



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0904433-7 A2**

(22) Data de Depósito: 13/11/2009
(43) Data da Publicação: 21/09/2010
(RPI 2072)



★ B R P I 0 9 0 4 4 3 3 A 2 ★

(51) Int.Cl.:

C08L 9/00

C08L 9/08

C08J 3/00

C08J 3/02

(54) Título: **LÁTEX DE MICROGEL MODIFICADOS
POR HIDROXILA, ESTÁVEIS AO ARMAZENAMENTO**

(30) Prioridade Unionista: 13/11/2008 DE 102008056975.5

(73) Titular(es): Lanxess Deutschland GMBH

(72) Inventor(es): Werner Obrecht

(57) Resumo: LÁTEX DE MICROGEL MODIFICADOS POR HIDROXILA, ESTÁVEIS AO ARMAZENAMENTO. É descrita uma composição compreendendo um componente selecionado do grupo composto por um ácido resinico modificado (I), um ácido graxo (II) e uma mistura de um ácido resinico modificado (I) e um ácido graxo (II), em que o grau de neutralização do componente se encontra entre 104 e 165%. É descrita, adicionalmente, a sua utilização para a fabricação de microgéis.



LÁTEX DE MICROGEL MODIFICADOS POR HIDROXILA, ESTÁVEIS AO ARMAZENAMENTO

5 A presente invenção refere-se a microgéis e composições de emulsificadores que encontram utilização na fabricação destes microgéis. Um objeto adicional da presente invenção é um processo para a fabricação dos microgéis e das composições de emulsificadores. Além disso, a presente invenção refere-se à utilização das composições de emulsificadores para a fabricação de microgéis.

10 Microgéis são conhecidos por diversas denominações, exemplarmente como microgéis e partículas de borracha. Microgéis são descritos, dentre outros, em EP 0 405 216 A, DE 42 20 563 A, DE 197 01 488 A e DE 197 01 487. Microgéis são aplicados, por exemplo, na melhoria da processabilidade de misturas de borracha, bem como na melhoria das
15 propriedades de vulcanizados, em especial na melhoria das propriedades físicas como tensão, resistência à tração, resistência à abrasão, resistência ao rolamento, aquecimento por esforço dinâmico (*heat-build-up*) e resistência à derrapagem em molhado. Em virtude destas melhorias de propriedades, os microgéis prestam-se, em especial, à utilização na fabricação de diversos
20 componentes de pneus, em especial de bandas de rodagem.

Também são conhecidos microgéis funcionalizados. Microgéis funcionais são descritos, por exemplo, em EP 1 152 030 A, EP 1 664 158 A, EP 1 149 866 A, EP 1 149 867 A, EP 1 298 166 A, EP 1 291 369 A, EP 1 245 630 A e EP 1 520 732 A, nos quais microgéis modificados por hidroxila são de
25 especial interesse. Microgéis modificados por hidroxila são utilizados, por exemplo, em poliuretanos (consultar DE 199 19 459 A). Na fabricação de bandas de rodagem, os microgéis modificados por hidroxila são freqüentemente aplicados em combinação com materiais de enchimento contendo ácido silícico, pelo que são obtidos pneus com rendimento funcional
30 melhorado.

Para a obtenção de boas características de vulcanizado, os géis modificados por hidroxila funcionalizados são, por exemplo, "amarrados", respectivamente "ativados" na matriz da borracha. Ativadores apropriados são compostos organo-silícicos de enxofre (EP 1 063 259 A), isocianetos
35 multifuncionais (EP 1 110 986 A), isocianatosilanos (WO 02/12389 A), bem como reduções de resina fenólica (WO 02/32990 A). Além disso, é conhecido

que, para a obtenção de boas propriedades físicas dos vulcanizados contendo gel, é necessário um alto teor de grupos hidroxila de continuidade superficial (EP 1 520 732 A). Disto resulta uma demanda por microgéis com grupos hidroxila que apresentem um alto teor de grupos hidroxila.

5 Para a fabricação de tais microgéis modificados por hidroxila são empregados, em especial, dois processos:

Em um primeiro processo, para a introdução de grupos funcionais por enxertia, monômeros com grupos funcionais são enxertados em um microgel não-modificado em fase de látex. Para a modificação por hidroxila, 10 utilizam-se, por exemplo, os acrilatos, ou melhor, metacrilatos de hidroxietanol, hidroxipropanol e hidroxibutanol. O microgel não modificado, que é utilizado como base de enxerto, é obtido, por exemplo, por reticulação de um látex de borracha basicamente não reticulado por meio de dicumilperóxido (DE 100 35 493 A). *Este procedimento para a fabricação de microgéis modificados por* 15 *hidroxila é relativamente complexo por conta das numerosas etapas necessárias.*

Em um segundo processo, obtém-se os látex dos microgéis modificados por hidroxila por copolimerização (de mais de dois monômeros) em uma etapa de reação pelo método de emulsão. Respectiveiros métodos são 20 descritos em EP 1 664 158 A, EP 1 149 866 A, EP 1 149 867 A, EP 1 298 166 A, EP 1 291 369 A e EP 1 245 630 A. Os sistemas de emulsificadores utilizados nas mencionadas patentes baseiam-se em ácidos sulfônicos, ácidos resínicos modificados, ácidos graxos e misturas destes.

Na utilização de misturas de emulsificadores à base de ácidos 25 sulfônicos (EP 1 664 158 A) ou de misturas de emulsificadores à base de, predominantemente, sulfonatos e pequenas quantidades de carboxilatos, são obtidos látex dos microgéis hidroxilados com estabilidade suficientemente alta de látex. Na coagulação destes látex de borracha, entretanto, formam-se partículas bem finas de diâmetro menor do que 2 mm, as quais, em larga 30 escala técnica, não são quantitativamente separáveis do soro do látex por meio de peneiras. Desta forma, ocorrem consideráveis perdas de rendimento.

Na utilização de emulsificadores à base de ácidos resínicos modificados (EP 1 149 866 A, EP 1 149 967 A e EP 1 298 166 A), respectivamente de misturas sem melhor definição de proporções de ácidos 35 resínicos modificados com ácidos graxos (EP 1 291 369 A e EP 1 245 630 A), formam-se látex, os quais, na coagulação, resultam em partículas

suficientemente grandes, de modo que estas possam ser separadas do soro do látex sem perdas de rendimento com o auxílio de, por exemplo, peneiras.

A estabilidade, entretanto, dos látex contendo hidroxila desta forma produzidos, não é suficiente. Por uma insuficiente estabilidade, entende-se, especialmente no tocante à invenção, que possa ocorrer uma coagulação do látex durante a polimerização em emulsão, uma coagulação do látex durante a remoção de componentes superficiais por destilação de vapor de água, uma coagulação do látex durante o transporte dos látex por meio de bombas, uma mudança do tamanho das partículas e/ou uma coagulação do látex no armazenamento do látex.

A insuficiente estabilidade do látex leva assim, em especial, às seguintes desvantagens:

1) Durante a polimerização formam-se camadas de polímero na parede do reator. Por conta disto, o tempo de vida útil do reator é reduzido e um maior empenho de limpeza se faz necessário.

2) Durante a remoção de monômeros não transformados por meio de destilação por vapor de água, ocorre uma coagulação parcial ou total dos látex. Por conta disto, os rendimentos são significativamente reduzidos e se faz necessário um maior empenho de limpeza dos agregados nos quais é realizada a destilação por vapor de água.

3) Por conta de uma redução da estabilidade ao cisalhamento, ocorre, em procedimentos de bombeamento, uma coagulação parcial ou quantitativa do látex. Por conta disto, os rendimentos são igualmente reduzidos.

4) Durante a fabricação de microgéis hidroxilados a partir dos ensinamentos do estado da técnica, ocorre um incremento do diâmetro aparente das partículas do látex e uma coagulação do látex durante um armazenamento do látex sem aplicação de forças de cisalhamento.

Especialmente em microgéis com teores de hidroxila superiores a 5% em peso, resultam os mencionados problemas de estabilidade do látex.

Considerando o estado da técnica apresentado, a primeira tarefa da presente invenção é a de disponibilizar microgéis contendo grupos hidroxila que apresentem estabilidade suficiente em estado de látex, e que forneçam partículas de tamanho suficiente na coagulação do látex.

Além disso, os microgéis deveriam apresentar um teor de gel preferencialmente alto, especialmente de mais de 70% em peso.

Adicionalmente, a presente invenção deve resolver, especialmente, também a tarefa de disponibilizar microgéis com um teor de hidroxila, na medida do possível, alto, determinado como número de hidroxila (índice OH).

Finalmente, a presente invenção deve resolver também a tarefa de
5 disponibilizar microgéis com um índice de turgescência menor do que 30.

Em relação à fabricação dos microgéis desejados, é adicionalmente uma tarefa da presente invenção, disponibilizar um procedimento de fabricação de microgéis com melhoradas estabilidade ao cisalhamento e de armazenamento. Os assim obtidos microgéis devem, preferencialmente, ser
10 *produzidos de modo economicamente viável com tempos curtos de polimerização, especialmente preferenciais com tempos de polimerização abaixo de 10 horas, e preferencialmente com altos rendimentos de polimerização, especialmente preferenciais com rendimentos de polimerização de mais de 80%.*

15 Além disso, os microgéis obtidos a partir do processo conforme a invenção, devem fornecer, na coagulação do látex, partículas suficientemente grandes, preferencialmente de mais de 5mm, que possam ser muito bem separadas do soro do látex por meio de peneiras.

Esta tarefa é resolvida através da utilização de uma composição
20 específica de emulsificadores, a qual é utilizada para a fabricação de microgéis.

Objeto da invenção é, então, primeiramente, uma composição de emulsificadores.

A composição de emulsificadores conforme a invenção é caracterizada por compreender pelo menos um componente selecionado do
25 grupo composto por um ácido resínico modificado (I), um ácido graxo (II) e uma mistura de um ácido resínico modificado (I) e de um ácido graxo (II), em que o grau de neutralização do componente se encontra entre 104 e 165%.

O grau de neutralização refere-se aqui ou a um dos compostos isolados do ácido resínico modificado (I), respectivamente ácido graxo (II), ou à
30 mistura total de ácido resínico modificado (I) e ácido graxo (II).

Constatou-se, conforme a invenção, que, pela utilização desta composição específica de emulsificadores na fabricação de microgéis por polimerização em emulsão, resultam microgéis que apresentam melhoradas estabilidade ao cisalhamento e ao armazenamento.

35 Ao mesmo tempo, a qualidade dos microgéis obtidos com respeito a outras propriedades físicas, corresponde pelo menos à qualidade de microgéis

convencionais conhecidos do estado da técnica.

Os microgéis assim obtidos podem apresentar um teor de gel geralmente de mais de 70% em peso, preferencialmente de mais de 75% em peso, especialmente preferencial de mais de 80% em peso.

5 Os microgéis obtidos por meio da utilização da composição de emulsificadores conforme a invenção, apresentam, além disso, um índice de turgescência em geral de menos de 30, preferencialmente menos de 25, especialmente preferencial de menos de 20.

Além disso, os microgéis apresentam um teor de monômeros
10 hidroxilados polimerizados maior do que 0,1% em peso. O número de hidroxila dos microgéis obtidos é, em geral, maior do que 0,5.

Além disso, os microgéis podem, preferencialmente, ser obtidos de modo economicamente viável, especialmente preferencial com tempos de polimerização abaixo de 10 horas, e rendimentos de polimerização
15 preferencialmente altos, especialmente preferencial de mais de 80%.

Finalmente, os microgéis fornecem na coagulação do látex partículas suficientemente grandes, preferencialmente de mais de 5 mm, de modo que estas possam ser eficientemente separadas do soro do látex por meio de peneiras.

