medio de radicales, especialmente bajo la acción de sistemas iniciadores redox, tales como los que se han descrito por ejemplo en las publicaciones DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 así como en la publicación DE-A 44 35 422. Preferentemente se llevará a cabo la polimerización final con un sistema iniciador redox constituido por al menos un peróxido orgánico y por un agente reductor, preferentemente por un sulfito inorgánico o por la sal de un ácido α -hidroxisulfónico o bien α -hidroxisulfínico (aducto de hidrógenosulfito sobre compuesto de carbonilo). La cantidad de iniciador para la polimerización final se encuentra comprendida, por regla general, en el intervalo desde un 0,1 hasta un 5% en peso, preferentemente en el intervalo desde un 2,0 hasta un 3% en peso y, especialmente, en el intervalo desde un 0,3 hasta un 2% en peso referido al conjunto de los monómeros polimerizados. En el caso de los sistemas iniciadores constituidos por varios componentes, por ejemplo en el caso de los sistemas iniciadores redox, las indicaciones cuantitativas se refieren al peso total de estos componentes. La desodorización química se llevará a cabo, preferentemente, a temperaturas situadas en el intervalo desde 60 hasta 100°C y, especialmente, en el intervalo desde 70 hasta 95°C. La cantidad de iniciador, empleada para la desodorización química, puede añadirse a la dispersión en una porción o a través de un periodo de tiempo más prolongado, de manera continua con velocidades de adición constante o variables, por ejemplo crecientes. El periodo de tiempo para la adición se encuentra comprendido entonces, por regla general, en el intervalo desde 10 minutos hasta 5 horas y, especialmente, en el intervalo desde 30 minutos hasta 4 horas. La duración total de la polimerización final química se encuentra comprendida por regla general en el intervalo desde 15 minutos hasta 5 horas y, preferentemente, en el intervalo desde 30 minutos hasta 4 horas.

La obtención de las dispersiones acuosas de copolímeros de estireno-butadieno con empleo de terpinoles según el procedimiento, de acuerdo con la invención, proporciona dispersiones con una proporción claramente menor de monómeros residuales que los procedimientos del estado de la técnica para la obtención de dispersiones comparables. Tras la desodorización química, llevada a cabo de manera usual, pueden obtenerse dispersiones cuyo contenido en compuestos orgánicos volátiles se encuentra claramente por debajo de 10000 ppm, preferentemente por debajo de 3000 ppm, especialmente por debajo de 2500 ppm y, especialmente, por debajo de 2000 ppm.

Evidentemente, puede reducirse todavía más el contenido en componentes orgánicos, volátiles, según procedimientos conocidos. Esto puede conseguirse, de manera en sí conocida, físicamente mediante eliminación por destilación (especialmente mediante destilación con vapor de agua) o mediante arrastre con un gas inerte, o mediante adsorción, (véase la publicación de R. Racz, *Macromol. Symp.* 155, 2000, páginas 171-180). Preferentemente se llevará a cabo, en primer lugar, después de la reacción de polimerización, una desodorización química y, a continuación, una desodorización física. Ambas medidas pueden llevarse a cabo también de manera simultánea.

En lo que se refiere a los monómeros M3, básicamente no existe ninguna limitación en el procedimiento según la invención. Por el contrario el tipo y la cantidad de los monómeros M3 depende, en primer lugar, de las finalidades de aplicación deseadas. Ejemplos de monómeros M3 adecuados:

- monómeros monoetilénicamente insaturados con grupos ácidos tales como los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos con 3 hasta 10 átomos de carbono tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido acrilamidoglicólico, el ácido vinilacético, el ácido maleico, el ácido itacónico y los semiésteres del ácido maleico con alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono, los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados tales como el ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico, y los ácidos fosfóricos etilénicamente insaturados, por ejemplo el ácido vinilfosfónico, el ácido alilfosfónico, el ácido

ES 2 266 598 T3

estirenofosfónico y el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico y sus sales solubles en agua, por ejemplo sus sales de metales alcalinos, preferentemente el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Tales monómeros pueden estar contenidos en los monómeros M en una cantidad de hasta un 10% en peso, por ejemplo desde un 0,1 hasta un 10% en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta un 4% en peso;

- amidas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, tales como la acrilamida y la metacrilamida, así como las N-(hidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amidas, preferentemente las N-metilolamidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida. Tales monómeros pueden estar contenidos en los monómeros N en una cantidad de hasta un 10% en peso, por ejemplo desde un 0,1 hasta un 10% en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta un 4% en peso;

- ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente ésteres de hidroxietilo y de hidroxipropilo y de hidroxibutilo, por ejemplo el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo y el metacrilato de hidroxipropilo. Tales monómeros pueden estar contenidos en el monómero M en una cantidad de hasta un 10% en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta 10% en peso, preferentemente desde un 0,5 hasta un 5% en peso;

- nitrilos etilénicamente insaturados con, preferentemente, 3 hasta 10 átomos de carbono tales como el acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Tales monómeros pueden estar contenidos en los monómeros M en una cantidad de hasta un 30% en peso, por ejemplo desde un 1 hasta un 30% en peso, preferentemente desde un 5 hasta un 20%;

- monómeros reactivos: a los monómeros reactivos pertenecen aquellos que presenten una funcionalidad reactiva adecuada para la reticulación. A éstos pertenecen, además de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, citados precedentemente, sus N-alquilolamidas y sus hidroxialquilésteres monómeros, que presenten un grupo carbonilo o un grupo epoxi, por ejemplo la N-diacetonacrilamida, la N-diacetonmetacrilamida, el acrilato de acetilacetoxietilo y el metacrilato de acetil acetoxietilo, el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo. Tales monómeros pueden estar contenidos en los monómeros N en una proporción de hasta un 10% en peso, por ejemplo desde un 0,5 hasta un 10% en peso;

- y monómeros reticulantes. A los monómeros reticulantes pertenecen aquellos que presenten, al menos, dos enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados, por ejemplo los diacrilatos o triacrilatos o bien los dimetacrilatos y los trimetacrilatos de alcoholes difuncionales y trifuncionales, por ejemplo el diacrilato de etilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol, el triacrilato de trimetilolpropano y el diacrilato de tripopilenglicol. Tales monómeros pueden estar contenidos en los monómeros M en una cantidad de hasta un 2% en peso, preferentemente en una proporción no mayor que el 1% en peso, por ejemplo desde un 0,01 hasta un 2% en peso, preferentemente desde un 0,01 hasta un 1% en peso. En una forma preferente de realización, los monómeros M no contienen incorporados por polimerización monómeros reticulantes.

Los monómeros preferentes (monómeros M3') son los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 hasta 10 átomos de carbono, sus amidas, sus ésteres de hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, sus N-(hidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono) amidas así como los nitrilos etilénicamente insaturados citados precedentemente. Los comonómeros especialmente preferentes son los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido itacónico.

En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento según la invención, la mezcla a ser polimerizada de los monómeros M contiene

- desde un 55 hasta un 70% en peso de estireno,

- desde un 29 hasta un 40% en peso de butadieno y

- desde un 1 hasta un 10% en peso al menos de un monómero M3, preferentemente al menos de un monómero M3' y, especialmente, de un ácido monocarboxílico o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado.

En otras forma preferente de realización de éste procedimiento, una parte del estireno, preferentemente desde un 5 hasta un 20% en peso referido a la cantidad total, está reemplazada por acrilonitrilo y/o por metacrilonitrilo. En esta forma de realización preferente, la mezcla a ser polimerizada contiene, por ejemplo

- desde un 30 hasta un 65 en peso de estireno,

- desde un 29 hasta un 44% en peso de butadieno,

- desde un 5 hasta un 25% en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y

- desde un 1 hasta un 10% en peso de un ácido monocarboxílico o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado.

ES 2 266 598 T3

En lo que se refiere al empleo de los polímeros obtenidos según el procedimiento de la invención, como aglutinantes en masas de recubrimiento, por ejemplo en pinturas de aplicación a brocha sobre papel o en pinturas se ha revelado ventajoso que el polímero, resultante de la polimerización, presente una temperatura de transición vítrea en el intervalo desde -20 hasta +50°C preferentemente en el intervalo desde 0 hasta 30°C. Como temperatura de transición vítrea se toma en este caso la temperatura denominada mid-point, que puede determinarse según la publicación ASTM 3418-82 mediante cromatografía de capa delgada (DSC).

La temperatura de transición vítrea puede controlarse a través de la mezcla de monómeros M empleada, de manera conocida.

Según la publicación de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] y Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Weinheim (1980), páginas 17, 18) es válida para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos de elevado peso molecular, con una buena aproximación

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

donde x^1, x^2, \dots, x^n significan los puentes másicos de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituidos respectivamente a partir de uno solo de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Estas últimas se conocen por la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) página. 169 o por la publicación de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989. Así pues, el poliestireno tiene una T_g de 380K y el polibutadieno tiene una T_g de 171 K o bien de 166 K.

