



PATENTE DE INVENCION
3 ENE 1967
Four file No. 37460/PH-25

335199

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lundbergh Boulevard, St. Louis, 66, Missouri, EE.UU. de A.

5. La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para polimerizar hidrocarburos aromáticos vinilídenos mediante polimerización en suspensión y más particularmente con un procedimiento que proporciona una suspensión acuosa perfec-

335 199

3 ENE



cionada de los componentes en tal procedimiento de polimerización.

- Los hidrocarburos aromáticos vinilidenos se emplean profusamente para la producción de polímeros e interpolímeros elevadamente utilitarios. El estireno e interpolímeros suyos son los hidrocarburos aromáticos vinilidenos más profusamente empleados debido a su bajo costo compatible con unas propiedades deseables. Es sabido también que las mezclas de caucho e hidrocarburos aromáticos vinilidenos, es decir aquellas en las que una porción del hidrocarburo aromático vinilideno o interpolímeros suyos es injertada sobre un substrato de caucho preformado, poseen valiosas propiedades físicas y particularmente una resistencia a los golpes notablemente incrementada. Se han propuesto varios tipos de procedimientos para su utilización en la polimerización de hidrocarburos aromáticos monovinilidenos e interpolímeros suyos o para el injerto de hidrocarburo aromático vinilideno o interpolímeros suyos sobre el substrato de caucho dieno. De estos procedimientos, la polimerización en suspensión ofrece varias ventajas pero está sujeta a dificultades en cuanto a la obtención y mantenimiento de la suspensión óptima de los componentes en el medio acuoso, debido particularmente a la capacidad de emulsionado de los monómeros, que reduce el rendimiento, y debido a la formación de costras sobre las paredes del recipiente de reacción. Además, a veces se presentan dificultades en cuanto a evitar la aglomeración del polímero y obtener una razonable latitud en la realización del procedimiento, cuando se realizan esfuerzos para reducir la cantidad de agente suspensor o bien
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



reducir la relación entre agua y jarabe, sin aumentar la pérdida de emulsión o la formación de costras en las paredes.

5. Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de polimerización de hidrocarburos aromáticos vinilídenos perfeccionados, en el que el monomero y cualesquiera correctivos son suspendidos en un medio acuoso a fin de obtener una suspensión de estabilidad relativamente elevada y relativamente independiente de la
10. temperatura, que proporciona reducidas pérdidas de emulsión y un control en la formación de costras en las paredes.

15. Es también objeto de la invención proporcionar tal procedimiento perfeccionado de polimerización en suspensión, que sea relativamente económico y en el que la formación de costras en las paredes de los recipientes de reacción pueda reducirse o controlarse fácilmente, al tiempo que se reducen al mínimo las pérdidas de emulsión y se obtienen un tamaño y distribución satisfactorios en las
20. perlas.

Otros objetos y ventajas resultarán evidentes con la siguiente descripción detallada y reivindicaciones.

25. Se ha descubierto ahora que los citados objetos y otros relacionados pueden conseguirse fácilmente en un procedimiento de polimerización de hidrocarburos de vinilideno aromático, mediante una operación en la que una formulación polimerizable que contiene un monómero hidrocarburo de vinilideno aromático se suspende en un medio acuoso en
30. presencia de 5,0 a 200,0 partes por millón, basado en el medio acuoso, de un nitrito inorgánico soluble en agua y

335 199

-4-

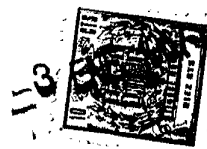


ENE. 1957

0,01 al 1,0% en peso, basado en el medio acuoso, de un agente suspensor seleccionado entre el grupo consistente en ácidos policarboxílicos polímeros, alcoholes polímeros y la combinación de ellos. La relación entre la fórmula-
5. ción monómera y agua es de 20 a 150:100 aproximadamente.

En la presente invención pueden emplearse varios nitritos inorgánicos, incluyendo sales metálicas alcalinas, sales metálicas alcalino-terreas, sales amónicas, etc. Aunque el nitrito puede hallarse presente en
10. cantidades de hasta 200 partes por un millón, las composiciones preferidas utilizan menos de 100 partes por millón aproximadamente y más deseablemente de 15 a 65 partes por millón aproximadamente. De las diversas sales, el nitrito sódico ha resultado ser altamente ventajoso debido a su solubilidad y costo. La teoría de operación del
15. nitrito no es bien conocida, pero su eficacia en cuanto a la supresión de pérdidas de emulsión a estas bajas cantidades ha sido altamente ventajosa al tiempo que ha permitido el mantenimiento de la acción suspensora deseada y evitación de pérdidas de propiedades convenientes del
20. polímero.

Los ácidos policarboxílicos polímeros comprenden homopolímeros o interpolímeros, solubles en agua, de ácidos carboxílicos insaturados que tengan una cadena de
25. 3 a 8 átomos de carbono. Los ácidos polímeros tienen un grado de polimerización de 20 unidades monómeras por lo menos y proporcionan un pH inferior a 6,5 en solución acuosa. A los efectos de la presente invención, los homopolímeros e interpolímeros se consideran solubles en
30. agua si 0,1 parte del material polímero se disuelve en



99,9 partes de agua a 25°C.

- Como ejemplos de los ácidos carboxílicos insaturados que pueden emplearse como ácido carboxílico monómero, se indicarán los ácidos acrílico, crotónico, isocrotónico, angélico, tíglico, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico y aconítico o sus anhídridos u otros derivados que tras su hidrólisis producen grupos ácidos carboxílicos libres. Pueden interpolimerizarse mezclas de tales ácidos, pudiéndose interpolimerizar también varios monómeros vinilos con aquéllos, siempre que el resultante interpolímero sea uno que posee la requerida solubilidad en agua y grupos ácidos carboxílicos libres tras la hidrólisis. Ilustrativos de tales monómeros vinilos son los haluros vinilos, compuestos alie-
5. los, dienos, etileno, propileno o estireno. Como se comprenderá fácilmente, el porcentaje molar de los comonómeros vinilos toleta-
10. bles para una solubilidad en agua dependerá del monómero carboxílico y del número de átomos de carbono contenidos en el comonómero vinilo y de su naturaleza.
- 15.