20 **Sistemas de Emulsificadores**

A presente invenção disponibiliza um sistema de emulsificadores, no qual é utilizado pelo menos um ácido resínico modificado (I) e pelo menos um ácido graxo (II).

No contexto da presente invenção, e na composição do
25 emulsificador conforme a invenção, podem, entretanto, ser utilizados vários ácidos resínicos modificados (I) diferentes, por exemplo 2, 3, 4 ou 5 diferentes ácidos resínicos.

No contexto da presente invenção, e na composição do emulsificador conforme a invenção, podem, entretanto, ser utilizados vários
30 ácidos graxos (II) diferentes, por exemplo 2, 3, 4 ou 5 diferentes ácidos graxos.

A utilização dos sais alcalinos dos ácidos graxos na fabricação de polímeros é conhecido há tempos (Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Parte 1, páginas 192-194, Georg Thieme Verlag, 1961). O comprimento da cadeia dos ácidos graxos
35 compreende entre 6 e 22 átomos de carbono. Ácidos graxos mono ou poliinsaturados também são adequados. Os ácidos podem, como dito, ser

aplicados isoladamente ou como mistura de ácidos de diferentes comprimentos de cadeia. Caso seja aplicada uma mistura, o teor de ácidos graxos com comprimento de cadeia de 16 a 18 átomos de carbono deveria ser $\geq 80\%$.

5 A utilização simultânea de diversos e diferentes ácidos resínicos modificados (I), com diversos e diferentes ácidos graxos (II), é possível no contexto da presente invenção.

Por ácido resínico modificado (I) entende-se, no contexto da presente invenção, um ácido resínico obtido por meio de dimerização, desproporcionalização, e/ou hidratação de ácidos resínicos não-modificados. 10 Respective ácidos resínicos modificados são obtidos através das mencionadas modificações, partindo-se de ácidos resínicos não-modificados, os quais, por sua vez, são selecionados do grupo constituído por ácido primário, ácido neoabiético, ácido abiético, ácido levopimárico e ácido palustrínico.

15 Em uma modalidade especialmente preferencial da presente invenção, o ácido resínico modificado é um ácido resínico desproporcionado (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Edição, Volume 31, páginas 345-355). O ácido resínico desproporcionado preferencial, como ácido resínico modificado, está disponível comercialmente.

20 Os ácidos resínicos utilizados são ácidos diterpênicos carbônicos tricíclicos obtidos de raízes, bálsamo de pinheiro e óleo de pinho. Estes chamados ácidos resínicos modificados podem, por exemplo, ser transformados em ácidos resínicos desproporcionados, como descrito em W. Bardendrecht, L.T. Lees in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 12, 525 - 538, Verlag Chemie, Weinheim - New-York 1976. Na 25 forma de seus sais alcalinos, são usados predominantemente ácidos resínicos desproporcionados como emulsificadores para a fabricação de polímeros e látex (W. Bardendrecht, L.T. Lees in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 12, 530, Verlag Chemie, Weinheim - New York 1976).

30 Ao lado do ácido resínico modificado (I), a composição conforme a invenção compreende adicionalmente um ácido graxo (II).

Os ácidos graxos contém, preferencialmente, 6 a 22 átomos de carbono por molécula, especialmente preferencial de 6 a 18 átomos de carbono por molécula. Eles podem ser completamente saturados ou conter na molécula 35 uma ou mais ligações duplas ou triplas.

Exemplos de ácidos graxos apropriados conforme a invenção são ácido capróico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido óleo, ácido linólico e ácido linolênico.

Os ácidos carbônicos podem, em uma modalidade adicional da presente invenção, apresentar-se como, por exemplo, óleo de rícino, sementes de algodão, óleo de amendoim, óleo de linhaça, gordura de côco, óleo de semente de palmeira, óleo de oliva, óleo de canola, óleo de soja, óleo de peixe e sebo bovino (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 13, S. 75-108).

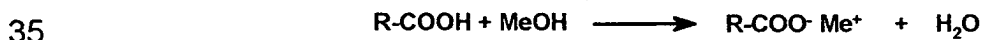
Ácidos carbônicos preferenciais derivam-se do sebo bovino e são parcialmente hidrogenados. O ácido esteárico é, por este motivo, especialmente preferencial.

Tanto os ácidos resínicos quanto os ácidos graxos estão comercialmente disponíveis como ácidos carbônicos livres, em forma total ou parcialmente neutralizada.

Para a determinação do suplemento alcalino na polimerização, os ácidos resínicos e ácidos graxos a serem utilizados são caracterizados por titulação acidimétrica (Maron, S. H., Ulevitch, I. N., Elder, M. E. „Fatty and Rosin Acids, Soaps, and Their Mixtures, Analytical Chemistry, Vol. 21, 6, 691-695; Maron, S. H.; Madow, B. P.; Borneman, E. „The effective equivalent weights of some rosin acids and soaps“ Rubber Age (1952), 71-72). Desta maneira, são determinados os teores de ácidos carbônicos livres e de sais emulsificadores, para calcular as misturas de ácidos resínicos/graxos utilizados na polimerização para o almejado atingimento dos graus de neutralização.

Como, no caso dos emulsificadores, se trata de misturas com peso molecular médio desconhecido, é necessária, em um primeiro passo, uma caracterização titrimétrica dos emulsificadores utilizados para o exato atingimento do grau de neutralização, a qual é, preferencialmente, executada conforme o presente procedimento.

O grau de neutralização dos emulsificadores contendo grupos hidroxila (R-COOH), calcula-se com base na seguinte fórmula estequiométrica, em que em um grau de neutralização de 100%, todos os grupos hidroxila do emulsificador são neutralizados com uma quantidade equimolar de um composto metal hidróxido (MeOH).



Me = metal hidróxido

Para o atingimento de boa estabilidade de látex, o grau de neutralização da mistura ácido resínico/graxo é importante. O grau de neutralização dos ácidos resínicos (I) e dos ácidos graxos (II) importa, preferencialmente, em 104 a 165%, preferencialmente 106 a 160%,
5 especialmente preferencial 110 a 155%, em que, em um grau de neutralização de 100%, entende-se uma formação integral de sais e, em um grau de neutralização de mais de 100%, entende-se um respectivo excedente de bases.

Para a neutralização dos ácidos resínicos e graxos podem ser
10 utilizadas bases, por exemplo, LiOH, NaOH, KOH, NH₃ e/ou NH₄OH. Preferenciais para tal são bases que não formam sais de difícil dissolução nos ácidos. Especialmente preferenciais são LiOH, NaOH, KOH e NH₄OH.

A neutralização dos ácidos carbônicos pode, assim, ocorrer antes da efetiva utilização da composição de emulsificadores, preferencialmente,
15 entretanto, como neutralização in-situ no carregamento do reator ou em um recipiente separado antes da subministração ao reator de polimerização.

Os ácidos resínicos e graxos podem ser utilizados, como componente único ou em conjunto, como emulsificador na fabricação de microgéis, em que a quantidade de ácido resínico ou graxo ou a soma de ácido
20 resínico e graxo importa em 2,2 a 12,5 partes em peso, preferencialmente 2,5 a 10 partes em peso, especialmente preferencial 2,8 a 7,5 partes em peso, respectivamente referindo-se a 100 partes em peso da mistura monomérica.

A relação de peso dos sais de ácido resínico (I) e ácido graxo (II) encontra-se, preferencialmente, entre 0,05 : 1 e 15 : 1, especialmente
25 preferencial 0,08 : 1 e 12 : 1.

Além dos componentes obrigatórios, ou seja, pelo menos um sal de um ácido resínico (I) e pelo menos um sal de um ácido graxo (II), a composição de emulsificadores conforme a invenção pode apresentar outros componentes.

Deste modo, a composição de emulsificadores conforme a invenção
30 pode compreender adicionalmente, por exemplo, emulsificadores neutros e aniônicos.

A utilização de emulsificadores adicionais é possível, mas não indispensável, em especial, na polimerização, bem como acréscimo na sequência da polimerização, para a fabricação de microgéis. Podem ser
35 utilizados emulsificadores aniônicos e não-iônicos. Exemplos de emulsificadores aniônicos são sulfatos alcalinos, por exemplo n-dodecil-sulfato

(por exemplo Texapon® K12 da Cognis); sulfonatos alcalinos (por exemplo Mersolat® K30 da Lanxess Deutschland GmbH); aril sulfonatos (por exemplo Marlon® da Sasol Germany GmbH); bis-nafatalin-sulfonatos (por exemplo Baykanol® PQ da Lanxess Deutschland GmbH); e mono e diésteres do ácido sulfo ambárico (sal de sódio do ácido dioctil sulfo ambárico). Emulsificadores não- iônicos apropriados são óxido de polietileno e óxido de polipropileno, bem como copolímeros destes dois monômeros. Também são apropriados produtos de adição do óxido de etileno e óxido de propileno em fenóis alifáticos e aromáticos, assim como em aminas. Também podem ser utilizados estabilizadores poliméricos neutros ou aniônicos. Exemplos destes são álcool polivinílico, celuloses de hidróxi- alquila, polivinil-
10 pirrolidona e poliacrilato de sódio.

Através da utilização dos emulsificadores neutros e aniônicos, por um lado, a estabilidade de látex é melhorada e, por outro lado, o tamanho das
15 partículas de borracha formadas na coagulação dos látex diminui. Por este motivo, a adição dos emulsificadores neutros e aniônicos é preferencialmente controlada com respeito à sua seleção e quanto à sua quantidade. Comumente, a adição de emulsificadores aniônicos, quando estes são utilizados, fica na faixa de 0 a 0,5 partes em peso, preferencialmente de 0 a
20 0,25 partes em peso, especialmente preferencial de 0 a 0,1 partes em peso.

A presente composição de emulsificadores é utilizada, preferencialmente, na fabricação de microgéis.

A presente invenção compreende, portanto, também a utilização da presente composição como sistema emulsificador, em especial para a
25 fabricação de dispersões de microgéis contendo grupos hidroxila estáveis ao armazenamento, em que, no contexto da presente invenção, dispersões de microgéis contendo grupos hidroxila estáveis ao armazenamento são entendidos como sendo microgéis que não ultrapassam um determinado acréscimo do diâmetro das partículas em função do tempo de armazenamento.

30 Outro objeto da presente invenção é um processo para a fabricação de um microgel, no qual a presentemente definida composição é utilizada como emulsificador.

Os microgéis assim obtidos podem apresentar um teor de gel de 10 a 100% em peso, em que, mediante a utilização da composição de
35 emulsificadores conforme a invenção, é possível fabricar microgéis com um

teor de gel geralmente de mais de 70% em peso, preferencialmente mais de 75% em peso, especialmente preferencial de mais de 80% em peso.

Os microgéis obtidos mediante a utilização da composição de emulsificadores conforme a invenção, apresentam adicionalmente um índice de turgescência geralmente de menos de 30, preferencialmente menos de 25, especialmente preferencial menos de 20.

Os microgéis apresentam adicionalmente um teor de monômeros hidroxilados polimerizados de mais de 0,1% em peso. O número de hidroxila dos microgéis obtidos é geralmente maior do que 0,5.

10 A fabricação dos microgéis é realizada preferencialmente por polimerização em emulsão.

No contexto da presente invenção, a composição de emulsificadores conforme a invenção, no processo conforme a invenção, é utilizada preferencialmente em uma quantidade de pelo menos 2,2 partes em peso, especialmente preferencial 2,5 partes em peso, respectivamente referindo-se a mais abaixo melhor descrita composição monomérica.

