

PATENTE DE INVENCION

RG-1301.



21

Int.	CO8F

432607

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE
MONOMEROS HIDROFOBICOS E HIDROFILICOS.

=====

Solicitante: DART INDUSTRIES INC., entidad norteamericana,
residente en 8480 Beverly Boulevard, Los Angeles,
California 90048, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento
mejorado para la copolimerización de mezclas de monómeros
hidrofóbicos e hidrofílicos, especialmente útiles para pre-
parar látices de copolímeros.

5

En el pasado, los látices se han preparado acos-



tumbradamente por polimerización en emulsión. Cuando se usa un monómero hidrofílico en combinación con uno o más monómeros hidrofóbicos, la polimerización tiende a tener lugar en la fase oleosa en donde el monómero hidrofílico no es apreciadamente soluble, por lo que la copolimerización procede de un modo ineficaz con una inclusión lenta y limitada del monómero soluble en agua en el copolímero. Puesto que los monómeros hidrofóbicos tienen por definición una baja solubilidad en agua y los monómeros hidrofílicos solubles en agua no tienden a recogerse en la misma fase en las emulsiones, la copolimerización por polimerización en emulsión llega a ser un problema ya que es difícil proporcionar un contacto adecuado entre los monómeros de diferente solubilidad así como proporcionar un contacto adecuado con el catalizador de polimerización (tanto del tipo soluble en agua como del tipo soluble en aceite). Por consiguiente, un serio inconveniente del proceso de emulsión en una etapa es que se producen cantidades apreciables del homopolímero soluble en agua, lo cual hace que el producto final sea menos adecuado para su aplicación en aquellos casos en donde es inevitable el contacto con el agua, causando dicho contacto que el homopolímero soluble en agua se lixivie de la composición polimérica.

Por lo tanto, el objeto principal de esta invención es proporcionar un proceso para la copolimerización de mezclas de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos para producir látices estables.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un proceso mejorado para preparar copolímeros de un monómero hidrofóbico y un monómero hidrofílico.

Un objeto más de esta invención es proporcionar un



proceso para una preparación eficaz de un latex de estireno-butadieno carboxilado con un contenido en carboxilo relativamente elevado.

5 Se ha descubierto que pueden conseguirse los objetos anteriores, mediante un proceso de polimerización en dos etapas que implica la copolimerización en masa y la copolimerización en emulsión, en donde primeramente se copolimeriza en masa, en un grado limitado, una mezcla de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos. La mezcla de reacción que contiene prepolímero y monómeros sin reaccionar se emulsiona a continuación en agua y se continúa la copolimerización en presencia o ausencia de otros monómeros hidrofóbicos bajo las condiciones de polimerización en emulsión. Por este proceso, se introducen convenientemente grupos polares en el sistema copolimérico y se reduce al mínimo 10 la concentración de homopolímero hidrofílico en el producto de reacción final. La razón de ésto es que el copolímero de monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos producido en la primera etapa es menos hidrofóbico que el homopolímero del monómero hidrofóbico o que el monómero hidrofóbico mismo. Así, se impide menos 15 otra copolimerización con monómero hidrofílico que en el caso de un proceso de polimerización en emulsión en una etapa:

20 Los monómeros hidrofóbicos que se pueden polimerizar según esta invención incluyen aquellos que tienen una solubilidad en agua inferior a 1 % en peso, tal como alfa-olefinas, 25 monómeros vinílicos y dienos conjugados, insolubles en agua, o mezclas de los anteriores. Ejemplos de alfa-olefinas incluyen etileno, propileno, butileno, isobutileno y similares. Entre los monómeros vinílicos, son adecuados para el proceso los haluros de vinilo, éteres de vinilo y compuestos vinilaromáticos, 30 tal como estireno y estireno sustituido incluyendo estirenos



halogenados, y estirenos alquil- y alcoxi-sustituídos. Ejemplos específicos de los monómeros vinílicos incluyen cloruro de vinilo, propionato de vinilo, estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 4-etilestireno, 4-cloroestireno, 4-metoxiestireno y similares. Monómeros de dienos conjugados particularmente útiles en esta invención incluyen butadieno-1,3, isopreno, cloropreno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 2-metilbutadieno-1,3 y otros butadienos sustituidos que contienen dobles enlaces conjugados. Como antes se ha mencionado, en el proceso de esta invención se pueden usar mezclas de los citados monómeros hidrofóbicos. Por ejemplo, en la preparación de látices elastoméricos, el monómero hidrofóbico puede ser una mezcla de un dieno conjugado, tal como butadieno-1,3 y un compuesto vinil-aromático, tal como estireno.