- Ejemplos de los ácidos policarboxílicos polímeros que han sido empleados como agentes suspensores, figuran los interpolímeros de ácidos acrílicos y acrilatos alquílicos, interpolímeros de acetato de vinilo y anhídrido maleico, ácido polimetacrílico, ácido poliacrílico y los interpolímeros de etileno y anhídrido maleico.
- 26.

- Los ácidos policarboxílicos polímeros preferidos son los interpolímeros de ácido acrílico acrilato, descritos en la patente estadounidense número 3.051.682, concedida el 28 de agosto de 1.962. Este agente suspensor comprende un interpolímero soluble en agua de un monómero ácido del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ellos, y un monómero éster del grupo consistente en un acrilato alquílico, metacrí-
25. lato alquílico y mezclas de ellos, en los que el grupo
- 30.

335 199⁻⁶⁻



ENE. 1967

- alquilo contiene de 6 a 18 átomos de carbono. Como se indica en la patente antes mencionada, cuando se emplea ácido acrílico como monómero ácido, el interpolímero contendrá (a) del 5 al 15% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 6 a 7 átomos, (b) del 1,5 al 8,0% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 8 a 9 átomos de carbono, (c) del 1 al 7% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 10 a 11 átomos de carbono, (d) del 1 al 6% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 12 a 15 átomos de carbono y (e) del 0,5 al 2,5% molar del monómero éster cuando su grupo alquilo contiene de 16 a 18 átomos de carbono. Cuando se emplea ácido metacrílico como ácido monómero, el interpolímero contendrá (a) del 1 al 10% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 6 a 7 átomos de carbono, (b) del 0,5 al 5,0% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 8 a 9 átomos de carbono, (c) del 0,5 al 2,0 molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 10 a 11 átomos de carbono, (d) del 0,3 al 1,5% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 12 a 15 átomos de carbono y (e) del 0,1 al 1,0% molar del éster monómero cuando su grupo alquilo contiene de 16 a 18 átomos de carbono.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La razón de que los límites sobre las proporciones molares de los dos tipos de monómero que pueden incluirse en el interpolímero ácido acrílico-acrilato varíen según que se incluyan en el mismo ácido acrílico o ácido metacrílico, es el hecho de que el ácido metacrílico es más hidrófilo que el ácido acrílico. En consecuencia, si se



- incluye en el interpolímero una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico, los límites sobre las proporciones de los dos tipos monómeros incluidos en el interpolímero serán intermedios entre los anteriormente expuestos a propósito de los interpolímeros que contienen ácido acrílico o ácido metacrílico como único ácido monómero. Como ejemplo específico, si se incluye una mezcla de iguales proporciones molares de ácido acrílico y ácido metacrílico en el interpolímero con un acrilato octílico, el interpolímero deberá contener del 1,0 a 6,5% molar del acrilato octílico.
- 5.
- 10.

- Representándose con la fracción molar de ácido acrílico incluida en el componente monómero del interpolímero, el límite inferior de este monómero que puede emplearse puede exponerse como (a) $1 + 4n\%$ molar cuando el grupo alquilo del monómero éster contiene de 6 a 7 átomos de carbono, (b) $0,5 + 1n\%$ molar cuando el grupo alquilo del monómero éster contiene de 8 a 9 átomos de carbono, (c) 0,5 a 0,5n% molar cuando el grupo alquilo del monómero éster contiene de 10 a 11 átomos de carbono, (d) del 0,3 al 0,7n% molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 12 a 15 átomos de carbono y (e) $0,1 + 0,4n\%$ molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 16 a 18 átomos de carbono.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La cantidad máxima del éster monómero que puede incluirse en el interpolímero será (f) $10 + 5n\%$ molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 6 a 7 átomos de carbono, (g) $5 + 3n\%$ molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 8 a 9 átomos de carbono, (h) $2 + 5n\%$ molar cuando el grupo alquilo del monómero

335 199

-8-



- éster contiene de 10 a 11 átomos de carbono, (i) 1,5 + 4,5n% molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 12 a 15 átomos de carbono y (f) 1 + 1,5 molar cuando el grupo alquilo del éster monómero contiene de 16 a 18 átomos de carbono. En todas las fórmulas anteriores, n es numéricamente igual al porcentaje molar de ácido acrílico incluido en el interpolímero, dividido por la suma del porcentaje molar de ácido acrílico más el porcentaje molar de ácido metacrílico incluido en el interpolímero.
- 5.
- 10.

- Como se indica en la patente estadounidense número 2.945.013, concedida el 12 de julio de 1.960, pueden prepararse interpolímeros de ácido acrílico-acrilato mezclando una mezcla de los dos monómeros con un iniciador de polimerización generador de radicales libres y calentando la mezcla a una temperatura a la que se descomponga el iniciador formando radicales libres. Tales polimerizaciones pueden efectuarse calentando los monómeros en masa o preferiblemente disolviendo primero los monómeros en un disolvente adecuado. En particular, es preferible preparar los interpolímeros empleando un sistema de polimerización de disolvente no disolvente, es decir llevando a cabo la polimerización en un líquido orgánico que sea disolvente de los monómeros pero no disolvente del interpolímero. Típicos de los líquidos que pueden emplearse como disolventes para la reacción de polimerización, son los hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, pentano, octano, éteres de petróleo que hiervan entre 50 y 125°C, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno; hidrocarburo-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

335 199



ros clorados tales como clorobenceno, 1,2-dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.

5. Como se describe en dicha patente, un interpolímero específico y altamente efectivo que se emplea también ventajosamente para la presente invención, es un interpolímero que contenga del 95,0 al 98,0% molar de ácido acrílico y del 5,0 al 2,0% molar de un acrilato octílico y particularmente acrilato 2-etilhexílico.

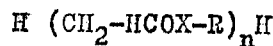
10. Los agentes suspensores preferidos de este interpolímero ácido acrílico acrilato tienen viscosidades específicas de 0,1 por lo menos, cuando el ácido metacrílico es el monómero ácido incluido en el interpolímero, y de 0,8 aproximadamente, por lo menos, cuando el ácido acrílico es el ácido monómero incluido en el interpolímero.