15 No contexto da presente invenção, a composição de emulsificadores conforme a invenção, no processo conforme a invenção, é utilizada preferencialmente em uma quantidade de 2,2 a 12,5 partes em peso, preferencialmente 2,5 a 10 partes em peso, especialmente preferencial de 2,8 a 7,5 partes em peso, respectivamente referindo-se a 100 partes em peso da mistura monomérica.

Especialmente preferidos intervalos são quantidades de 2,2 a 10,00% em peso e adicionalmente preferidos 2,5 a 8,00% em peso.

25 A polimerização é executada, preferencialmente, a uma temperatura de 10 a 100°C, especialmente preferencial 12 a 90°C, em especial 15 a 50°C.

Assim, é possível que a polimerização em emulsão seja realizada em modo isotérmico, parcialmente adiabático ou totalmente adiabático.

O processo conforme a invenção, por adicionalmente compreender uma etapa de coagulação, a qual é executada a temperaturas acima da temperatura de vitrificação do microgel. A temperatura de coagulação nesta fica, preferencialmente, pelo menos 10°C, especialmente preferida 15°C, em especial 20°C, acima da temperatura de vitrificação do microgel. A manutenção desta temperatura de coagulação prevista conforme a invenção, exerce uma influência também definidora sobre o tamanho das partículas dos microgéis obtidos.

A seguir serão descritos mais detalhadamente os componentes dos microgéis utilizados em conjunto com a composição de emulsificadores, conforme a invenção.

Monômeros

5 Para a fabricação dos microgéis são utilizadas composições monoméricas, constituídas por dienos conjugados (A), monômeros vinil aromáticos (B), monômeros reticuladores (C) e monômeros contendo grupos hidroxila (D), em que a quantidade total de monômeros é de 100 partes em peso.

10 Em uma modalidade adicional da presente invenção, é também possível fabricar um microgel reticulado hidroxilado a partir de apenas três componentes, ou seja, dos componentes (A), (C) e (D) ou (B), (C) e (D).

Como dienos conjugados (A), são utilizados preferencialmente 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno e cloropreno. Preferenciais são 1,3-butadieno e isopreno.

São aplicados preferencialmente 0 a 94,9% de peso, preferencialmente 0 a 94,0% em peso, especialmente preferencial 0 a 93,5% em peso do dieno (A), respectivamente relacionado a 100 partes em peso dos monômeros utilizados na polimerização.

20 Como monômeros vinil aromáticos (B), são aplicados, por exemplo, estireno, α -metil-estireno, 2-metil-estireno, 3-metil-estireno, 4-metil-estireno, 2,4-dimetil-estireno, 2,4-diisopropil-estireno, 4-terc-butil-estireno ou terc-butoxi-estireno. Preferenciais são o estireno e o α -metil-estireno. São aplicados geralmente 0 a 94,9% em peso, preferencialmente 0 a 94,0% em peso, especialmente preferencial 0 a 93,5% em peso dos monômeros vinil aromáticos (B), respectivamente relativos a 100 partes em peso dos monômeros utilizados na polimerização.

Como monômeros reticuladores (C), são aplicados monômeros que contém pelo menos 2 ligações duplas na molécula. A estes pertencem os (meta)acrilatos de dióis com 1 a 20 átomo de carbono, como etanodiol-di(meta)acrilato, 1,2-propanodiol-di(meta)acrilato, 1,3-propanodiol(meta)acrilato, 1,2-butanodiol-di(meta)acrilato, 1,3-butanodiol-di(meta)acrilato, 1,2-butanodiol-di(meta)acrilato, 1,6-hexanodiol-di(meta)acrilato (C1), polietilenoglicol (meta)acrilatos e polipropilenoglicol-di(meta)acrilatos, bem como dióis baseados em polímeros mistos de óxido de etileno e óxido de propileno com graus de polimerização de 1 a 25 (C2), dióis

baseados em tetrahidrofuran polimerizado com graus de polimerização de 1 a 25 (C3), os bis- e tris-(meta)-acrilatos de álcoois trivalentes como trimetilol-propano-di(meta)acrilato, trimetilol-propano-tri(meta)acrilato, glicerina-di(meta)acrilato, (C4), os bis- e tris e tetra-(meta)-acrilatos de álcoois tetravalentes como pentaeritritol-di(meta)acrilato, pentaeritritol-tri(meta)acrilato e pentaeritritol-tetra(meta)acrilato (C5), compostos polivinílicos aromáticos (C6) como divinilbenzeno, diisopropenilbenzeno, trivinilbenzeno, assim como demais compostos com pelo menos dois grupos vinila como trialil-cianurato, trialil-isocianurato, vinil éster de ácido de cróton e alil éster de ácido de cróton (C7).

10 Preferenciais são os ésteres dos ácidos (meta)acrílicos de etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol, assim como o composto polivinílico divinil-benzeno.

Os monômeros reticuladores (C) são aplicados em uma quantidade de 0,1% em peso a 15% em peso, preferencialmente 0,5 a 12,5% em peso, especialmente preferencial 1 a 7,5% em peso, respectivamente relativo a 100 partes em peso dos monômeros utilizados na polimerização.

Ao lado de uma série de outros parâmetros, como a quantidade de regulador, o rendimento da polimerização e a temperatura de polimerização, são o teor de gel e o índice de turgescência influenciados principalmente pela quantidade de monômero reticulador (C). Além disso, através do monômero (C), é aumentada a temperatura de vitrificação dos homo e/ou copolímeros constituídos pelos respectivos e não reticulados monômeros (A).

Como monômeros contendo grupos hidroxila (D), são geralmente aplicados hidróxi-alkil(meta)acrilatos (D1), hidróxi-alkil-crotonatos (D2), mono(meta)acrilatos de polióis (D3), amidos insaturados modificados por grupos hidroxila (D4), compostos vinil aromáticos contendo grupos hidroxila (D5) assim como demais monômeros contendo grupos hidroxila (D6).

Hidróxi-alkil(meta)acrilatos (D1) são, por exemplo, 2-hidróxi-etil(meta)acrilato, 3-hidróxi-etil(meta)acrilato, 2-hidróxi-propil(meta)acrilato, 3-hidróxi-propil(meta)acrilato, 2-hidróxi-butil(meta)acrilato, 3-hidróxi-butil(meta)acrilato e 4-hidróxi-butil(meta)acrilato.

Hidróxi-alkil-crotonatos (D2) são, por exemplo, 2-hidróxi-etil-crotonato, 3-hidróxi-etil-crotonato, 2-hidróxi-propil-crotonato, 3-hidróxi-propil-crotonato, 2-hidróxi-butil-crotonato, 3-hidróxi-butil-crotonato e 4-hidróxi-butil-crotonato.

Mono(meta)acrilatos de polióis (D3) derivam-se de álcoois mono ou multivalentes, como etilenoglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, assim como etilenoglicol e propilenoglicol oligomerizados, os quais contém de 1 a 25 das mencionadas unidades de glicol.

Amidos insaturados modificados por grupos hidroxila (D4) são, por exemplo, monômeros como N- hidróxi- metil (meta) acrilamida, N-(2-hidróxi-etil)(meta)acrilamida e N,N- bis(2-hidróxi-etil)(meta)acrilamida.

Compostos vinil aromáticos contendo grupos hidroxila (D5) são 2-hidróxi-estireno, 3-hidróxi-estireno, 4-hidróxi-estireno, 2-hidróxi- α -metil-estireno, 3-hidróxi- α -metil-estireno, 4-hidróxi- α -metil-estireno e álcool 4-vinil- benzílico.

Demais monômeros contendo grupos hidroxila (D6) são, por exemplo, álcool (meta) alílico.

Os monômeros contendo grupos hidroxila (D) são aplicados em uma quantidade preferencial de 0,1 a 20% em peso, preferencialmente 0,5 a 15% em peso, especialmente preferencial 1 a 12,5% em peso, respectivamente relativo a 100 partes em peso dos monômeros utilizados na polimerização.

Por meio da relação entre os monômeros polimerizados (A), (B), (C) e (D), é definida a temperatura de vitrificação do microgel. Para uma estimativa da temperatura de vitrificação, pode ser aplicada a equação de Fox-Flory, em que para a temperatura de vitrificação do microgel, em uma primeira aproximação, a participação, em peso, dos monômeros (A) e (B) é decisiva.

$$T_g = \frac{m_A}{T_{gA}} + \frac{m_B}{T_{gB}}$$

25 Tg: temperatura de vitrificação do copolímero
 Tg_A: temperatura de vitrificação do homopolímero A
 Tg_B: temperatura de vitrificação do homopolímero B
 m_A: participação em peso do monômero A
 m_B: participação em peso do monômero B

Utilizam-se apropriadamente na equação de Fox-Flory, para os homopolímeros dos monômeros (A) e (B), como polibutadieno, poliisopreno, poliestireno, poli-4-metil- estireno e poli(α)etil- estireno, as seguintes temperaturas de vitrificação:

Polibutadieno: -80°C;
 Poliisopreno: -65°C;

Poliestireno: 100°C;

Poli-4-metil- estireno: 104°C;

Poli(α)etil- estireno 115°C.

Temperaturas de vitrificação de outros homopolímeros e (A) e (B) encontram-se em J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Wiley & Sons 1975.

Por copolimerização com os monômeros reticuladores (C), as temperaturas de vitrificação ficam, via de regra, de 1°C a 10°C mais altas do que as dos respectivos homo ou copolímeros não-reticulados, sendo que as temperaturas de vitrificação dos microgéis, em uma primeira aproximação, se elevam proporcionalmente ao grau de reticulação. Em microgéis fracamente reticulados, as temperaturas de vitrificação ficam apenas cerca de 1°C mais altas do que nos respectivos homo ou copolímeros. Em microgéis altamente reticulados, as temperaturas de vitrificação podem ficar até 10°C mais altas do que as temperaturas de vitrificação dos correspondentes homo ou copolímeros não-retificados. A influência dos monômeros contendo grupos de hidroxila (D) sobre Tg é, em uma primeira aproximação, desprezível.

As temperaturas de vitrificação dos géis fabricados por meio do processo ficam comumente na faixa de -78°C a 150°C, preferencialmente entre -78°C e 125°C.

Através da quantidade de monômeros retificadores (C), bem como através da quantidade de regulador (será mais bem descrito abaixo), o rendimento da polimerização e a temperatura de polimerização, serão ajustados o teor de gel e o índice de turgescência do gel. Através da escolha e quantidade do reticulador, podem ser alcançados teores de gel de 10 a 100% em peso. Teores de gel preferenciais ficam, entretanto, acima de 70% em peso, especialmente preferencial acima de 75% em peso, em especial acima de 80% em peso.

Os índices de turgescência dos microgéis resultantes ficam geralmente abaixo de 30, preferencialmente abaixo de 25, especialmente preferenciais abaixo de 20.

O teor de grupos hidroxila é determinado através da transformação dos microgéis isolados do látex e secos por transformação com anidrido de ácido acético e subsequente titulação do então liberado ácido acético com KOH conforme DIN 53240. O consumo de KOH é equivalente ao teor de hidroxila dos géis e é identificado como número de hidroxila com a dimensão mg KOH/g de polímero.

O número de hidroxila dos microgéis resultantes fica geralmente entre 0,5 e 200, em especial entre 1 e 150, preferencialmente entre 5 e 100, respectivamente por g de microgel seco.