Los monómeros hidrofílicos útiles en esta invención incluyen hidrófilos etilénicamente insaturados, polimerizables, sustancialmente solubles en agua, incluyendo ácidos mono- o poli-carboxílicos, etilénicamente insaturados, o mezclas de los mismos, por ejemplo, ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, etacrílico, crotónico, alfa-cloroacrílico y similares. En la preparación de látices elastoméricos hidrófilo-modificados, tal como composiciones de latex de estireno-caucho de butadieno, carboxiladas, los monómeros hidrófilicos preferidos incluyen ácido acrílico, ácidos acrílicos alfa-sustituídos tal como ácido metacrílico o ácido alfa-cloroacrílico. Del mismo modo, se podrían copolimerizar otros monómeros solubles en agua.

En general, las proporciones globales de los monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos pueden variar dentro de límites relativamente amplios a condición de que la proporción princi-



5 pal del monómero total, es decir por encima del 50 % hasta un 99 % en peso del monómero, sea de carácter hidrofóbico. Preferiblemente, se emplea por lo menos 70 % en peso y más preferiblemente de 80 a 99 % en peso de monómero hidrofóbico, basado en el total de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos cargados a la reacción. Como antes se ha mencionado, los copolímeros elastoméricos, conteniendo hidrofílicos, preferidos, se preparan a partir de una mezcla de un compuesto vinil-aromático y un dieno conjugado como componente de monómero hidrofóbico, y de un monómero que contiene carboxilo, como componente de monómero hidrofílico. Así, la mezcla de hidrofobos comprende la proporción principal de los componentes monoméricos, la cual representa preferiblemente de 80 a 99 % en peso aproximadamente de la misma, estando representado el restante 1 a 20 % en peso por el monómero hidrofílico. De un modo más específico, los componentes monoméricos se encuentran preferiblemente en las proporciones de 30 a 70 % en peso del monómero vinil-aromático, 30 a 60 % en peso del monómero de dieno conjugado y de 1 a 20 % en peso de un monómero conteniendo carboxilo, estando basados todos los porcentajes en el total de monómeros cargados a la reacción.

20 En la primera etapa, se carga a una zona de reacción agitada la totalidad del monómero hidrofílico y por lo menos una porción del monómero hidrofóbico. La relación en peso de monómero hidrofóbico a monómero hidrofílico deberá ser de por lo menos 1:1. La copolimerización en masa se inicia o bien por calor, o bien por irradiación pero más convenientemente mediante un iniciador de radicales libres, solubles en aceite. Los catalizadores solubles en aceite, preferidos, para la copolimerización en masa, incluyen azonitrilos, tal como, 2,2'-azibis-



isobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,3-dimetilbutironitrilo y similares; peróxidos de alquilo tal como peróxido de etilo, peróxido de terc-butilo, peróxido de cumilo y similares; peróxidos de acilo, tal como peróxido de acetilo, peróxido de benzilo, peróxido de lauroilo y similares; hidroperóxidos, tal como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno y similares, peróxidos de cetonas, tal como peróxido de metil-etilcetona, peróxido de ciclohexiletilcetona y similares, y perésteres y peroxicarbonatos, tales como peracetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, terc-butilperoxiisopropil-carbonato de etilo, peroxidicarbonato de dietilo y similares.

La cantidad de catalizador empleado puede variar entre amplios límites definido aquí como cantidad catalítica, generalmente en la gama de 0,01 a 2 % aproximadamente, pero preferiblemente en la gama de 0,1 a 1 % basado en el peso de la carga total monomérica al proceso global.