15. Ambos valores de viscosidad específica anteriormente señalados se determinan en soluciones al 1,0% en agua a 25°C, de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$\text{Viscosidad específica} = \frac{\text{viscosidad solución} - \text{viscosidad disolvente}}{\text{viscosidad disolvente}}$$

20. Generalmente, el pH de los ácidos policarboxílicos polímeros empleados puede variar entre 1,0 y 6,5, pero preferiblemente será de 2,0 a 5,0. Cuando se emplea un interpolímero de un ácido policarboxílico y un éster, tal como el agente suspensor preferido anteriormente descrito, un incremento en el porcentaje molar de los grupos ésteres tiende a incrementar la viscosidad de la solución producida por aquéllos.

25. El alcohol polímero corresponde a la siguiente fórmula general:



355199

-10-



en la que X es hidrógeno, HCO-, CH₃CO- ó CH₃CH₂CO-; R es -CH₂-HCOX-, CH₂CH₂- ó -CH-CH₂-; n es 10 por lo menos; y por lo menos un 5% molar, pero no mas del 35% molar aproximadamente de X es un grupo éster para proporcionar una óptima solubilidad en agua.

5.

Como queda indicado, el alcohol polímero se prepara generalmente mediante hidrolización parcial de un polímero de un éster vinilo de ácidos fórmico, acético y propiónico. Se comprenderá que el polímero puede ser un interpolímero de estos diversos ésteres y, como se indica por la fórmula, puede ser también interpolimerizado con etileno, propileno o mezclas de ellos. Se ha observado que ha de proporcionarse por lo menos un 5,0% molar del grupo éster para una operación de acuerdo con la presente invención, pero la cantidad de éster que se hidroliza en alcohol deberá ser suficiente para proporcionar solubilidad en agua. Generalmente, por lo menos un 65% de los grupos ésteres ha de hidrolizarse en alcohol y preferiblemente el porcentaje molar de grupos ésteres es de 10 a 25.

10.

15.

20.

Generalmente, la solubilidad del alcohol polímero aumenta al disminuir el porcentaje molar de grupos ésteres. Sin embargo, se ha observado que la disminución del porcentaje molar de grupos ésteres tiende a incrementar la cantidad del alcohol polímero requerida para conseguir una eficacia óptima en condiciones comparables del procedimiento.

25.

30.

El peso molecular del alcohol polímero puede variar dentro de una amplia gama compatible con la solubilidad en agua deseada. A efectos de la presente inven-



ENE. 1965

- ción, el alcohol polímero se considera soluble en agua si 0,1 parte del mismo se disuelve en 99,9 partes de agua a 25°C. Generalmente, el alcohol polímero contendrá por lo menos 10 unidades monómeras y puede contener hasta
5. 5.000 unidades monómeras e incluso más, dependiendo de los monómeros empleados. Los alcoholes polímeros preferidos contienen de 500 a 1.500 unidades monómeras.

- Ejemplos de los alcoholes polímeros de la presente invención son el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, el propionato de polivinilo parcialmente hidrolizado, el formato de polivinilo parcialmente hidrolizado, los interpolímeros de etileno-acetato de polivinilo parcialmente hidrolizados, interpolímeros parcialmente hidrolizados de propileno y acetato de vinilo, etc. Alcoholes
10. los polímeros específicos que han resultado ser altamente satisfactorios en el procedimiento de la presente invención, son los acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados que tienen una viscosidad de 15 a 50 centipoises para una solución al 4,0% a 20°C y que contienen del 10
15. al 25% molar de acetato de vinilo, cuando se usan en combinación con un ácido policarboxílico polímero, y del 14 al 25% molar cuando se usan solos. Generalmente, tales alcoholes son de pH relativamente neutro (de 6,0 a 8,0 aproximadamente).

25. En la solicitud copendiente de Vincent A. Alberti y Speros P Nemphos, número 517.097, depositada el 28 de diciembre de 1.965 (nuestra 37.274/HP-21), se describe un nuevo sistema de agente suspensor sinérgico proporcionado por el alcohol polímero y el ácido policarboxílico polímero en combinación. Cuando se emplean com-
- 30.



- binadamente, como se describe en dicha solicitud, el ácido policarboxílico polímero y el alcohol polímero pueden emplearse en una gama de concentraciones relativamente amplia, que varia desde tal sólo el 0,005% hasta el 1,0% en peso, de cada uno de ellos, basado en el peso del medio acuoso. Se ha observado también que los dos componentes pueden variar con relativa amplitud entre sí de 1 a 100:10; es decir, un componente puede encontrarse presente en una proporción hasta 10 veces superior a la del otro componente. Preferiblemente, los dos componentes se proporcionan en una cantidad de 0,01 al 0,5% en peso de cada uno de ellos y en una relación de 2 a 50: 10 aproximadamente. Como se comprenderá, las concentraciones y relaciones óptimas dependerán de la particular composición polimerizable. Por ejemplo, en la polimerización de poliestireno en presencia de un caucho preformado tal como butadieno, el alcohol polímero y el ácido policarboxílico polímero se emplean muy deseablemente en la relación de 0,01 a 0,2 parte en peso de cada uno de ellos. En la polimerización de una mezcla de monómeros de estireno acrilonitrilo en presencia de un caucho de butadieno preformado, los dos componentes son deseablemente proporcionados en una relación algo superior, del 0,02 al 0,5% en peso de cada uno de ellos.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- Un alcohol polivinilo parcialmente esterificado es especialmente útil como agente suspensor. Para tal uso, el alcohol polivinilo contiene del 14 al 35% molar de grupos ésteres y tiene una viscosidad de 5 a 50 centipoises en una solución acuosa al 4,0%, a 20°C. Preferiblemente, el alcohol polivinilo contiene del 15 al



25% molar de los grupos ésteres y presenta una viscosidad de 15 a 50 centipoises.

5. Tal alcohol polímero es preferido cuando no se usa en combinación con un ácido policarboxílico polímero. Cuando se usa solo, el alcohol polímero se encuentra en la proporción del 0,02 al 1,0% en peso, basado en el medio acuoso y preferiblemente del 0,05 al 0,5%.

10. Cuando el ácido policarboxílico polímero se emplea solo, se utiliza en la proporción del 0,02 al 1,0% en peso del medio acuoso y preferiblemente del 0,05 al 0,5 aproximadamente.