Los ejemplos siguientes explicarán la invención sin limitarla en modo alguno.

La determinación del tamaño de las partículas del polímero se llevó a cabo mediante difracción de la luz según ISO 13321 con un aparato Malvern Autosizer 2c ¡en muestras al 0,01% en peso. La permeabilidad de la luz se determinó en muestras al 0,01% en peso con una longitud de la cubeta de 2,5 cm frente al agua pura, como referencia. La determinación de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo por medio de cromatografía de capa delgada según el método mid-point.

La determinación de las partes residuales volátiles se llevó a cabo mediante análisis por cromatografía gaseosa.

Ejemplo comparativo VI

Se dispusieron, en un recipiente de polimerización, 360 g de agua, 91 g de un polímero al 33% en peso (látex de poliestireno, d_{50} 30 nm) así como 10% de solución iniciadora (alimentación 2) y se calentaron a 95°C.

A continuación se añadieron, a través de dos alimentaciones separadas, comenzándose simultáneamente, en el transcurso de 2,5 horas, la cantidad residual de la emulsión de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador manteniéndose la temperatura en el recipiente de la polimerización. Una vez concluida la adición de los monómeros se enfrió a 90°C, a continuación se añadieron, en el transcurso de 2 horas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, una solución acuosa de 8,5 g de hidróperóxido de terc.-butilo en 90 g de agua así como una solución de 3,9 g de acetona y 15,7 g de una solución acuosa al 40% en peso de disulfito de sodio en 84 g de agua manteniéndose la temperatura. A continuación se añadieron 24,6 g de una solución de lejía de hidróxido de sodio al 25% en peso y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Alimentación 1

540,0 g de agua desionizada

33,6 g de solución de emulsionante

4,7 g de terpinoles (al 95%)

950,0 g de estireno

495,0 g de butadieno

45,0 g de ácido acrílico

12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso

ES 2 266 598 T3

Alimentación 2

15,0 g de peroxidisulfato de sodio en 230 g de agua.

5

Solución del emulsionante: mezcla formada por 3 partes en peso de una solución acuosa al 45% en peso de la sal en sodio del monododecildifeniléter disulfonado (DOWFAX 2A1, Dow Chemical) y 7 partes en peso de una solución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 15% en peso.

10 El contenido en materia sólida de la dispersión era aproximadamente del 52%. La permeabilidad a la luz fue del 73%. El tamaño medio en peso de las partículas d_{50} era de 122 nm. El valor del pH era de 6,3 y la temperatura de transición vítrea T_g fue de 27°C.

Ejemplo 1

15

Se dispusieron en un recipiente para la polimerización, 360 g de agua, 91 g de un polímero para la siembra al 33% en peso (látex de poliestireno, d_{50} 30 nm) así como un 10% de la solución del iniciador (alimentación 2) y se calentaron a 95°C.

20 A continuación se añadieron, a través de dos alimentaciones separadas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, en el transcurso de 2,5 horas la cantidad residual de la emulsión de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador manteniéndose la temperatura en el recipiente de polimerización. Al cabo de 2 horas desde el inicio de la alimentación 1 se añadieron, en el transcurso de 5 minutos, 30 g de butadieno al recipiente de la reacción. Una vez concluida la adición de los monómeros se enfrió a 90°C, a continuación se añadieron, en el transcurso de 2
25 horas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, una solución acuosa de 8,5 g de hidroperóxido de terc.-butilo en 90 g de agua así como una solución de 3,9 g de acetona y 15,7 g de una solución acuosa de disulfito de sodio al 40% en peso en 84 g de agua manteniéndose la temperatura. A continuación se añadieron 17 g de una lejía de hidróxido de sodio al 25% y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

30

Alimentación 1

540,0 g de agua desionizada

35 33,6 g de solución de emulsionante

5,0 g de terpinoles (al 90%)

950,0 g de estireno

40

495,0 g de butadieno

45,0 g de ácido acrílico

45 12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso

Alimentación 2

50 15 g de peroxidisulfato de sodio en 250 g de agua.

55 Solución del emulsionante: mezcla formada por 4 partes en peso de una solución acuosa al 45% en peso de la sal en sodio del monododecildifeniléter disulfonado (DOWFAX 2A1, Dow Chemical) y 6 partes en peso de una solución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 15% en peso.