Las condiciones mantenidas en la polimerización en masa de la primera etapa, incluyen temperaturas desde -5°C hasta 150°C e incluso más, aproximadamente, y con preferencia de 50 a 95°C, y presiones por lo menos suficientes para mantener los monómeros en estado líquido. La reacción deberá efectuarse en ausencia de oxígeno, ya que éste actúa como un inhibidor de la polimerización. La polimerización se deja avanzar durante un periodo de tiempo suficiente para obtener entre un 5 y un 25 % en peso de un prepolímero, basado en la cantidad total de monómeros cargados a la reacción global (etapas 1 y 2). La conversión de los monómeros a prepolímero se monitoriza adecuadamente mediante determinaciones de sólidos convencionales sobre muestras extraídas periódicamente de la zona de reacción.



Tras terminarse la copolimerización en masa de la primera etapa, el sistema reactor se convierte en un sistema de polimerización en emulsión mezclando la mezcla de reacción de la primera etapa con agua, emulsionante e iniciador de radicales libres soluble en agua. Aunque se pueden emplear reactores separados para las reacciones de copolimerización de las etapas primera y segunda, es preferible emplear el mismo reactor para ambas etapas y la conversión, en un sistema de polimerización en emulsión, se efectúa simplemente añadiendo una solución acuosa de por lo menos porciones de emulsionante y catalizador al reactor de copolimerización en masa. Cualquier porción restante de monómero hidrofóbico, catalizador soluble en agua, emulsionante y agua, no cargadas inicialmente al sistema de polimerización en emulsión, se pueden añadir al reactor sobre una base discontinua, intermitente o continua, durante la polimerización en emulsión.

La cantidad de agua empleada en la segunda etapa no constituye un factor crítico. Normalmente, la relación de agua a monómeros totales cargados al proceso global, es preferiblemente del orden de 5:1 a 1:2 en peso, más convenientemente de 2:1 a 1:1 en peso.

Los emulsionantes usados en la presente invención pueden ser cualquiera de los emulsionantes sintéticos, aniónicos y no iónicos, ya bien conocidos, o mezclas de los mismos, incluyendo el surfactante aniónico tal como: alquilsulfatos y sulfonatos, tal como laurilsulfato sódico, sales sódicas de petróleo sulfonado o aceites de parafina, 1-dodecanosulfonato sódico, sales de metales alcalinos de ácido octadecano-1-sulfónico, arilalquilsulfonatos, tales como isopropilbencenosulfonato de sodio, isobutilnaftalenosulfonato de sodio, sales de



metales alcalinos de ésteres de ácidos dicarboxílicos sulfona-
dos, tales como dioctilsulfosuccinato sódico, N-octadecilsulfo-
succinato sódico y similares; o emulsionantes catiónicos, ta-
les como hidrocloreuro de laurilamina, bromuro de trimetilcetil-
5 amonio y similares; surfactantes no iónicos incluyendo óxidos
de alquilenos y alcoholes de alquil-arilpoliéter, éteres de poli-
oxietilenmonoalquilo y similares. La cantidad de emulsionante
empleado puede variar de 0,1 a 20 % aproximadamente, con pre-
ferencia de 3 a 10 % basado en el peso total de los monómeros
10 cargados a la reacción global.

Los catalizadores de radicales libres, solubles en
agua, empleados en la presente invención, incluyen compuestos
peróxi tales como perboratos, percarbonatos, peracetatos, pero
preferiblemente se emplean persulfatos en forma de las sales
15 de amonio, sodio o potasio de los mismos. La cantidad de cata-
lizador para la polimerización en emulsión varía desde 0,01 o
menos a 2 % aproximadamente, o más, pero con preferencia de
0,1 a 1 % en peso de la carga total de monómeros en la etapa
de polimerización en masa y en la etapa de emulsión.

La polimerización en emulsión se efectúa a una tempe-
ratura de -5°C a 120°C aproximadamente, con preferencia de
0 a 90°C aproximadamente y bajo una presión suficiente para
mantener los monómeros en fase líquida. Como en la primera eta-
pa, la polimerización se debe efectuar en ausencia sustancial
25 de oxígeno para evitar la inhibición del catalizador.

La polimerización se deja avanzar durante un periodo
de tiempo suficiente para convertir por lo menos el 60 % en
peso de los monómeros cargados a la reacción global, en cuyo
momento se puede parar la reacción, si se desea, para reducir
30 al mínimo la reticulación. Para esta finalidad, se puede emplear



5 cualquiera de los inhibidores bien conocidos, tales como hidroquinona, dimetilditio carbonato sódico, ditionito sódico y similares. Normalmente, la polimerización se deja avanzar sin adición de inhibidor hasta obtener conversiones superiores al 80 % en peso y con preferencia hasta que se ha conseguido una conversión prácticamente completa (por ejemplo, del 95 % o más aproximadamente) de los monómeros.