15. Los agentes suspensores preferidos para la presente invención son las combinaciones sinérgicas de un ácido policarboxílico polímero y un alcohol polímero. Mediante el uso de tal agente suspensor, solo se requieren cantidades relativamente pequeñas de los dos componentes para obtener una suspensión relativamente independiente de la temperatura, lo que evidencia una pérdida de emulsión relativamente baja de acuerdo con la presente invención, mediante la adición a aquellos de pequeñas cantidades de un nitrito inorgánico soluble en agua.

20. Para obtener suspensiones, pueden emplearse varios electrolitos, que pueden proporcionarse entre el 0,05 y el 10,0% en peso y preferiblemente entre el 0,1 y el 5,0% en peso, basado en el peso del medio acuoso. Tales electrolitos comprenden sales solubles de metales monovalentes, divalentes y trivalentes, incluyendo cloruros, sulfatos, fosfatos y nitratos de metales tales como magnesio, calcio, aluminio y sodio.

25. Además, pueden incluirse auxiliares dispersantes secundarios, si así se desea, tales como los productos de condensación de ácidos sulfónicos naftalénicos y aldehidos y sus sales, tales como los productos comercia-

30.

335 199



vendidos por R.T. Vanderbilt Company, la marca comercial de DARVAN; por W.R. Grace bajo la marca comercial DAXAD y por Nopco Chemical Company bajo la marca comercial de LOMAR. Estos agentes dispersantes secundarios

5. pueden emplearse en la proporción del 0,005 al 2,0% en peso, y preferiblemente se encuentran presentes en una proporción inferior al 0,5% en peso.

10. Como se comprenderá, pueden incorporarse otros auxiliares de dispersión tales como agentes complejantes, agentes acondicionadores del agua, depresores de emulsión y estabilizadores.

15. El procedimiento de la presente invención se emplea en la homopolimerización de monómeros aromáticos vinilidenos o en la interpolimerización de tales monómeros aromáticos vinilidenos consigo mismo o con otros monómeros interpolimerizables o polimeros preformados o parcialmente polimerizados. Ejemplos de los monómeros aromáticos vinilidenos que pueden homopolimerizarse o interpolimerizarse incluyen al estireno, compuestos monoaromáticos alfa-alquil-monovinilidenos, por ejemplo alfa-metiléstireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-vinil-tolueno, dialquilestirenos alfa-metílicos, etc.; alquilestirenos anularmente sustituidos, por ejemplo vinil-tolueno, o etilestireno, p-etil-estireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; haloestirenos anularmente sustituidos, por ejemplo o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.; estirenos anillo alquilo-anillo-halo-sustituidos, por ejemplo 2-cloro-4-metil-estireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.; vinil-naftaleno, vinil-antraceno, divinil-benceno, etc.



- Ejemplos de monómeros que pueden interpolimerizarse con los monómeros aromáticos vinilídenos, incluyen 1,3-dienos conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, etc.; ácidos monobásicos alfa, beta-insaturados y derivados de ellos, por ejemplo ácido acrílico, acrilato metílico, acrilato etílico, acrilato butílico, acrilato 2-etilhexílico y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, etc.; haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc.; vinil-ésteres, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; maleatos o fumaratos dialquílicos, tales como maleato dimetílico, maleato dietílico, maleato dibutílico, los correspondientes fumaratos, etc.
- 5.
- 10.
- 15.

La formulación polimerizable puede contener un polímero preformado o un material parcialmente polimerizado, tal como hidrocarburo o interpolímero aromático de vinilideno parcialmente polimerizados. A este respecto, el presente procedimiento está particularmente adaptado a la formación de mezclas de caucho en las que una porción del hidrocarburo aromático de vinilideno se injerta sobre un sustrato de caucho preformado produciendo un polímero altamente resistente a los impactos.

20.

Como es bien sabido, tales mezclas pueden tener cantidades variables del hidrocarburo aromático vinilideno o de interpolímeros suyos químicamente combinados con el sustrato de caucho, dependiendo de factores tales como la proporción del interpolímero preparado en presencia del caucho, las condiciones de polimerización, etc. Entre

25.

30.

los cauchos que pueden emplearse, figuran los de dieno, los de etileno-propileno, los cauchos acrilatos y los de poliisopreno, y mezclas de ellos.

- Los cauchos preferidos son cauchos de dieno o mezclas de ellos, es decir cualquier polímero elástico
5. (un polímero que tenga una temperatura de transición de segundo orden no superior a 0°C, y preferiblemente no superior a -20°C, determinada mediante ensayo ASTM D-746-52T) de uno o más 1,3-dienos conjugados, por ejemplo
10. butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Tales cauchos incluyen homopolímeros de 1,3-dienos conjugados, interpolímeros de 1,3-dienos conjugados entre sí e interpolímeros de uno o más 1,3-dienos conjugados, con hasta una cantidad igual, en peso, de uno o más monómeros copolimerizables y monovinilidenos (por ejemplo estireno; un aralquilestireno, tal como los o-, m- y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-tercbutilestireno, etc.; un alfa-alquilestireno, tal como alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metilestireno, etc.; naftaleno vinílico, etc.), hidrocarburos aromáticos
15. monovinilidenos arhalogenados (por ejemplo los o-, m- y p-cloroestirenos, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-cloroestireno, etc.), acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos alquílicos (por ejemplo acrilato metílico, acrilato butílico, acrilato 2-etilhexílico, etc), los correspondientes metacrilatos alquílicos, acrilamidas (por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N-butíl-acrilamida, etc), cetonas insaturadas (por ejemplo vinil-metil-cetona, metil-isopropenil-cetona, etc.), alfa-olefinas (por ejemplo
20. etileno, propileno, etc.), vinil-piridinas, ésteres vi-
- 25.
- 30.

335 100



nílicos (por ejemplo acetato de vinilo, estereato de vinilo, etc.), haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo los cloruros y bromuros, etc., de vinilo y vinilideno) y similares.