El contenido en materia sólida de la dispersión fue aproximadamente del 50% en peso. La permeabilidad a la luz fue del 72%. El tamaño medio en peso de las partículas d_{50} era de 121 nm. El valor del pH era de 5,8 y la temperatura de transición vítrea T_g fue de 26°C.

60

Ejemplo comparativo V2

Se polimerizó, de la manera indicada en el ejemplo V1, bajo condiciones por lo demás idénticas, la emulsión de monómeros siguiente (alimentación 1).

65

ES 2 266 598 T3

Alimentación 1

- 540,0 g de agua desionizada
- 5 36,6 g de solución de emulsionante (véase V1)
- 4,2 g de terpinoles (al 90%)
- 950,0 g de estireno
- 10 495,0 g de butadieno
- 45,0 g de ácido acrílico
- 15 10,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso

El contenido en materia sólida de la dispersión fue aproximadamente del 56% en peso. La permeabilidad a la luz fue del 73%. El tamaño medio en peso de las partículas d_{50} fue de 116 nm. El valor del pH fue del 5,6 y la temperatura de transición vítrea T_g fue de 27°C.

Ejemplo 2

- 25 Se polimerizó, en la forma indicada en el ejemplo 1, bajo condiciones por lo demás idénticas, la siguiente emulsión de monómeros (alimentación 1):

Alimentación 1

- 30 540,0 g de agua desionizada
- 36,6 g de solución de emulsionante (véase V1)
- 35 4,2 g de terpinoles (al 90%)
- 950,0 g de estireno
- 40 495,0 g de butadieno
- 45,0 g de ácido acrílico
- 12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso.

45 El contenido en materia sólida de la dispersión fue aproximadamente el 52%. La permeabilidad a la luz fue del 70%. El tamaño medio de las partículas d_{50} fue de 126 nm. El valor del pH fue de 5,6 y la temperatura de la transición vítrea T_g fue de 28°C.

50 Ejemplo comparativo V3

Se dispusieron, en un recipiente para la polimerización, 330 g de agua, 180 g de un polímero al 33% en peso (látex de poliestireno, d_{50} 30 nm) así como 10% de la solución del iniciador (alimentación 2) y se calentaron a 95°C.

60 A continuación, se añadieron, a través de dos alimentaciones separadas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, en el transcurso de 2,5 horas, la cantidad residual de la emulsión de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador manteniéndose la temperatura en el recipiente de la polimerización. Una vez concluida la adición de los monómeros se enfrió a 85°C, se añadieron, en el transcurso de 2 horas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, una solución acuosa de 8,5 g de peróxido de terc.-butilo en 90 g de agua así como una solución de 3,9 g de acetona y 15,7 g de una solución acuosa al 40% en peso de disulfito de sodio en 84 g de agua manteniéndose la temperatura. A continuación se añadieron 24,6 g de una lejía de hidróxido de sodio al 25% en peso y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

65

ES 2 266 598 T3

Alimentación 1

- 540,0 g de agua desionizada
- 5 36,6 g de solución de emulsionante (véase V1)
- 5,0 g de terpinoles (al 90%)
- 800,0 g de estireno
- 10 640,0 g de butadieno
- 45,0 g de ácido acrílico
- 15 12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso

Alimentación 2

- 20 15 g de peroxidisulfato de sodio en 210 g de agua.

El contenido en materia sólida de la dispersión fue aproximadamente de 52% en peso. La permeabilidad de la luz fue del 83%. El tamaño medio de las partículas d_{50} fue de 107 nm. El valor del pH fue de 5,7 y la temperatura de la transición vítrea T_g fue de 6°C.

Ejemplo 3

30 Se dispusieron en un recipiente para la polimerización, 360 g de agua, 91 g de un polímero para la siembra al 33% en peso (látex de poliestireno, d_{50} 30 nm), 3,2 g de terpinoles así como un 10% de la solución del iniciador (alimentación 2) y se calentaron a 95°C.

35 A continuación se añadieron, a través de dos alimentaciones separadas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, en el transcurso de 2,5 horas, la cantidad residual de la emulsión de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador manteniéndose la temperatura en el recipiente de polimerización. Al cabo de 2 horas desde el inicio de la alimentación se añadieron otros 30 g de butadieno en el transcurso de 5 minutos al recipiente de la reacción. Una vez concluida la adición de los monómeros se enfrió a 85°C, se añadieron, en el transcurso de 2 h, comenzándose simultáneamente en el tiempo, una solución acuosa de 8,5 g de hidroperóxido de terc.-butilo en 90 g de agua así como una solución de 3,9 g de acetona y 15,7 g de una solución acuosa al 40% en peso de disulfito de sodio en 84 g de agua, manteniéndose la temperatura. A continuación se añadieron 24,6 g de una lejía de hidróxido de sodio al 25% en peso y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Alimentación 1

- 45 540,0 g de agua desionizada
- 36,6 g de solución de emulsionante (véase V1)
- 50 800,0 g de estireno
- 615,0 g de butadieno
- 45,0 g de ácido acrílico
- 55 12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso

Alimentación 2

- 60 15 g de peroxidisulfato de sodio en 210 g de agua.