Ativadores

- 5 Iniciadores de polimerização apropriados são compostos que se decompõem em radicais. A estes pertencem compostos que contém uma unidade $-O-O-$ (compostos peroxo), assim como uma unidade $-N=N-$ (composto azo). Aos compostos peroxo, pertencem peróxido de hidrogênio, peroxodissulfatos, peroxodifosfatos, perboratos, hidroperóxidos, perácidos, perácidos de éster e peróxidos. Peroxodissulfatos apropriados são peroxodissulfatos de sódio, potássio e amônia. Hidroperóxidos apropriados são terc-butil-hidroperóxido, cumil-hidroperóxido e p-metano-hidroperóxido. Peróxidos apropriados são peróxido de benzoil, 2,4-dicloro-benzoil-peróxido, perbenzoato de ter-butila e di-ter-butilperóxido. Compostos azo apropriados
- 10 são azo-bis-isobutironitrila e azo-bis-ciclo-hexanonitrila.
- 15

- Peróxido de hidrogênio, perácidos, perácidos de éster, peroxodissulfato, peroxodifosfato e perborato podem ser aplicados também, em combinação com agentes redutores, como ditionita, sulfenatos, sulfinatos, sulfitos, metabisulfitos, disulfitos, açúcares, carbamida, tio- carbamida, xantogenatos, tio- xantogenatos, sais de hidraziníio e perthio carbonato.
- 20

- Sistemas ativadores, obtidos através da combinação entre um agente oxidante e um agente redutor, são chamados de sistemas redox. Adicionalmente, subministra-se a tais sistemas redox, como catalisador, sais de compostos metálicos transitórios como ferro, cobalto ou níquel em combinação com agentes complexantes apropriados, como sódio-etileno-diam-tetracetato, nitrilo triacetato de sódio, assim como difosfato de potássio. Com o agente complexante pretende-se que o sal do metal transitório permaneça soluto também em meio alcalino. Um sistema redox preferencial constitui-se de p-metano-hidroperóxido, sódio-formaldeído- sulfoxilato, sulfato de ferro (II) e sódio-etileno-diamino-acetato.
- 25
- 30

- A quantidade de iniciador de polimerização geralmente é de 0,001 a 10 partes em peso, em especial 0,5 a 10 partes em peso, preferencialmente 1 a 6 partes em peso, respectivamente relativos a 100 partes em peso de monômeros utilizados. A quantidade molar de agente redutor preferencialmente fica entre 50% e 500%, especialmente preferencial 60% a 400%, em especial
- 35

70 a 300%, respectivamente relativos à quantidade molar do agente oxidante empregado.

5 A quantidade molar de agente complexante refere-se à quantidade de metal transitório empregado e pode importar em até um décuplo de quantidade equimolar.

A velocidade de reação é controlada por meio da quantidade do iniciador de polimerização.

10 A subministração parcelada de todos os componentes bem como de componentes isolados do sistema de iniciação é preferido para o ajuste da velocidade de reação desejada. Preferencialmente, para o início da polimerização, são subministrados ao reator 30% do agente redutor em combinação com ferro e agente complexante. As quantidades restantes de agentes redutores e oxidantes são, neste caso, subministradas porcionada ou continuamente à mistura de reação. Através da velocidade de subministração dos componentes ativadores é possível manobrar, com certos limites, a

15 velocidade de reação.

Reguladores

Como reguladores podem ser empregados, por exemplo, mercaptanas, dissulfeto de xantogênio, tioglicóis, dissulfeto de tiuram,

20 hidrocarbonetos halogenados, lineares ou ramificados, e hidrocarbonetos ramificados.

As mercaptanas apresentam, preferencialmente, de 6 a 20 átomos de carbono.

Exemplos de mercaptanas apropriadas são n-hexil-mercaptano, n-dodecil-mercaptano, 2,4,4'-trimetil-pentano, 2,2',4,6,6'-pentametil-heptano-4-

25 tiol, 2,4,4'-tetrametil-heptano-4-metano- tiol e 2,2',4,6,6',8,8'- heptametil-nonano-4-tiol.

Exemplos de dissulfetos de xantogênio são dissulfeto de dimetil-xantogênio, dissulfeto de dietil- xantogênio e dissulfeto de diisopropil-

30 xantogênio.

Exemplos de dissulfetos de tiuram são dissulfeto de tetrametil-tiuram, dissulfeto de tetraetil- tiuram e dissulfeto de tetrabutil- tiuram.

Exemplos de hidrocarbonetos halogenados são tetraclorocarbono, etilbromida e metiliodida.

Exemplos de hidrocarbonetos ramificados são tais os quais um radical de H pode facilmente ser separado, como pentafeniletano, 2,4-difenil,4-metil-1-penteno, dipentenos, assim como terpenos como α -terpeno e γ -terpeno.

Preferenciais são as misturas de dodecil-mercaptano à base de triisobuteno e tetrapropeno, os quais são adquiríveis, por exemplo, da Lanxess Deutschland GmbH ou Cevron Philips. O regulador, caso utilizado, 'e empregado preferencialmente em uma quantidade de at'e 2,50 partes em peso, especialmente preferencial at'e 2,00 partes em peso, em especial at'e 1,00 partes em peso, respectivamente relativo a 100 partes em peso na mistura de monômeros.

Rendimento de Polimerização

Os rendimentos de polimerização obtidos através do processo conforme a invenção, encontram-se, em geral, entre 65 e 100%, preferencialmente entre 70 e 100%, especialmente preferencial entre 80 e 100%. Os altos rendimentos de polimerização são vantajosos para o atingimento dos seguintes objetivos:

1. Elevada retirada espaço/tempo de microgel;
2. Redução da carga de temperatura na retirada de monômeros não transformados por meio de *stripping* com vapor de água; e
3. Estabelecimento de altos graus de reticulação de gel com teores de gel acima de 70% em peso e índice de turgescência menor do que 30.

Demais Componentes de um Princípio de Polimerização

Quantidade de Água

A quantidade de água utilizada na polimerização em emulsão, fica, preferencialmente, entre 150 e 900 partes em peso, especialmente preferencial entre 180 e 700 partes em peso, em especial entre 200 e 400 partes em peso, respectivamente relativo a 100 partes em peso da mistura de monômeros.

Aditivos Salinos

Para a redução da viscosidade durante a polimerização, podem ser adicionados à fase aquosa sais de cátions monovalentes como sódio, potássio e amônio. Os respectivos ânions podem ser mono ou bivalentes. Exemplos para os eletrólitos utilizados são cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de amônia, sulfato de sódio, sulfato de potássio, sulfato de amônia, nitrato de sódio, nitrato de potássio e nitrato de amônia. Preferencial é cloreto de potássio. Os sais são adicionados em uma quantidade de , preferencialmente,

0,01 a 1,0 parte sem peso, preferencialmente 0,05 a 0,25 partes em peso, respectivamente relativos a 100 partes em peso da mistura de monômeros.

Paralisantes

Para a paralisação da polimerização, podem, em geral, ser empregados hidroxilamina, dialquil-hidroxilamina e hidrazina, bem como os seus sais derivados.

Exemplos específicos de paralisantes são sulfato de hidroxilamônia, dietil- hidroxilamina, diisopropil- hidroxilamina, assim como sulfato de hidrazínio. Adicionalmente podem ser utilizados como paralisantes o dimetil- ditio-carbamato, sais do ácido hidróxi-ditio-carbônico, hidróxiquinona, fenóis aromáticos como terc-butil-benzocatecol, perthio carbonato e fenotiazina. Preferencialmente são utilizados agentes paralisantes que sejam livres de nitroasaminas e que não possuam componentes nitrosáveis.

A dosagem dos paralisantes é de, preferencialmente, 0 a 2,5 partes em peso, especialmente preferencial 0,05 a 2,00 partes em peso, em especial 0,10 a 0,50 partes em peso, respectivamente relativos a 100 partes em peso da mistura de monômeros.

Como a fabricação de gel por polimerização ocorre com altos rendimentos e como os géis possuem uma parte insolúvel alta bem como baixos índices de turgescência em toluol, uma paralisação da polimerização não é absolutamente imprescindível e pode, no contexto da presente invenção, deixar de existir.

Remoção de Monômeros Residuais após a Polimerização

Após o encerramento da polimerização, o látex resultante é tratado para a Remoção de monômeros não transformados, bem como de componentes superficiais com vapor de água. Para tanto são aplicadas temperaturas preferencialmente de 70 a 150°C, sendo que a temperaturas abaixo de 100°C é reduzida a pressão.

Antes da Remoção dos componentes superficiais, pode ocorrer uma pós-estabilização do látex com emulsificadores.

Caso um emulsificador seja empregado para a pós-estabilização, valem as regras descritas anteriormente.

Como emulsificadores para a pós-estabilização o sistema de emulsificadores conforme a invenção também pode ser utilizado.

Para isto utilizam-se apropriadamente os emulsificadores mencionados anteriormente em quantidades de 0 a 2,5% em peso,

preferencialmente 0 a 1,5% em peso, respectivamente relativos à mistura de monômeros inicialmente empregada.

Adição de Antidegradantes

Antes ou durante a coagulação do látex, são adicionados antidegradantes ao látex. Para tal prestam-se antidegradantes fenólicos e amínicos. Antidegradantes fenólicos apropriados são fenóis alquilados, assim como fenóis estericamente impedidos como 2,6-di- terc- butil- fenol, 2,6-di-terc-butil-p-kresol (BHT), 2,6-di- terc- butil-4-etil- fenol, 2,2-metileno- bis-(4-metil-6-terc- butil- fenol) (BHP). Preferenciais são BHT e BHP.

Quando uma coloração dos géis não faz diferença, podem ser usados também antidegradantes amínicos à base de fenilenodiamina. Exemplos são N-isopropil- N'-fenil- p- fenilenodiamina (IPPD), N-1,3-dimetilbutil- N'- fenil- p- fenilenodiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentileno- N'-fenil- p- fenilenodiamina (7PPD) e N,N'- bis- 1,4- (1,4- dimetilpentileno)- p- fenilenodiamina (77PD). Preferenciais são os chamados antidegradantes amínicos. Antidegradantes amínicos são preferencialmente utilizados quando dos géis modificados por hidroxila são empregados para a fabricação de pneus.

A quantidade adicionada de antidegradantes fica, comumente, na faixa de 0,1 a 2,5% em peso.

Coagulação do Látex

A coagulação do látex ocorre normalmente por eletrólitos, os quais podem ser empregados também em combinação com agentes de precipitação poliméricos auxiliares. Através da utilização de sais dos ácidos resínicos e graxos sem a adição de emulsificadores aniônicos, catiônicos e neutros, a obtenção de tamanhos de partícula maiores do que 5 mm na coagulação do látex é possível sem problemas, enquanto estiverem sendo cumpridos os critérios de temperatura abaixo descritos.

Eletrólitos, conforme a presente invenção, são, em especial, ácidos e sais. Como ácidos podem ser utilizados, por exemplo, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico e ácido acético. Como sais são empregados sais de metais mono, bi ou trivalentes. Os respectivos anions dos sais são mono ou bivalentes. Exemplos para os eletrólitos utilizados são cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, sulfato de potássio, nitrato de sódio, nitrato de potássio, sulfato de sódio, sulfato de potássio, cloreto de magnésio, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, sulfato de alumínio e alumes

como sulfato de potássio alumínio ou sulfato de sódio alumínio. Preferenciais são cloreto de sódio, sulfato de sódio, cloreto de magnésio, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, sulfato de alumínio e alumes como sulfato de potássio alumínio ou sulfato de sódio alumínio.

- 5 Combinações de ácidos e sais também são possíveis. Combinações preferenciais são cloreto de sódio/ácido sulfúrico, sulfato de magnésio/ácido sulfúrico, cloreto de cálcio/ácido acético, sulfato de potássio alumínio/ácido sulfúrico, assim como sulfato de alumínio/ácido sulfúrico.