5. El caucho puede contener también (y con frecuencia contiene) hasta un 2% aproximadamente, y ventajosamente del 0,5 al 1,5%, de un agente de enlace transversal, basado en el peso del monómero o monómeros formadores de caucho. El agente de enlace transversal puede ser
10. cualquiera de los agentes convencionalmente empleados para enlazar transversalmente cauchos de dieno, por ejemplo divinilbenceno, maleato dialílico, fumarato dialílico, adipato dialílico, acrilato alílico, metacrilato alílico, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes polihídricos, por ejemplo dimetacrilato de etilén glicol, etc.
15. De acuerdo con una versión preferida de la invención, el caucho dieno es un caucho que ha sido preparado con una adecuada regulación del grado de conversión y/o de un contenido en agente de enlace transversal para proporcionar un caucho dotado de un índice de dilatación de 11 por lo menos y preferiblemente de 11 a 20, en benceno, determinado mediante (a) el mantenimiento de una
20. mezcla de 0,3 gramos del caucho y 75 ml de benceno en una obscuridad total durante 24 horas a 20°C, (b) el filtrado de la mezcla a través de una criba de acero inoxidable de 100 mallas, (c) el lavado de la porción insoluble en benceno del caucho con 10 ml de benceno y determinación
25. del peso del polímero insoluble y dilatado por el disolvente, (d) la evaporación de una parte alicuota del filtrado hasta su secamiento para determinar el peso de la
- 30.

335 199-3



porción soluble en benceno del caucho y (e) el cálculo del índice de dilatación (es decir la relación entre gel dilatado por disolvente y gel seco) de acuerdo con la ecuación

índice de dilatación = peso en gramos de polímero dilatado por benceno

0,3 peso en gramos de polímero soluble en benceno

Un grupo preferido de cauchos dienos es el constituido por los que consisten esencialmente en un 85,0 a 100,0% en peso de butadieno y/o isopreno y hasta el 15,0% en peso de un compuesto aromático monovinilideno.

10.

Aunque la reacción de polimerización puede progresar térmicamente sin adición de catalizadores, es preferible incorporar un adecuado sistema catalizador para polimerizar el monómero, tales como los compuestos peróxidos convencionales solubles en monómeros. Ejemplos de catalizadores son el peróxido di-terc-butílico, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de oleilo,

15.

peróxido de toluilo, diperftalato di-terf-butílico, peracetato terc-butílico, perbenzoato terc-butílico, peróxido de dicumilo, carbonato isopropio de peróxido terc-butílico, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexina-3, hidroperóxido terc-butílico, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de ciclopentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-terc-butilcumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido, etc., y mezclas de ellos.

20.

El catalizador se incluye generalmente en unas proporciones del 0,001 al 1,0% en peso y preferiblemente del orden del 0,005 al 0,5% en peso del material polime-

25.

30.

335 199 = 3 ENE. 1967

rizable, dependiendo de los monómeros y del ciclo de polimerización deseado.

- Como es bien sabido, con frecuencia es deseable incorporar reguladores del peso molecular, tales como mercaptanos, haluros y terpenos en porcentajes relativamente pequeños en peso, del orden del 0,001 al 0,5% en peso del material polimerizable. Además, puede ser deseable incluir en cantidades relativamente pequeñas antioxidantes o estabilizadores tales como los fenoles alquilados convencionales, aunque éstos pueden añadirse durante la polimerización o después de ella.
- 5.
- 10.

- La formulación polimerizable puede contener también otros aditivos tales como plastificadores, lubricantes y colorantes. Como se indica anteriormente, puede contener también materiales polímeros preformados que sean solubles o dispersables en los monómeros.
- 15.

- La polimerización puede llevarse a cabo cargando la formulación polimerizable con un catalizador en un reactor adecuado y polimerizando seguidamente la formulación en masa mediante agitación y calentamiento a una temperatura de 75 a 125°C y durante un periodo de 1 a 48 horas aproximadamente, a una presión de 0,07 a 7 Kg/cm² hasta que se haya polimerizado una porción del monómero, generalmente del 15,0 al 50,0% en peso, aproximadamente, del mismo. El tiempo para esta polimerización parcial variara dependiendo del catalizador, presiones y temperaturas empleados y los monómeros particulares. Generalmente, es preferible efectuar tal procedimiento de prepolimerización para convertir aproximadamente del 20,0 al 35,0% en peso del monómero.
- 20.
- 25.
- 30.

335 199

-20-



- El jarabe proporcionado por la formulación parcialmente polimerizada se mezcla luego con agua y el agente suspensor para obtener la deseada suspensión del jarabe en el medio acuoso. Esta suspensión se somete a
5. agitación a una temperatura de 75 a 200°C aproximadamente, durante un periodo de 1 a 48 horas para obtener una polimerización sustancialmente completa de los monómeros de aquella. Preferiblemente, tal polimerización adicional se efectúa a una temperatura de 100 a 170°C aproximadamente,
10. durante un periodo de 1 a 20 horas, dependiendo del catalizador y de la cantidad empleada del mismo.

- En otra versión de la presente invención, el agua y el agente suspensor pueden mezclarse con la formulación polimerizable inicialmente y hacerse avanzar toda
15. la reacción de polimerización en presencia de aquellos. Como variante, el agente suspensor puede incorporarse en la formulación polimerizable durante la polimerización no acuosa de la misma tal como anteriormente se ha efectuado y mezclarse seguidamente el jarabe parcialmente po-
20. limerizado con agua para conseguir la suspensión deseada. Es evidente que pueden introducirse monómeros adicionales, catalizadores y otros componentes en la formulación polimerizable en diversas etapas durante la polimerización, tal como se desee.

25. El procedimiento preferido de la presente invención utiliza la prepolimerización de la formulación polimerizable en masa hasta un 20 a un 35% de conversión aproximadamente; luego se suspende el jarabe parcialmente polimerizado en agua, con la adición del agente suspensor en ese momento para reducir al mínimo toda tendencia
- 30.

335199



a la formación de emulsión. Generalmente, jarabes tendrán una viscosidad de 40 a 20.000 poises a 25°C y a una velocidad de corte de 1,0 segundo⁻¹.

3 ENZ 103

- Las formulaciones polimerizables contienen
- 5. por lo menos un 10% en peso del monómero aromático vinilideno y preferiblemente por lo menos un 30% en peso de tal monómero. Se emplean con gran ventaja mezclas de tales monómeros vinilidenos con monómeros de acrilonitrilo o metacrilonitrilo, para producir interpolímeros
 - 10. del tipo de estireno/acrilonitrilo. Generalmente, tales mezclas contendrán del 20 al 95% en peso y preferiblemente del 60 al 85% en peso del hidrocarburo aromático vinilideno y del 80 al 5% y preferiblemente del 40 al 15% en peso del acrilonitrilo o metacrilonitrilo o una
 - 15. mezcla de ellos.