65 El contenido en materia sólida de la dispersión era del 50% en peso aproximadamente. La permeabilidad a la luz fue del 73%. El tamaño medio en peso de las partículas d_{50} fue de 123 nm. El valor del pH fue de 5,5 y la temperatura de la transición vítrea T_g fue de 7°C.

ES 2 266 598 T3

Ejemplo 4

Se dispusieron, en un recipiente para la polimerización, 360 g de agua, 180 g de un polímero para la siembra al 33% en peso (látex de poliestireno, d_{50} 30 nm), así como 10% de la solución del iniciador (alimentación 2) y se calentaron a 90°C.

A continuación se añadieron, a través de dos alimentaciones separadas, comenzándose simultáneamente en el tiempo, en el transcurso de 2,5 horas, la cantidad residual de la emulsión de los monómeros y la cantidad residual de la solución del iniciador manteniéndose la temperatura en el recipiente de la polimerización. Al cabo de 2 horas desde el inicio de la alimentación se añadieron otros 60 g de butadieno en el transcurso de 5 minutos al recipiente de la reacción. Una vez concluida la adición de los monómeros se enfrió a 90°C, a continuación se añadieron, en el transcurso de 2 h, comenzándose simultáneamente en el tiempo, una solución acuosa de 8,5 g de hidroperóxido de terc.-butilo en 90 g de agua así como una solución de 3,9 g de acetona y 15,7 g de una solución acuosa al 40% en peso de disulfuro de sodio en 84 g de agua, manteniéndose la temperatura. A continuación se añadieron 24,6 g de una lejía de hidróxido de sodio al 25% en peso y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Alimentación 1

540,0 g de agua desionizada
36,6 g de solución de emulsionante (véase V1)
5,0 g de terpinoles
800,0 g de estireno
580,0 g de butadieno
45,0 g de ácido acrílico
12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso.

Alimentación 2

15 g de peroxodisulfato de sodio en 210 g de agua.

El contenido en materia sólida de la dispersión fue aproximadamente del 50% en peso. La permeabilidad de la luz fue del 82%. El tamaño medio de las partículas d_{50} fue de 104 nm. El valor del pH fue de 6,3 y la temperatura de la transición vítrea T_g fue de 5°C.

Ejemplo 5

La polimerización se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 1 con la diferencia de que no se añadieron terpinoles en la alimentación de los monómeros, sino que estaban contenidos en la carga inicial y la temperatura de la polimerización fue de 90°C.

La alimentación de los monómeros presentaba la siguiente composición:

540,0 g de agua desionizada
36,6 g de solución de emulsionante (véase V1)
800,0 g de estireno
640,0 g de butadieno
45,0 g de ácido acrílico
12,0 g de lejía acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso.

Todos los parámetros restantes del procedimiento corresponden a los del ejemplo 1.

ES 2 266 598 T3

El contenido en materia sólida de la dispersión fue aproximadamente del 50%. La permeabilidad a la luz fue del 72,5%. El tamaño medio de las partículas d_{50} fue de 120 nm. El valor del pH fue de 5,6 y la temperatura de la transición vítrea T_g fue de 5°C.

5

TABLA 1

Proporciones de componentes orgánicos volátiles de las dispersiones obtenidas antes de la desodorización física (en ppm, referido al peso total de la dispersión)

10	ejemplo	V1	1	V2	2
	butadieno	20	80	50	80
15	VCH	220	70	180	270
	etilbenzeno	20	10	20	20
	estireno	2500	900	1600	690
20	PCH	40	30	50	30
	terpinoles	440	470	390	400
25	Σ	3240	1560	2290	1490

	ejemplo	V3	3	4	5
30	butadieno	40	<10	30	50
	VCH	130	70	60	110
35	etilbenzeno	20	20	10	20
	estireno	1400	330	870	650
	PCH	100	40	40	30
40	terpinoles	450	170	430	290
	Σ	2110	640	1440	1440