- 10 As quantidades de eletrólito necessárias para a coagulação do látex importam geralmente em 0,1 a 100% em peso, preferencialmente 0,2 a 50% em peso, especialmente preferencial 0,5 a 10% em peso de eletrólito, respectivamente relativo ao microgel.

- 15 Agentes de precipitação poliméricos auxiliares podem ser não iônicos, aniônicos, catiônicos ou anfóteros. Eles não são utilizados isoladamente, mas em combinação com os eletrólitos acima citados.

- Exemplos de agentes de precipitação poliméricos auxiliares não iônicos são dióxido de polietileno, adutos de óxido de etileno em condensados de alquil- fenol/ formaldeído, polioxipropileno, adutos de polioxipropileno em condensados de alquil- fenol/formaldeído, produtos copoliméricos de adição de 20 óxido de etileno e óxido de propileno em condensados de (alquil)fenol/formaldeído assim como em ácidos graxos, polímeros de bloco à base de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, polivinil- pirrolidona, derivados de celulose, como descrito em DE 2 332 096 A, DE 2 425 441 A e DE 2 751 786 A, gelatinas, acetato de polivinila total ou parcialmente 25 saponificado assim como polissacarídeos, como descrito em DE 3 043 688 A.

Exemplos de agentes de precipitação poliméricos auxiliares aniônicos são os sais de ácidos poliacrílicos.

- 30 Agentes de precipitação poliméricos auxiliares catiônicos baseiam-se comumente em poli(meta)acrilamida, bem como em copolímeros de epícloridrina e dialquilaminas, como dimetilamina como descrito em US 4,920,176.

- 35 Agentes de precipitação poliméricos auxiliares preferenciais são produtos de adição de polímeros de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno em resinas de fenol/formaldeído, as quais possuem, conforme descrito em EP 0 779 301 A, um ponto de turvação entre 10 e 100°C,

preferencialmente entre 20 e 70°C, bem como polímeros hidrossolúveis à base de celulose.

5 As quantidades de agentes de precipitação poliméricos auxiliares importam em 0,01 a 5 partes em peso, preferencialmente 0,05 a 2 partes em peso, respectivamente relativos a 100 partes em peso do microgel.

10 A coagulação do látex é executada na faixa de temperatura de 10 a 150°C, preferencialmente a temperaturas de 10 a 20°C acima da temperatura de vitrificação (Tg). Para a fabricação de partículas suficientemente grandes com dimensões de mais de 5 mm, a temperatura de coagulação deveria, preferencialmente, ser pelo menos 10°C, preferencialmente pelo menos 15°C, especialmente preferencial pelo menos 20°C maior do que a temperatura de vitrificação do gel.

15 Para a lavagem utiliza-se água em uma quantidade geralmente de 0,5 a 50 partes em peso, preferencialmente 1 a 20 partes em peso, especialmente preferencial 2 a 10 partes em peso, respectivamente relativo a 100 partes em peso de microgel.

Como água de lavagem pode ser utilizada tanto água deionizada quanto água não deionizada.

20 A temperatura da água de lavagem, é preferencialmente, idêntica à temperatura utilizada na coagulação do látex.

A lavagem pode ser executada de forma contínua ou descontínua. Preferencialmente utiliza-se para a lavagem das partículas um processo no qual a lavagem é realizada de forma contínua em contra corrente.

Métodos de Análise

25 A determinação da estabilidade ao cisalhamento ocorre no látex, o qual foi tratado com vapor de água para a Remoção dos monômeros residuais e demais componentes superficiais. O látex contém somente os emulsificadores que foram empregados na polimerização. Ao látex não foram igualmente adicionados antidegradantes.

30 Para a determinação da estabilidade do látex são aplicados dois métodos:

1) Acompanhamento do diâmetro do látex em relação ao tempo de armazenamento do látex à temperatura ambiente.

35 2) Determinação da estabilidade ao cisalhamento em relação do tempo de armazenamento do látex à temperatura ambiente.

Para a determinação da estabilidade ao cisalhamento, o látex foi inicialmente filtrado por um filtro com 50 µm de largura de trama. Para a determinação da estabilidade ao cisalhamento, foram colocados respectivamente 80 ± 0,5 g de látex em um copo com diâmetro interno de 58 mm e uma altura de 144,5 mm. O valor de pH e a concentração de matéria sólida do látex não foram adaptados. O esforço de cisalhamento do látex ocorreu através de um Ultraturrax T 18 Basic da empresa IKA® Werke GmbH & Co. KG, em que foi utilizado um disco de mistura dentado com um diâmetro de 16,9 mm. A distância entre a face inferior do disco de mistura e o fundo do copo era de 12,7 ± 3 mm. Para a determinação da estabilidade ao cisalhamento, o látex foi submetido por 10 min à temperatura ambiente a uma rotação de 14.000 ± 200 min⁻¹. Após isso, foi determinada a quantidade de coagulado formado durante o cisalhamento. Para tanto, o látex foi filtrado em um filtro de 50 µm de largura de trama. O coagulado filtrado foi separado e secado no secador à vácuo a 60°C até o atingimento da constância de peso. A quantidade de coagulado foi referenciada à quantidade de matéria sólida presente no látex antes do esforço de cisalhamento. Para o cálculo percentual da quantidade de coagulado formada, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{Quantidade de Matéria Sólida [g]} = \frac{\text{Quant. Látex [g]} \times \text{Concentr. Látex [\% em peso]}}{100\%}$$

$$\text{Quantidade de Coagulado [\%]} = \frac{\text{Quant. Coagulado seco [g]}}{\text{Quantidade de Matéria Sólida [g]}} \times 100\%$$

Um látex é então suficientemente estável ao cisalhamento, quando, nesta definição, a quantidade de coagulado formada for menor do que 5% em peso.

Pelos látex não correspondentes à invenção da série de ensaio (1), fica claro que a quantidade de coagulado formada no cisalhamento do látex está correlacionada ao incremento do tamanho das partículas durante o tempo de armazenamento.

A determinação do diâmetro das partículas das partículas de látex ocorreu, em dependência ao tempo armazenamento, em um látex filtrado (largura de trama da peneira: 50 µm) através de dispersão luminosa dinâmica (DLS). Para a medição foi utilizado um Zetasier® (modelo NANO ZS) de MALVERN INSTRUMENTS LTD., WORCESTERSHIRE, INGLATERRA. Para a medição foram inseridas, respectivamente, uma gota do látex a ser examinado

com uma pipeta plástica de 1 ml em um vasilhame de medição preenchido com água deionizada. O látex assim diluído foi homogeneizado por a dupla até tripla agitação.

- Foi encontrado que o diâmetro das partículas de látex, determinado por dispersão luminosa dinâmica, aumenta durante o armazenamento do látex. No decorrer dos trabalhos, mostrou-se que um látex é estável por tanto tempo quanto o diâmetro das partículas estiver com valores menores do que 100 nm. Em diâmetros de partículas entre 100 e 170 nm, estabilidade do látex não é suficiente. Diâmetros de mais de 170 nm não foram observados, pois o látex já havia coagulado anteriormente. Por conta destas observações, um látex estável ao cisalhamento e ao armazenamento pode alterar pouco apenas o seu tamanho de partículas em dependência do tempo de repouso. Para o atingimento de uma estabilidade ao armazenamento suficiente, o diâmetro das partículas necessita ficar abaixo de 100 nm também em um tempo de repouso do látex de mais de 4 semanas.

- Para a determinação do teor de partes insolúveis de polímero (teor de gel) e do índice de turgescência, 250 mg de polímeros são turgidos em 25 ml de toluol por 24 horas sob agitação a 23°C. Após isso, o gel ($MG_{molhado}$) (molhado), turgido em toluol, é separado por centrifugação a 20.000 rpm e pesado e, na seqüência, secado a 70°C até o atingimento da constância de peso e novamente pesado MG_{seco} .

O teor de gel corresponde à parte insolúvel em toluol a 23°C. Este é calculado pela seguinte fórmula:

$$Teor\ de\ gel[\%] = \frac{MG_{seco}}{250} \cdot 100$$

- O índice de turgescência (QI) é calculado através da seguinte fórmula:

$$QI = \frac{MG_{molhado}}{MG_{seco}}$$

- O teor de gel e o índice de turgescência dependem, em especial, do tipo e quantidade do monômero reticulador (C), da quantidade do regulador e do rendimento da polimerização. O teor de gel importa preferencialmente em mais de 70% em peso, especialmente preferencial mais de 75% em peso, em especial mais de 80% em peso. O índice de turgescência importa preferencialmente em menos de 30, preferencialmente menos de 25.

A determinação da temperatura de vitrificação (T_g) ocorreu mediante DSC, em que foi utilizado o equipamento DSC-2 da empresa Perkin-Elmer. No primeiro ciclo de medição, a prova é resfriada a -130°C com nitrogênio líquido de 320 K/min. e aquecida a 150°C com uma taxa de aquecimento de 20 K/min. No segundo ciclo de medição, é resfriada novamente a -130°C e aquecida a 20 K/min. A T_g é determinada no segundo ciclo de medição.

As temperaturas de vitrificação T_g dos microgéis ficam geralmente na faixa de -78 a 150°C , preferencialmente de -78 a 120°C , especialmente preferencial de -75 a 125°C .

Exemplos

Fabricação de Microgéis

Para a fabricação dos microgéis foram utilizadas as seguintes substâncias (veja série de ensaios (1) a (8)). Nestas tabelas, todos os componentes do receituário estão relacionados a 100 partes em peso da mistura de monômeros.

Monômeros

- 1) Butadieno (99%, desestabilizado) da Lanxess Deutschland GmbH
- 2) Estireno (98%) da KMF Chemie Handels GmbH
- 3) Trimetilol-propano-trimetacrilato (96%) da Aldrich; Numero do produto: 24685-0; (Abreviação: TMPTMA)
- 4) Hidróxi-etil-metacrilato (97% da Arcos; Abreviação: HEMA)

Emulsificadores

- 5) ácido resínico desproporcionado (abreviado como HS) – calculado como ácido livre partindo-se da quantidade empregada de Dresinate® 835 (Abieta Chemie GmbH; D-86358 – Gersthofen)

O lote de Dresinate® 835 empregado, foi caracterizado por meio do teor de matéria sólida, bem como pelos componentes do emulsificador, presentes como sal de sódio, ácido livre e corpos neutros.

O teor de matéria sólida foi determinado conforme a regra publicada em Maron, S. H.; Madow, B. P.; Borneman, E. „The effective equivalent weights of some rosin acids and soaps“ Rubber Age, April 1952, 71-72.

Como valor médio de três provas alíquotas do lote de Dresinate® 835 empregado, foi apurado um teor de matéria sólida de 71% em peso.

As partes de emulsificador presentes como sal de sódio e como sal livre, foram determinada por titrimétrica conforme o processo descrito em Maron, S. H., Ulevitch, I. N., Elder, M. E. „Fatty and Rosin Acids, Soaps, and Their Mixtures, Analytical Chemistry, Vol. 21, 6, 691-695.

- 5 Para a determinação (em um exemplo 2), foram dissolvidos 1,213 g de Dresinate® 835 (71%) em uma mistura de 200 g de água destilada e 200 g de isopropanol destilado, misturados com um excedente de soda cáustica (5 ml 0,5 N NaOH) e titulado de volta com 0,5 N de ácido clorídrico. O desenrolar da titulação foi acompanhado por medição potenciométrica de pH. A avaliação da
- 10 curva de titulação ocorreu como descrito em Analytical Chemistry, Vol. 21, 6, 691-695.