- Como anteriormente se indica, la presente invención se emplea con gran ventaja en la preparación de mezclas polímeras que contienen un caucho preformado en el que una porción del hidrocarburo aromático vinilideno u otros comonómeros se injerta sobre el sustrato de caucho preformado. En tales composiciones, el caucho preformado, que puede ser un interpolímero tal como de butadieno y uno o mas de los monómeros de la formulación polimerizable, puede constituir del 1 al 30% en
- 20. peso de la formulación polimerizable y preferiblemente del 1 al 20% en peso de la misma.
 - 25.

- Ilustrativos de la eficacia de la presente invención son los siguientes ejemplos específicos, en los que todas las cantidades son en peso salvo indicación en contrario.
- 30.



EJEMPLO UNO

335 199

5. En un recipiente de reacción se cargan 87 partes de estireno monómero, 13 partes de un caucho de butadieno que tiene una viscosidad Mooney de 55 centipoises y 5 partes de aceite mineral. Además, se añaden peróxido di-terc-butílico y mercaptano terc-dodecílico, así como fosfito tris(nonilfenílico) como catalizador, regulador del peso molecular y estabilizador. Después de purgarse el recipiente de reacción de oxígeno mediante una corriente de nitrógeno, se agita y calienta la mezcla de reacción para polimerizar aproximadamente el 27% del estireno. El jarabe resultante tiene una viscosidad superior a 1.000 poises a 25°C, a una velocidad de corte de 1,0 segundo⁻¹.

15. PARTE A

20. Este jarabe parcialmente polimerizado se mezcla luego con 150 partes de agua que lleva disuelto 0,10 parte del cloruro cálcico ($2H_2O$), 0,625 parte de una sal sódica de un condensado de ácido naftaleno-sulfónico vendido bajo la marca comercial de DARVAN por E.T. Vanderbilt Co., y 0,2 parte de alcohol polivinilo que tiene un 42% en peso de grupos acetatos residuales y una viscosidad de 9 centipoises en una solución acuosa al 4%, a 25°C. La suspensión se agita y calienta para polimerizar el monómero restante, se enfría, centrifuga, lava y seca para recuperar el producto en forma de pequeñas perlas esféricas.

30. Las perlas recuperadas del anterior procedimiento son de un tamaño uniforme. La pérdida de emulsión es del 2,12% y la formación de costra en las paredes es



escasa.

335 199

PARTE B

5. Se repite sustancialmente el procedimiento de la parte A añadiendo 40 partes por millón, basado en el agua, de nitrito sódico. Las perlas recuperadas del procedimiento son de un tamaño relativamente uniforme. La pérdida de emulsión es solo del 0,33% y la formación de costras en las paredes es escasa. Así, puede verse que una cantidad pequeñísima del nitrito inorgánico soluble reduce grandemente la pérdida de emulsión.
- 10.

EJEMPLO DOS

PARTE A

15. Se prepara un jarabe prepolimerizado mediante un procedimiento similar al del ejemplo UNO y se mezcla con 105,0 partes de agua que llevan disuelta 0,04 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contienen un 30,0% en peso de acetato de vinilo y tiene una viscosidad de 25 centipoises, 0,05 parte del interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilhexílico (conteniendo un 4,5% molar de acrilato 2-etilhexílico y de una viscosidad específica de 4,0), 0,14 parte de una sal sódica de condensado de ácido naftaleno-sulfónico (DARVAN) y 0,93 parte en peso de sulfato sódico. Después de su agitación para obtener la suspensión del jarabe en el medio acuoso, la suspensión se calienta y agita para polimerizar los monómeros, se enfría, centrifuga, lava y seca, para recuperar el producto en forma de perlas.
- 20.
- 25.

30. Las perlas recuperadas del procedimiento son de tamaño relativamente uniforme. La pérdida de emulsión es del 3,01% y la formación de costras en las paredes es to-

lerable a efectos de producción.



PARTE B

5. Se repite sustancialmente el procedimiento de la parte A añadiendo 25 partes por millón, basado en el agua, de nitrito sódico. Las perlas son de tamaño sustancialmente uniforme. La pérdida de emulsión se reduce al 2,3% y la formación de costras en las paredes es tolerable a efectos de producción.

EJEMPLO TRES

10. PARTE A

15. Se suspende en 100 partes de agua un jarabe prepolimerizado sustancialmente como se indica en el ejemplo UNO usando como agente suspensor 0,17 parte de un interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilexílico que contiene un 4,5% molar de acrilato 2-etilexílico y tiene una viscosidad específica de 4,0. Además, la formulación contiene 0,12 parte de cloruro cálcico ($2H_2O$) y 0,39 parte de la sal sódica del condensado de ácido naftaleno-sulfónico (DARVAN).

20. Después de la polimerización y recuperación de las perlas, estas resultan ser de un tamaño relativamente uniforme. La pérdida de emulsión es del 3,45% en peso y la formación de costras en las paredes es tolerable a efectos comerciales.

25. PARTE B

30. Se repite sustancialmente el procedimiento de la parte A añadiendo 30 partes por millón, basado en el agua, de nitrito sódico. Tras su recuperación, las perlas son de un tamaño sustancialmente uniforme. La pérdida de emulsión se reduce al 1,11% y la formación de costras en

335 199-3 ENE. 1967

las paredes es tolerable a efectos comerciales.



EJEMPLO CUATRO

5. Se calientan y agitan en un recipiente de reacción 10 partes de caucho de butadieno de una viscosidad Mooney de 55 centipoises, 63 partes de monómero estireno y 27 parte de monómero acrilonitrilo, para polimerizar aproximadamente un 30% de los monómeros. El jarabe tiene una viscosidad de 5.000 poises a 25°C.

10. Se mezclan 100 partes de jarabe con 100 partes de agua, 25 partes por millón de nitrito sódico, 0,2 parte de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado que contiene un 30,0% en peso de acetato de vinilo, 1,2 partes de sulfato sódico y 0,12 parte de la sal sódica de un condensado de ácido naftaleno-sulfónico (DARVAN).