45

50

55

60

65

ES 2 266 598 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros de estireno-butadieno mediante polimerización acuosa en emulsión por medio de radicales, de una mezcla de monómeros M, que contiene

- desde un 40 hasta un 80% en peso de estireno como monómero M1

- desde un 20 hasta un 60% en peso de butadieno como monómero M2 y

- desde un 0 hasta un 40% en peso, referido a 100% en peso de los monómeros, de comonómeros M3 etilénicamente insaturados, diferentes de estireno y de butadieno,

según un procedimiento de alimentación de los monómeros, en presencia de un 0,05 hasta un 0,5% en peso, referido al 100% en peso de los monómeros, al menos de un hidrocarburo KW con 6 hasta 20 átomos de carbono, elegido entre los compuestos que formen, por abstracción de un átomo de hidrógeno, un radical pentadienilo o un radical 1-fenil alilo, y α -metilestireno-dímero, **caracterizado** porque se aumenta la concentración del butadieno en la alimentación de los monómeros al menos en un 10% en peso, referido a los monómeros en la alimentación, durante un periodo de tiempo de al menos el 1% de la duración total de la alimentación, en un instante en el que se haya alimentado a la reacción de polimerización al menos el 70% de los monómeros a ser polimerizados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la concentración del butadieno en la alimentación de los monómeros se aumenta en este periodo de tiempo al menos en un 50% en peso.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque se alimenta a la reacción de polimerización, como alimentación de monómeros Mz1, una mezcla de monómeros que comprende estireno, butadieno y como en caso dado, monómeros M3 y, a continuación, cuando haya sido alimentado a la reacción de polimerización al menos en el 70% de la alimentación de monómeros Mz1, se alimenta a la reacción de polimerización desde un 0,5 hasta un 20% en peso de butadieno, referido a la cantidad total del butadieno a ser polimerizado como alimentación Mz1 paralelamente a la alimentación de monómeros Mz1.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se alimenta toda la alimentación Mz2 en el transcurso de un intervalo de tiempo que supone desde el 1 hasta el 20% de la duración de la alimentación Mz1.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque la proporción en peso del estireno en la alimentación de monómeros en el instante en que se acaba la alimentación de los monómeros, es menor que el 20% en peso.

6. Procedimientos según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se concluye la alimentación del estireno antes de que concluya la alimentación del butadieno.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el hidrocarburo KW se elige entre terpinoles, γ -terpinos y α -metilestireno-dímero.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se dispone en el recipiente para la polimerización al menos el 30% del hidrocarburo KW y la cantidad residual del hidrocarburo KW se alimenta a la reacción de polimerización durante su desarrollo.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el iniciador de la polimerización se elige entre compuestos inorgánicos y orgánicos con un grupo peróxido.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un 0,1 hasta un 10% en peso, al menos, de un látex para siembra.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los monómeros M3, diferentes del estireno y del butadieno, se eligen entre los ácidos monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos, monoetilénicamente insaturados, con 3 hasta 10 átomos de carbono, sus amidas, sus ésteres de hidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, sus N-(hidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono) amidas y nitrilos etilénicamente insaturados.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la mezcla de monómeros a ser polimerizada contiene

- desde un 55 hasta un 70% en peso de estireno,

- desde un 29 hasta un 44% en peso de butadieno y

- desde un 1 hasta un 10% en peso de, al menos, un monómero M3.

ES 2 266 598 T3

13. Procedimiento para reducir las partes volátiles en las dispersiones acuosas de polímeros de estireno-butadieno, que contienen, incorporados por polimerización

5 - desde un 40 hasta un 80% en peso de estireno como monómero M1

- desde un 20 hasta un 60% en peso de butadieno como monómeros M2

10 - desde un 0 hasta un 40% en peso, referido al 100% en peso de los monómeros, de comonómeros M3, etilénicamente insaturados, diferentes del estireno y del butadieno,

15 y que se preparan según el método de la polimerización en emulsión acuosa por medio de radicales de los monómeros M1 hasta M3 según un procedimiento de alimentación de los monómeros en presencia de un 0,05 hasta un 0,5% en peso, referido al 100% en peso de los monómeros, al menos de un hidrocarburo KW según la definición de la reivindicación 1, **caracterizado** porque se aumenta la concentración del butadieno en la alimentación de los monómeros durante un periodo de tiempo de al menos el 1% de la duración total de la alimentación, en al menos un 10% en peso, referido a los monómeros en la alimentación, en un momento en el que se haya alimentado a la reacción de polimerización al menos el 70% de los monómeros a ser polimerizados.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65