Em três provas alíquotas do Dresinate® empregado, foi o obtido como valor médio:

	Teor total de emulsificador:	2,70 mmol/g _{massa seca}
15	Sal de Na:	2,42 mmol/g _{massa seca}
	Ácido livre:	0,28 mmol/g _{massa seca}

- Com ajuda das massas molares para o sal de Na do ácido abiético desproporcionado (324 g / mol), bem como da massa molar para o ácido abiético desproporcionado livre (302 g / mol), foram calculadas as participações
- 20 em peso do sal de Na, ácido livre e não compreendidas partes do lote empregado de Dresinate® 835:

Sal de sódio da resina desproporcionada:	78,4% em peso
Ácido resínico desproporcionado livre:	8,5% em peso
Partes não compreendidas (corpos neutros):	13,1% em peso

- 25 Nos seguintes receituários, as quantidades empregadas de Dresinate® 835 nas polimerizações foram convertidas em ácido livre (abreviado como HS) e indicados como partes em peso relativas a 100 partes em peso de monômeros. Nesta conversão, o corpo neutro não foi considerado.

- Para compreender a conversão das quantidades de ácido abiético
- 30 desproporcionado (HS) indicadas nas tabelas, com base nas quantidades empregadas de Dresinate® 835, seja anexada a seguinte tabela:

Pesagem de Dresinate® 835	Quantidade calculada de ácido abiético desproporcionado (sem corpos neutros)
[g massa seca]	[g massa seca]
0,25	0,20
0,5	0,41
1,0	0,82
1,5	1,22
2,0	1,63
2,5	2,04
3,0	2,45
3,5	2,86
4,0	3,26
4,5	3,67
4,75	3,87
5,0	4,08

6) ácido esteárico parcialmente hidrogenado – abreviado como FS (Edenor® da empresa Cognis Oleo Chemicals)

O teor total de emulsificador e o peso molecular médio do lote de Edenor® HtiCT N utilizado foi determinado de forma titrimétrica com auxílio dos seguintes métodos: Maron, S. H., Ulevitch, I. N., Elder, M. E. „Fatty and Rosin Acids, Soaps, and Their Mixtures, Analytical Chemistry, Vol. 21, 6, 691-695; Maron, S. H.; Madow, B. P.; Borneman, E. „The effective equivalent weights of some rosin acids and soaps“ Rubber Age (1952), 71 71-2). Na titulação (em um exemplo) foram dissolvidos 1,5 g de Edenor® em uma mistura de 200g de água destilada e 200 g de isopropanol destilado, misturados com um excedente de 15 ml NaOH (0,5 mol / l) e titulado de volta com 0,5 m de ácido clorídrico.

Por meio disso foi obtido como valor médio de três partes alíquotas do lote de Edenor® HtiCT N empregado:

Teor total de emulsificador: 3,637 mmol/g_{massa seca}
 Massa molar (ácido livre): 274,8 mg/mmol

Nos seguintes receituários, as quantidades empregadas de ácido esteárico parcialmente hidrogenado (como comercialmente disponíveis) foram indicadas como “ácido livre = FS”.

O cálculo dos graus de neutralização a serem atingidos, indicados nas tabelas, foi realizado com base nos teores dos diferentes compostos dos lotes de Dresinate® e Edenor® HtiCT N empregados, obtidos de forma titrimétrica. O estabelecimento dos graus de neutralização ocorreu em todos os

5 exemplos das séries piloto (1) a (8) com hidróxido de potássio.

Reguladores

6) terc-dodecil-mercaptano da Chevron Phillips Chemical Company LP (Sulfole® 120)

7) terc-dodecil-mercaptano da Lanxess Deutschland GmbH

10 A fabricação de microgéis ocorreu por polimerização em emulsão em um autoclave de 20 litros com misturador. Nos princípios de polimerização descritos na série de ensaio (1), foram empregados 2,15 kg de monômeros com 0,17 g de 4-metoxi-fenol (Arcos Organics, código do produto: 126001000, 99 %). Nos princípios de polimerização descritos nas séries de ensaio (2) a (8),

15 foram utilizados respectivamente 4,3 kg de monômero com 0,34 g de 4-metoxi-fenol (Arcos Organics, código do produto: 126001000, 99 %). As quantidades totais de emulsificadores e de água indicadas nas tabelas (descontando as quantidades demandadas para a fabricação da pré-mistura aquosa e das soluções de p-metano-hidroperóxi – ver abaixo) foram, respectivamente, junto

20 com emulsificadores e quantidades de hidróxido de potássio necessárias para o estabelecimento dos graus de neutralização indicados nas tabelas 1 a 8, expostas ao autoclave.

Após o aquecimento da mistura de reação a 30°C, foram as na série de ensaio (1) listados princípios de polimerização, respectivamente adicionados

25 ao autoclave 50% de recém fabricadas soluções aquosas de pré-mistura (4%). Estas soluções de pré-mistura eram compostas de:

	0,284g	ácido etileno- diamino- tetra- acético (Fluka, No. 03620)
30	0,238g	sulfato de ferro (II) * 7 H ₂ O (Riedel de Haen, No. 12354) (calculado sem água cristalina)
	0,576g	Rongalit C, Na-Formaldeído-sulfoxilato-2-hidrato (Merck- Schuchardt, No. 8.06455) (calculado sem água cristalina)
35	0,874g	fosfato trissódico * 12 H ₂ O (Acros, No. 206520010) (calculado sem água cristalina)

Para a ativação das polimerizações descritas na série de ensaio (1), foram empregados em soma 1,4 g p-metano-hidro-peróxido (Trigonox NT 50 da Akzo-Degussa), os quais foram emulsificados em 200 ml da solução de emulsificadores fabricada no reator. Para o início da polimerização foram utilizados 50% desta emulsão (0,7 g Trigonox NT 50).

No atingimento de 30% do rendimento, os restantes 50% da solução pré-mistura, bem como a emulsão de metano-hidro-peróxido.

Nas séries de ensaio (2) a (8), em comparação à série de ensaio (1), foi dosada a quantidade dobrada destes componentes no reator, tanto no início da polimerização quanto no estabelecimento de um rendimento de polimerização de 30%.

A condução da temperatura durante a polimerização ocorreu por estabelecimento da quantidade de refrigerante e temperatura de refrigeração nas faixas de temperatura indicadas nas tabelas.

No atingimento de um rendimento de polimerização de mais de 85% (usualmente: 90% a 100%), a polimerização foi paralisada por meio da adição de uma solução aquosa de 2,35 g de dietil- hidroxilamina (DEHA, Aldrich, No. 03620).

Remoção de Componentes Superficiais

Para a remoção de componentes superficiais do látex, o latex foi submetido a uma destilação por vapor de água em pressão normal.

Como antidegradante foi adicionada ao látex, antes da coagulação do látex, uma dispersão de 50% de Vulkanox® KB (1,25% em peso Vulkanos® relativos à matéria sólida). A dispersão de Vulkanox® KB era composta de:

360g	água deionizada (água DW)
40g	alquil- fenol- poliglicol- éter (Emulsificador NP 10 da Lanxess Deutschland GmbH)
400g	Vulkanox® KB da Lanxess Deutschland GmbH

A fabricação da dispersão de Vulkanox® KB ocorreu a 95 - 98°C com auxílio de um Ultraturrax.

Coagulação do Látex e Restauração

A coagulação dos látex das séries de ensaio (1) a (8) ocorreu de forma descontinuada em uma caldeira aberta e, aquecível e misturável de 55 l com válvula de fundo. Para a coagulação do látex foram empregados respectivamente 16 l de látex com as concentrações de matéria sólida indicadas na tabela e respectivamente 15 l de veículo de precipitação. O

veículo de precipitação era constituído de água deionizada, na qual foi dissolvido tanto cloreto de cálcio quanto necessário para que resultasse, em cada coagulação do látex, uma quantidade de cloreto de cálcio de 1,77% em peso de cloreto de cálcio, referindo-se ao microgel (matéria sólida). A execução da coagulação do látex ocorreu, em que o látex, sob agitação, foi adicionado ao veículo de precipitação aquecido. Após a adição do látex, o conteúdo arrefecido da caldeira foi aquecido à temperatura do veículo de precipitação antes da adição do látex, e mantido nesta temperatura até que a clarificação do soro (10-15 min).

A temperatura, à qual o veículo de precipitação foi aquecido antes da adição do látex, orientou-se na temperatura de vitrificação do microgel. Nos ensaios, nos quais a temperatura de vitrificação do microgel ficava abaixo de 0°C, era suficiente aquecer o veículo de precipitação a 50°C, para obter partículas de microgel suficientemente grandes com um diâmetro de aprox. 5 mm.

Nas séries de ensaio (5) a (8), assim como no ensaio 16 (série 3), foram atingidos látex com temperaturas de vitrificação de microgel acima de 0°C. Para atingir, na coagulação destes látex de microgel, partículas com diâmetros maiores do que 5 mm, o veículo de precipitação teve de ser aquecido a uma temperatura maior ou igual a 15°C acima da respectiva temperatura de vitrificação do microgel, antes do látex de microgel correspondente poder ter sido adicionado ao veículo de precipitação.

Na coagulação do látex ($T_g=62^\circ\text{C}$) resultante do ensaio 16* (série de ensaio 3) com uma solução aquosa de cloreto de cálcio, foram obtidas, a 60°C e 70°C, partículas como um tamanho insuficiente de menos de 2 mm. A 75°C, o tamanho das partículas ficou na faixa de 2 a 5 mm. A uma temperatura de coagulação de $80 \pm 2^\circ\text{C}$, o tamanho das partículas ficou acima de 5 mm.

Na coagulação do látex ($T_g=103,5^\circ\text{C}$) resultante do ensaio 49* (série de ensaio 8) com uma solução aquosa de cloreto de cálcio, foram obtidas, a temperaturas do veículo de precipitação de 95 a 98°C, apenas partículas com um tamanho insuficiente de até 2 mm.

Após a clarificação do soro, a dispersão de partículas foi misturada com 20 l de água deionizada e reservada sem agitação. Após 15 a 30, a dispersão de partículas talhou (exceto no ensaio 49*). O soro foi descartado através de uma válvula de fundo. Depois, as partículas remanescentes na caldeira foram suspensas com 40 l de água deionizada (25°C) sob agitação.

Após a coagulação, as partículas foram separadas da água de lavagem por meio de uma peneira com largura de trama de 2 mm, desidratadas previamente por via mecânica até uma umidade residual de 20 a 30% e, descontinuadamente, secas em um armário de secagem à vácuo sob
 5 passagem de um fluxo de ar a 70°C até uma umidade residual menor ou igual a 0,5% em peso.

Nas partículas resultantes da coagulação do látex do ensaio 49*, as quais, ao contrário dos outros ensaios não talharam após a adição de 20 l de água deionizada, mas sim sedimentaram. Neste ensaio, o soro de látex
 10 restabelecido foi escumado. A lavagem seguiu como nos demais ensaios por solução com 40 l de água deionizada a 25°C. Para a separação das partículas da água de lavagem, foi utilizada uma peneira de 2 mm. A restauração restante das partículas ocorreu conforme descrito acima.