15. Tras el completamiento de la polimerización y recuperación de las perlas, se observa que la pérdida de emulsión es solo del 1,0% en peso y que la formación de costra en las paredes es relativamente escasa. Las perlas resultan tener un tamaño medio de 0,75 milímetros.

20. EJEMPLO CINCO

25. Se repite sustancialmente el procedimiento del ejemplo CUATRO usando en la suspensión 0,05 parte del interpolímero de ácido acrílico y acrilato 2-etilexílico (4,5% molar), 0,7 parte de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado conteniendo un 30% de acetato de vinilo, 0,12 parte de la sal sódica del condensado de ácido naftaleno-sulfónico (DARVAN), 1,2 parte de sulfato sódico y 25 partes por millón de nitrilo sódico.

30. Después de la recuperación de las perlas, se observa que son de tamaño sustancialmente uniforme y la



formación de costras en las paredes es en orden relativamente bajo. La pérdida de emulsión es solo del 2,0%.

Así, puede verse por los anteriores ejemplos específicos que la presente invención reduce grandemente

5. las pérdidas de emulsión en beneficio de la economía y explotación del presente procedimiento. Permite el uso de agentes suspensores que tendrían una aplicación muy precaria si se utilizasen individualmente debido a su tendencia a favorecer la pérdida de emulsión. En su aspecto preferido, con la combinación sinérgica de un
10. ácido policarboxílico polímero y un alcohol polímero, es posible obtener un mayor control del tamaño de las perlas, bajas pérdidas de los monómeros en la formación de la emulsión y unas pérdidas relativamente bajas en la formación de costras en las paredes, permitiendo así una
15. utilización más eficiente de los reactores sin necesidad de frecuentes operaciones de limpieza. El procedimiento de suspensión de la presente invención puede utilizarse con varios tipos de jarabes que son relativamente insolubles en agua y pueden emplearse también con una variedad de procedimientos de polimerización en suspensión; es decir, cuando la formulación polimerizable es inicialmente polimerizada de modo parcial antes de la adición a agua o cuando la formulación polimerizables es dispersada inicialmente en agua y toda la polimerización se
20. lleva a cabo en presencia de la misma.
- 25.

Es evidente que pueden introducirse muchas variaciones en los productos y procedimientos anteriormente expuestos, sin apartarse del espíritu y ámbito de esta invención.

335 199 N O T A



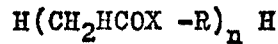
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También ha de señalarse que el presente invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 3 de enero de 1.966, número
10. Ser.No.517.974, acogiéndose por lo tanto a los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento de polimerización en suspensión; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento de polimerización en suspensión de hidrocarburos aromáticos de vinilideno, caracterizado porque comprende suspender en un medio acuoso de una formulación polimerizable que contiene por lo menos
20. un 10% en peso de un hidrocarburo aromático de vinilideno monómero, en presencia de 5,0 a 200,0 partes por millón, basado en el peso del medio acuoso, de un nitrito inorgánico soluble en agua y 0,01 a 1,0% en peso, basado en el medio acuoso, de un agente suspensor seleccionado
25. entre el grupo consistente en ácidos policarboxílicos polímeros, alcoholes polímeros y su combinación, siendo la relación entre formulación monómera y agua de 20 a 150:100, comprendiendo dicho ácido policarboxílico polímero un homopolímero o interpolímero, soluble en agua,
30. de ácidos carboxílicos insaturados que tengan una cadena

335 199

-28-



carbónica de 3 a 8 átomos de carbono y un grado de polimerización de 20 unidades monómeras por lo menos y proporcionando un pH inferior a 6,5 en solución acuosa, correspondiendo dicho alcohol polímero a la siguiente fórmula:



en la que X es hidrógeno, HCO-, CH₃CO- ó CH₃CH₂CO-, R es -CH₂HCOX-, -CH₂CH₂-, ó -CH(CH₃)-CH₂-, n es 10 por lo menos, y un 5% molar, por lo menos, pero no más del 35% molar

10. aproximadamente de X es un grupo éster para una óptima solubilidad en agua; y polimerizar ulteriormente dicha formulación polimerizable.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha formulación polimerizable es un jarabe en el que una porción del monómero hidrocarburo aromático de vinilideno ha sido prepolimerizada y en el que dicho jarabe tiene una viscosidad de 40 a 20.000 poises a 25°C y a un nivel de corte de 1,0 segundo⁻¹.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático de vinilideno monómero es estireno.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha formulación polimerizable contiene por lo menos un monómero interpolimerizable con dicho monómero hidrocarburo aromático vinilideno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha formulación polimerizable contiene un caucho preformado sobre el que puede injertarse el citado hidrocarburo aromático de vinilideno monómero.

30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,



5. caracterizado porque dicho agente suspensor es un éster de polivinilo parcialmente hidrolizado que contiene del 14 al 30% molar de grupos ésteres y tiene una viscosidad de 5 a 50 centipoises en una solución acuosa al 4,0% a 20°C.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente suspensor es un interpolímero de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, y un éster alquílico de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, conteniendo el grupo alquilo de 6 a 18 átomos de carbono.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente suspensor es la combinación de un alcohol polímero y un ácido policarboxílico polímero.

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente suspensor comprende del 0,01 al 0,5% en peso de un éster polivinilo parcialmente hidrolizado y del 0,01 al 0,5% en peso de un interpolímero de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, y en un éster alquílico de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, conteniendo el grupo alquílico de 6 a 18 átomos de carbono, encontrándose presentes el éster polivinilo e interpolímero mencionados en una relación de 2 a 50:10.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha formulación acuosa contiene

335199



del 0,05 al 10,0% en peso de una sal inorgánica soluble como electrolito.