Nas seguintes tabelas serão utilizados os seguintes índices:

- 15 1) Butadieno (não estabilizado)
- 2) Estireno (estabilizado com 100 a 150 ppm de 4-terc- butil- benzocatecol)
- 3) Trimetilol- propano- tri- metacrilato (96% da Aldrig)
- 4) Hidróxi- etil- metacrilato (97% da Arcos)
- 20 5) A quantidade de ácido resínico desproporcionado (abreviado como HS), calculada da quantidade de Dresinate 835 empregada
- 6) Edenor HtiCT N da empresa Oleo Chemicals (abreviado como FS)
- 25 7) Terc- dodecil-mercaptano (Sulfol® 120 da Cevron Phillips)
- 8) Terc- dodecil-mercaptano (Lanxess Deutschland GmbH)

Exemplos conforme a invenção estão a seguir identificados com um

“*”

Nos exemplos comparativos da série de ensaios (1), que não
 30 correspondem à invenção, é mostrado que, em comparação ao ensaio referencial (1) livre de quantidades de HEMA, no emprego de mais de 5 partes em peso (relativas à composição monomérica), resultam em tempos de armazenamento de látex insuficientes (de menos de 3 semanas – nos ensaios 2 e 3), quando se polimeriza em temperaturas acima de 30°C a rendimentos de
 35 mais de 90% e em tempos de polimerização de menos de 7 horas e na polimerização são empregados ácidos resínico desproporcionados e ácidos

esteéricos parcialmente hidrogenados em relação de peso de 17,6/1 e um grau de neutralização de 114%.

Série de Ensaio (1): Influência da quantidade HEMA sobre o tempo de armazenamento do látex (Exemplos comparativos não em conformidade com a invenção)

Produto	Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]				Grau de Neutralização [%]	Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹⁾	Estireno ²⁾	TMPTM ³⁾	HEMA ⁴⁾	HS ⁵⁾	FS ⁶⁾	HS / FS	HS + FS					
1	44,5	54	1,5	0	3,87	0,22	17,59	4,09	114	400	30 - 36	330	100
2	45,5	45,5	1,5	7,5	3,87	0,22	17,59	4,09	114	400	30 - 34	360	90,5
3	46,0	42,5	1,5	10	3,87	0,22	17,59	4,09	114	400	30 - 34	370	90,5

Resultados:

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros)	PH do Látex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel	Ol	Número do ácido	Número de OH	Tg	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					Quantidade de coagulado em cisalhamento [% em peso] em função do tempo de armazenamento em semanas				
	[% em peso]		[% em peso]			[mg KOH/g Microgel]	[°C]	0	3	6	8	12	0	3	6	8	12
1	20,0	11,1	63,3	11,7	6,2	7,7	-22,5	65	67	66	65	63	0,25	0,22	0,55	0,75	1,0
2	18,6	7,6	92,1	7,9	5,4	25,0	-14,5	65	105	136	166	Coag.	0,42	5,0	6,8	19,8	Coag.
3	18,6	7,9	94,2	10,9	6,2	32,6	-15,5	73	120	218	Coag.	Coag.	0,27	15,4	Coag.	Coag.	Coag.

Série de Ensaio 2: Influência do grau de neutralização de ácidos resínicos e graxos sobre a estabilidade do látex (exemplos conforme a invenção: 5*, 6*, 7* e 8*)

Produto	Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]				Grau de Neutralização [%]	Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹⁾	Estireno ²⁾	TMPTM ³⁾	HEMA ⁴⁾	HS ⁵⁾	FS ⁶⁾	HS / FS	HS + FS					
4	38	53	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	103	200	30 - 34	475	65,6
5*	38	53	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	106	200	30 - 34	330	92,0
6*	38	53	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	114	200	30 - 33	420	90,5
7*	38	53	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	200	30 - 32	360	92,0
8*	38	53	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	145	200	30 - 32	405	91,7
9	38	53	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	168	200	30 - 32	360	88,6

Resultados:

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros)	PH do Latex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel	OI	Número do ácido		Número de OH	Tg	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
									0	1	3	4	6	8
	[% em peso]		[% em peso]		[mg KOH/g Microgel]			[°C]						
4	29,1	7,9	94	12,6	6,9		21,4	-3	89	91	96	122	138	152
5*	29,0	8,2	91,2	10,3	4,9		24,9	-4,5	71	73	77	82	104	138
6*	29,2	8,1	94,3	13,3	5,1		19,5	-5	85	82	85	92	105	122
7*	34,0	8,2	94,7	11,5	4,9		19,3	-5	79	79	82	96	112	118
8*	32,0	8,4	94,6	14,0	5,4		19,4	-5	83	83	91	98	124	138
9	30,3	8,4	95,2	11,9	6,0		20,6	-5	85	86	107	127	152	163

Com os exemplos conforme a invenção 5*, 6*, 7* e 8* da série de ensaios (2) (identificados por "*"), é mostrado que tempos de armazenamento de látex maiores do que 4 semanas resultam quando a relação entre ácido resínico desproporcionado / ácido graxo parcialmente hidrogenado (8,34 / 1), e o grau de neutralização de ácido resínico e graxo está entre 106% e 145%. Estabilidades de látex insuficientes são obtidas quando o grau de neutralização de ácido resínico e graxo for menor do que 104% ou maior do que 165%.

Com os exemplos conforme a invenção da série de ensaios (3), é mostrado que os tempos máximos de armazenamento são quase independentes do tipo e quantidade da mercaptana utilizada, quando são cumpridas as faixas para a quantidade geral de ácido resínico

desproporcionado e ácido graxo parcialmente hidrogenado (4,11 partes em peso sobre 100 partes em peso de monômero), a relação de peso entre ácido resínico desproporcionado e ácido graxo parcialmente hidrogenado (8,3 / 1) e o grau de neutralização do ácido resínico desproporcionado e ácido graxo parcialmente hidrogenado (123%).

Série de Ensaio (3): Influência da quantidade de mercaptana sobre a estabilidade do látex em armazenamento (exemplos conforme a invenção)

Tabela 17: Influência da quantidade de mercaptana sobre a estabilidade do látex em armazenamento (exemplos conforme a invenção)															
Produto	Monômeros [phm]		Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]					Água	Temperatura de polimerização	Tempo de polimerização	Rendimento
	A	B	Butadieno ¹	Estireno ²	TMPTM ³	HEMA ⁴	HS ⁵	FS ⁶	HS / FS	HS + FS	Grau de Neutralização [%]	[phm]	[°C]	[min]	
10*	-	-	91	-	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	300	30 - 32	360	97
11*	0,10	-	91	-	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	300	30 - 32	300	100
12*	-	0,20	91	-	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	300	30 - 32	300	95,5
13*	0,25	-	44,5	46,5	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	400	30 - 35	240	97
14*	-	0,5	44,5	46,5	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	400	30 - 38	220	98
15*	0,85	-	44,5	46,5	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	400	30 - 40	200	96
16*	0,85	-	10,5	80,5	4	5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	400	30-35	180	95
Resultados:															

Resultados:

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros)	PH do Latex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel	OI	Número do ácido	Número de OH	Tg	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
	[% em peso]		[% em peso]		[mg KOH/g Microgel]		[°C]	0	2	4	6	8	12
10*	25,0	8,0	96,2	7,9	6,8	27,7	-78	65	65	68	69	121	160
11*	26,4	7,7	96,1	9,6	6,3	25,8	-79	62	61	60	68	86	123
12*	25,2	8,5	95,2	13,2	7,1	28,5	-79	56	55	66	94	107	121
13*	17,0	7,8	92	14,8	3,3	20,6	-13	47	52	69	88	98	112
14*	18,0	7,4	88	22,5	3,4	26,3	-11,5	51	54	76	84	91	96
15*	18,0	7,4	78	24,7	6,5	25,9	-15	50	51	55	63	75	130
16*	17,8	7,5	96	11,3	7,5	20,0	62	47	49	65	81	88	93

Série de Ensaio 4.: Influência da relação de peso entre ácido resínico e graxo sobre a estabilidade do látex (exemplos conforme a invenção: 17*, 18*, 19*, 20*, 21*, 22* e 23*)

Produto	Monômeros [partes em peso]			Emulsificadores [phm]					Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹⁾	Estireno ²⁾	TMPTM ³⁾	HEM A ⁴⁾	HS ⁵⁾	FS ⁶⁾	HS / FS	HS + FS				
17*	91	1,5	7,5	4,08	0	-	4,08	122	300	30 - 34	420	97,1
18*	91	1,5	7,5	3,67	0,44	8,34	4,11	123	300	30 - 32	345	92,5
19*	91	1,5	7,5	3,26	0,88	3,70	4,14	124	300	30 - 32	300	99,0
20*	91	1,5	7,5	2,86	1,32	2,17	4,18	125	300	30 - 32	300	100
21*	91	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	126	300	30 - 32	300	98,0
22*	91	1,5	7,5	2,04	2,20	0,93	4,24	126	300	30 - 32	300	96,0
23*	91	1,5	7,5	0	2,20	-	2,20	128	300	30 - 32	300	95,5
Resultados:												

Resultados:

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros)	PH do Latex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel	OI	Número do ácido	Número de OH	Tg	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
	[% em peso]		[% em peso]		[mg KOH/g Microgel]		[°C]	0	2	4	6	8	12
17*	23,9	8,2	95,3	8,3	7,6	25,1	-78	78	79	82	100	111	135
18*	22,8	8,2	96,2	8,5	7,2	32,0	-78,5	58	56	64	80	101	140
19*	25,4	8,0	96,7	8,2	6,0	28,1	-79	53	55	59	77	95	123
20*	25,1	8,0	96,9	9,2	6,1	29,1	-78,5	53	55	63	79	96	114
21*	24,0	7,8	97,0	7,7	5,8	30,3	-79	50	56	57	71	83	106
22*	23,6	8,0	97,4	8,8	6,0	32,1	-78	54	48	53	72	88	104
23*	22,7	7,9	98,4	10,4	2,9	28,1	-79	53	63	84	108	123	144

Com os exemplos conforme a invenção 17*, 18*, 19*, 20*, 21*, 22* e 23* da série de ensaio (4), é mostrado que os tempos de armazenamento de látex de mais de 6 semanas resultam quando a soma dos ácidos resínico e graxo for maior ou igual a 2,20.

Com os exemplos conforme a invenção da série de ensaio (5), é mostrado que látex com estabilidade suficiente de mais de 12 semanas resultam quando os graus de neutralização dos ácidos resínico desproporcionado e graxo parcialmente hidratado estiver entre 112 e 139%.

5

Série de Ensaio 5.: Influência do grau de neutralização do ácido resínico e graxo sobre a estabilidade do látex (exemplos conforme a invenção)

Produto	Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]					Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹	Estireno ¹	TMPTM ²	HEMA ³	HS ⁴	FS ⁵	HS / FS	HS + FS	Grão de Neutralização [%]				
24*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	112	300	30 - 34	300	96
25*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	116	300	30 - 32	300	97
26*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	119	300	30 - 33	300	100
27*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	123	300	30 - 36	200	99
28*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	126	300	30 - 39	150	96
29*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	129	300	30 - 31	360	96
30*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	132	300	30 - 32	300	96
31*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	136	300	30 - 45	120	100
32*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	139	300	30 - 31	300	98

Resultados:

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros) [% em peso]	pH do Látex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel [% em peso]	OI	Número do ácido [mg KOH/g Microgel]	Número de OH	Tg [°C]	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
								0	2	4	6	8	12
24*	27,4	8,4	96,0	8,3	6,8	26,3	36,0	54	54	53	53	54	58
25*	28,1	8,4	96,1	8,2	6,8	25,9	34,5	54	53	54	57	57	63
26*	26,9	8,4	96,9	8,0	5,7	27,4	32,0	53	53	53	56	56	59
27*	26,4	8,5	96,5	8,1	5,8	26,5	34,5	51	52	54	54	55	57
28*	26,7	8,7	96,4	8,1	6,5	27,1	39,0	50	52	53	53	54	54
29*	26,5	8,5	96,4	7,9	7,0	25,2	37,5	57	59	61	59	60	66
30*	24,3	8,4	95,8	8,8	6,4	26,2	35,5	52	53	55	55	53	59
31*	26,3	8,2	96,9	8,4	6,2	26,2	29,0	56	58	53	53	62	62
32*	24,5	8,3	97,0	8,1	6,1	25,7	39,0	59	60	55	53	61	64