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha formulación polimerizable comprende una mezcla de un monómero hidrocarburo aromático vinilideno, un monómero de nitrilo insaturado seleccionado entre el grupo consistente en acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de ellos, y un caucho preformado sobre el que pueden injertarse el hidrocarburo aromático y el nitrilo mencionados, comprendiendo dichos hidrocarburos aromático vinilideno del 20 al 95% en peso de los monómeros de dicha formulación y comprendiendo el citado caucho del 1 al 30 en peso del peso total de dicha formulación polimerizable.
10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende calentar y agitar una formulación polimerizable que contiene por lo menos un 10% en peso de un monómero hidrocarburo aromático vinilideno para polimerizar del 15 al 50% en peso de los monómeros del mismo y obtener un jarabe de una viscosidad de 40 a 20.000 poises a 25°C, a una velocidad de corte de 1,0 segundo⁻¹; suspender dicho jarabe en un medio acuoso al que se añaden de 5,0 a 200,0 partes por millón, basado en el peso del medio acuoso, de un nitrilo inorgánico soluble en agua, y del 0,01 al 1,0% en peso aproximadamente, basado en el medio acuoso, de un agente suspensor seleccionado entre el grupo consistente en ácidos policarboxílicos polímeros, alcoholes polímeros y la combinación de ellos, siendo la relación entre formulación monómera y agua de 20 a 150:100, comprendiendo dicho
15. 20. 25. 30.

3351995



ácido policarboxílico polímero u homopolímero o inter-
 polímero, soluble en agua, de ácidos carboxílicos insa-
 turados de una cadena carbónica de 3 a 8 átomos de car-
 bono y de un grado de polimerización de 20 unidades mo-
 nómeras por lo menos y que proporciona un pH inferior a
 6,5 en solución acuosa, correspondiendo dicho alcohol
 polímero a la siguiente fórmula:



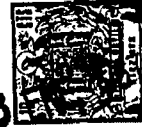
en la que X es hidrógeno, HCO-, CH₃CO-, ó CH₃CH₂CO-, R
 es -CH₂HCOX-, -CH₂CH₂-, -CH^{CH₃}CH₂-, n es 10 por lo menos,
 y por lo menos un 5% molar, pero no mas del 35% molar
 aproximadamente de X es un grupo éster para una óptima
 solubilidad en agua; y polimerizar seguidamente dicha
 formulación polimerizable.

15. 13. Procedimiento según la reivindicación 12,
 caracterizado porque dicho monómero hidrocarburo aromá-
 tico vinilideno es estireno.

20. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12,
 caracterizado porque dicha formulación polimerizable
 contiene un caucho preformado sobre el que puede injer-
 tarse el citado monómero hidrocarburo aromático vinili-
 deno.

25. 15.- Procedimiento según la reivindicación
 12, caracterizado porque el citado alcohol polímero com-
 prende un éster polivinilo parcialmente hidrolizado.

30. 16.- Procedimiento según la reivindicación 12,
 caracterizado porque dicho agente suspensor comprende
 del 0,01 al 0,5% en peso de un éster polivinilo parcial-
 mente hidrolizado y del 0,01 al 0,5% en peso de un in-
 terpolímero de un ácido seleccionado entre el grupo con-



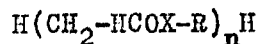
5. sistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, y en un ester alquílico de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, conteniendo el grupo alquilo de 6 a 18 átomos de carbono, encontrándose presentes el éster polivinilo y el interpolímero mencionados en una relación de 2 a 50:10.

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha formulación polimerizable comprende una mezcla de monómero hidrocarburo aromático vinilideno, un monómero nitrilo insaturado seleccionado entre el grupo consistente en acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de ellos, y un caucho preformado sobre el que pueden injertarse el hidrocarburo aromático y el nitrilo citados, comprendiendo dicho hidrocarburo aromático vinilideno del 20 al 95% en peso de los monómeros de dicha formulación y comprendiendo el citado caucho del 1 al 30% en peso del peso total de dicha formulación polimerizable.

20. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende calentar y agitar una formulación polimerizable que contiene por lo menos un 30% en peso de un hidrocarburo aromático vinilideno y del 1 al 30% en peso de un caucho preformado sobre el que puede injertarse dicho hidrocarburo aromático, para polimerizar del 20 al 35% en peso de los monómeros de dicha formulación polimerizable y obtener un jarabe de una viscosidad de 40 a 20.000 poises a 25°C, a una velocidad de corte de 1,0 segundo⁻¹; la suspensión de dicho jarabe en un medio acuoso al que ha sido añadido del 0,05 al 10% en peso, 25. 30. basado en el medio acuoso, de una sal inorgánica soluble



- como electrolito, de 5,0 a 200,0 partes por millón, basado en el peso del medio acuoso, de un nitrito inorgánico soluble en agua, y aproximadamente del 0,01 al 1,0% en peso, basado en el medio acuoso, de un agente suspensor
5. seleccionado entre el grupo consistente en ácidos policarboxílicos polímeros, alcoholes polímeros y la combinación de ellos, siendo la relación entre formulación monómera y agua de 20 a 150:100, comprendiendo el citado ácido policarboxílico polímero un homopolímero o interpolímero
10. soluble en agua de ácidos carboxílicos insaturados que tienen una cadena carbónica de 3 a 8 átomos de carbono y un grado de polimerización de 20 unidades monómeras por lo menos y que proporciona un pH inferior a 6,5 en solución acuosa, correspondiendo dicho alcohol polímero a
15. la siguiente fórmula:



- en la que X es hidrógeno, HCO-, CH₃CO- ó CH₃CH₂CO-, R es -CH₂HCOX-, -CH₂CH₂-, -^{CH₃}CHCH₂-, n es 10 por lo menos, y por lo menos un 5% molar, pero no mas del 35% molar aproximadamente de X es un grupo ester para una óptima solubilidad en agua; y polimerizar seguidamente dicha formulación polimerizable.
- 20.

- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el monómero hidrocarburo aromático
25. vinilideno de dicha formulación es estireno, en el que la citada formulación polimerizable contiene un monómero nitrilo insaturado seleccionado entre el grupo consistente en acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de ellos, comprendiendo dicho estireno del 20 al 95% en peso de
30. los monómeros de dicha formulación.

335199



20. Procedimiento según la reivindicación 18,

caracterizado porque dicho agente suspensor comprende del 0,01 al 0,5% en peso de un éster polivinilo parcialmente hidrolizado y del 0,01 al 0,5% en peso de un interpolímero de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, y en un éster alquílico de un ácido seleccionado entre el grupo consistente en acrílico, metacrílico y mezclas de ellos, conteniendo el grupo alquílico de 6 a 18 átomos de carbono,

5.

10. encontrándose presentes el éster polivinilo y el interpolímero mencionados en una relación de 2 a 50:10.

21.- Procedimiento de polimerización en suspensión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MONSANTO COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p.p. Firmado: F. Hernández Rula

23 ENE. 1967