15

Série de Ensaio (6): Influência da quantidade de emulsificadores (Soma ácido resínico e graxo) sobre a estabilidade do látex (exemplos conforme a invenção: 34*, 35*, 36*, 37*, 38* e 39*)

20

Produto	Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]					Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹	Estireno ¹	TMPTM ²	HEMA ³	HS ⁴	FS ⁵	HS / FS	HS + FS	Grão de Neutralização [%]				
33	21	70	1,5	7,5	1,22	0,88	1,39	2,10	120	300	30 - 34	300	95
34*	21	70	1,5	7,5	1,63	1,17	1,39	2,80	120	300	30 - 32	300	99
35*	21	70	1,5	7,5	2,04	1,47	1,39	3,51	120	300	30 - 32	330	96
36*	21	70	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	120	300	30 - 32	300	97
37*	21	70	1,5	7,5	2,86	1,98	1,44	4,84	120	300	30 - 32	300	99
38*	21	70	1,5	7,5	3,26	2,34	1,39	5,60	120	300	30 - 32	300	95
39*	21	70	1,5	7,5	3,67	2,63	1,39	6,30	120	300	30 - 32	300	96

Resultados:

25

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros) [% em peso]	pH do Látex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel [% em peso]	OI	Número do ácido [mg KOH/g Microgel]	Número de OH	Tg [°C]	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
								0	2	4	6	8	12
33	24,0	7,5	97,3	7,6	4,7	30,8	42	67	87	120	Coag.	Coag.	Coag.
34*	25,3	7,0	96,8	8,1	6,4	30,0	39	56	57	70	99	Coag.	Coag.
35*	25,1	8,0	96,4	7,9	6,2	29,7	40	53	52	61	56	59	64
37*	26,4	8,3	96,1	8,2	7,2	30,8	37,5	51	51	58	55	53	53
37*	25,1	8,5	96,3	8,0	7,5	28,7	36,5	56	54	62	58	54	57
38*	25,3	8,7	96,0	8,1	8,8	30,8	41,5	54	61	56	52	54	56
39*	23,7	8,8	95,9	8,3	8,6	31,4	49,5	53	58	53	52	53	55

30

Com os exemplos conforme a invenção 34*, 35*, 36*, 37*, 38* e 39* da série de ensaio (6), é mostrado que látex estáveis com tempos de armazenamento de látex de mais de 6 semanas resultam quando a soma dos ácidos resínico desproporcionado e graxo parcialmente hidratado for maior ou igual a 2,20 partes em peso, relativas a 100 partes em peso da mistura monomérica.

35

Com os exemplos conforme a invenção 40* a 45* da série de ensaio (7) é mostrado que látex estáveis com tempos de armazenamento de látex de mais de 6 semanas são obtidos quando a relação de peso entre ácido resínico / graxo for maior do que 0,08 / 1.

5

Série de Ensaio (7): Influência da relação de peso de ácido resínico e graxo sobre a estabilidade do látex (exemplos conforme a invenção)

Produto	Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]					Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹	Estireno ²	TMPTM ³	HEMA ⁴	HS ⁵	FS ⁶	HS / FS	HS + FS	Grau de Neutralização [%]				
40*	21	70	1,5	7,5	0,20	2,42	0,08	2,62	120	300	30 - 32	300	100
41*	21	70	1,5	7,5	0,41	2,20	0,19	2,61	120	300	30 - 32	300	95
42*	21	70	1,5	7,5	0,61	1,98	0,31	2,59	120	300	30 - 32	300	98
43*	21	70	1,5	7,5	0,82	1,76	0,47	2,58	120	300	30 - 32	300	97
44*	21	70	1,5	7,5	1,02	1,54	0,66	2,56	120	300	30 - 32	300	100
45*	21	70	1,5	7,5	1,22	1,32	0,92	2,54	120	300	30 - 32	335	95

10

Resultados:

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros)	PH do Latex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel	Ol	Número do ácido	Número de OH	Tg	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
	[% em peso]		[% em peso]		[mg KOH/g Microgel]		[°C]	0	2	4	6	8	12
40*	27,1	7,8	93,0	8,4	4,3	28,2	37,0	51	56	60	65	95	135
41*	23,9	7,9	70,3	7,6	4,4	31,4	42,0	60	59	57	60	61	67
42*	25,1	7,8	73,8	8,2	4,3	29,8	37,0	52	53	67	70	83	115
43*	25,1	8,0	73,5	7,5	4,8	30,4	37,5	54	60	59	57	58	62
44*	25,3	7,6	74,0	7,7	4,1	27,3	35,5	59	57	69	73	84	97
45*	24,6	7,9	71,2	7,6	3,8	30,4	42,0	61	61	62	63	76	Coag.

15

Série de Ensaio (8): Látex de microgel estáveis ao armazenamento com diferentes temperaturas de vitrificação

Produto	Monômeros [partes em peso]				Emulsificadores [phm]					Água [phm]	Temperatura de polimerização [°C]	Tempo de polimerização [min]	Rendi- mento [%]
	Butadieno ¹	Estireno ²	TMPTM ³	HEMA ⁴	HS ⁵	FS ⁶	HS / FS	HS + FS	Grau de Neutralização [%]				
46*	45,13	43,37	4	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	120	300	15	360	96
47*	61,95	26,55	4	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	120	300	15	300	93
48*	7,00	80,5	5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	120	300	30	300	96
49*	-	91	1,5	7,5	2,45	1,76	1,39	4,21	120	200	30 - 70	60	96
50*	52	42,5	2,5	9,0	2,45	1,76	1,39	4,21	120	300	30	320	95
51*	46,5	31,0	12,5	10	2,45	1,76	1,39	4,21	120	200	30 - 70	350	84
52*	51,6	34,4	12,5	1,5	2,45	1,76	1,39	4,21	120	200	30-70	320	96

20

Resultados

Produto	Teor de matéria sólida (após remoção dos monômeros)	PH do Latex (após remoção dos monômeros)	Teor de gel	Ol	Número do ácido	Número de OH	Tg	Diâmetro das partículas [nm] em função do tempo de armazenamento em semanas					
	[% em peso]		[% em peso]		[mg KOH/g Microgel]		[°C]	0	2	4	6	8	12
46*	25,0	8,5	95,7	8,1	6,1	33,5	-5	49	46	48	51	57	66
47*	23,5	8,5	91,7	7,2	6,5	37,6	-35,5	43	40	47	49	53	76
48*	25,0	8,1	92,5	5,4	6,5	30,4	+83,5	60	62	64	60	62	63
49*	30,0	8,2	91,6	7,5	6,6	29,1	+103,5	58	60	57	59	59	61
50*	24,8	8,4	93,0	9,5	6,5	14,5	-21,5	60	63	62	61	65	69
51*	25,1	8,3	97	4,4	5,6	46,7	-5	55	58	61	64	71	88
52*	24,9	8,5	95	4,9	5,3	5,1	-20	60	61	58	63	63	65

25

Com os exemplos conforme a invenção da série de ensaio (8) é mostrado que, com uma relação ótima entre ácido resínico / graxo de 1,39 / 1, e em um grau de neutralização ótimo de 120%, são fabricáveis látex de microgel modificados por hidroxila, estáveis ao armazenamento com temperaturas de vitrificação na faixa de -5°C a +103,5°C e com números de hidroxila na faixa de 5,1 a 46,7 mg KOH/g de microgel.

35

Como resultado das séries de ensaio (1) a (8), foi encontrado que, para a fabricação de látex de microgel modificados por hidroxila, estáveis ao

armazenamento, simultaneamente devem ser cumpridas as seguintes condições contextuais:

1) relação de peso entre ácido resínico desproporcionado e ácido graxo parcialmente hidratado: 1/15 a 15/1, preferencialmente 1/12 a 12/1

5 2) soma dos pesos de ácido resínico desproporcionado e ácido graxo parcialmente hidratado: > 2,2 partes em peso, preferencialmente > 2,5 partes em peso relativas a 100 partes em peso da mistura monomérica total

3) Grau de neutralização de ácido resínico desproporcionado e ácido graxo parcialmente hidratado: 104 a 165%, preferencialmente 105 a
10 160%

Para obter, por coagulação dos látex de microgel fabricados conforme a invenção, partículas suficientemente grandes com diâmetros > 5 mm, foi essencial, durante a coagulação do látex, aplicar temperaturas que sejam 15°C maiores do que as temperaturas de vitrificação dos respectivos
15 microgéis.

Reivindicações

1. Composição, compreendendo pelo menos um componente, selecionado do grupo composto por um ácido resínico modificado (I), um ácido graxo (II) e uma mistura de um ácido resínico modificado (I) e um ácido graxo (II), em que o grau de neutralização do componente se encontra entre 104 e 165%.

5
2. Composição conforme reivindicação 1, caracterizada por encontrar-se a relação de peso entre ácido resínico modificado e ácido graxo (II) entre 0,05 : 1 e 15 : 1.
3. Composição conforme reivindicação 1 ou 2, caracterizada por ser o ácido resínico modificado um ácido resínico desproporcionado.

10
4. Processo para a fabricação de uma composição compreendendo pelo menos um ácido resínico modificado (I) e pelo menos um ácido graxo (II), conforme uma das reivindicações 1 a 3, por meio da mistura do ácido resínico modificado (I) e do ácido graxo (II).

15
5. Utilização de uma composição conforme uma das reivindicações 1 a 3 como composição de emulsificadores na produção de microgéis.
6. Processo para a fabricação de um microgel, em que é utilizada uma composição conforme uma das reivindicações 1 a 3 como composição de emulsificadores.

20
7. Processo conforme reivindicação 6, caracterizado por serem os microgéis fabricados por meio de polimerização em emulsão.
8. Processo conforme reivindicação 6 ou 7, caracterizado por serem os microgéis constituídos a partir de monômeros, os quais são selecionados do grupo composto de dienos conjugados (A), monômeros vinil aromáticos (B), monômeros reticuladores (C) e monômeros contendo grupos hidroxila (D).

25
9. Processo conforme uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado por compreender o processo uma restauração dos microgéis obtidos, por coagulação em temperaturas acima da temperatura de vitrificação do microgel.
10. Processo conforme reivindicação 9, caracterizado por ser a coagulação em temperaturas pelo menos 10°C maiores do que a temperatura de vitrificação do microgel.

30
11. Microgel, capaz de ser obtido através de um processo conforme uma das reivindicações 6 a 10.
12. Microgel conforme reivindicação 11, o qual apresenta um teor de gel de mais de 70% em peso.

35

13. Microgel conforme reivindicação 11 ou 12, caracterizado por apresentar o microgel um índice de turgescência de menos de 30.

14. Microgel conforme uma das reivindicações 11 a 13, caracterizado por apresentar um teor de monômeros hidroxilados polimerizados de mais de 0,1 % em peso.

15. Microgel conforme uma das reivindicações 11 a 14, caracterizado por apresentar um número de hidroxila maior do que 0,5.

16. Utilização de microgéis conforme uma das reivindicações 11 a 15 para a fabricação de componentes de pneus, em especial de bandas de rodagem.

PI0904433-7

Resumo**LÁTEX DE MICROGEL MODIFICADOS POR HIDROXILA, ESTÁVEIS AO
ARMAZENAMENTO**

5

É descrita uma composição compreendendo um componente selecionado do grupo composto por um ácido resínico modificado (I), um ácido graxo (II) e uma mistura de um ácido resínico modificado (I) e um ácido graxo (II), em que o grau de neutralização do componente se encontra entre 104 e 165%. É descrita, adicionalmente, a sua utilização para a fabricação de microgéis.

10