10 Se pueden añadir varios modificadores y aditivos a cualquiera de las etapas de polimerización después de completarse la polimerización o durante el posterior procesado del producto final. Dichos modificadores y aditivos incluyen agentes de transferencia de cadenas, por ejemplo mercaptanes de cadena larga. Otros aditivos incluyen agentes de quelación, tampones y otros aditivos para controlar el pH, tintes, pigmentos, estabilizantes, espesantes, antioxidantes, cargas y similares.

15 Los polímeros de esta invención se obtienen como látices poliméricos, acuosos, neutros o acídicos, y se utilizan directamente en esta forma en diversas aplicaciones. El copolímero se puede aislar también usando las técnicas convencionales de secado por aspersión para producir un polvo o cualquiera de las técnicas de coagulación bien conocidas seguido por filtración para recuperar el polímero coagulado, tras lo cual se lava y se seca.

25 Existen muchas ventajas del proceso de dos etapas de la presente invención en comparación con el proceso de emulsión en una sola etapa de la técnica anterior. Específicamente, se ha encontrado que la reacción global es considerablemente más rápida y se consigue un uso más eficaz del monómero hidrofílico, con unos ahorros inherentes de costo. Igualmente, el

30



producto obtenido en el proceso de la invención exhibe mejoras en diversas propiedades asociadas con una adhesividad superior, lo cual a su vez se debe a la mayor incorporación de segmentos hidrofílicos en las cadenas del copolímero. Por ejemplo, se obtienen mejoras en la abrasión en seco, sustentividad a las tintas de impresión, solidez al hollín, resistencia de aglutinación de tintes y pigmentos, y similares. Estas cualidades hacen que los productos de la presente invención sean particularmente adecuados en formulaciones de pinturas tipo latex, adhesivos y revestimientos, agentes de soporte y aglomeración para lana, papel, fibras, textiles y similares. Los látices de estireno-butadieno carboxilados son especialmente adecuados en estas aplicaciones. Se pueden obtener también productos espumados haciendo reaccionar el copolímero carboxilado con un carbonato, tal como carbonato sódico, cuya reacción genera dióxido de carbono que actúa como agente espumante.

Con el fin de proporcionar un mejor entendimiento de la invención, se hace referencia a los siguientes ejemplos.

En los ejemplos, las cantidades relativas de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes en los productos copolímeros, se determinaron mediante un procedimiento basado en las relaciones de intensidad de una cresta de absorción característica del grupo hidrofílico y del grupo hidrofóbico predominante en el espectro infrarrojo del copolímero. Se vertieron películas del latex sobre placas de cristal, se secó y se lavó con agua para separar los componentes solubles en agua. Las crestas de absorción características fueron elegidas y se midieron las intensidades, computándose la relación de intensidad de las crestas. Este método no proporciona resultados cuantitativos, pero permite una comparación conveniente del conte-



nido hidrófilo relativo de copolímeros de composición similar preparados por otros procedimientos.

Las tensiones superficiales de los látices se determinaron mediante el tensiómetro superficial de Fisher.

5

EJEMPLO DE CONTROL 1

El latex copolimérico de este ejemplo fue preparado a partir de estireno, butadieno y ácido metacrílico según las técnicas de polimerización en emulsión en una sola etapa de la técnica anterior. Un reactor a presión fue cargado primero con los siguientes ingredientes:

10

Mezcla A

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Agua	90
Nonilfenoxipoli(etilenoxi)etanol (surfactante no iónico)	2,6 (1)
Laurilsulfato sódico (surfactante aniónico)	0,75 (2)
Sal disódica del ácido etilendiaminatetra- acético (agente de quelación)	0,1
Cloruro amónico (electrolito)	0,11
Sal sódica de naftaleno formaldehido sulfonado (estabilizador de emulsión)	0,19
Persulfato potásico (catalizador)	0,6
Acido metacrílico (monómero)	2,5

15

Los restantes monómeros y un agente de transferencia de cadenas fueron mezclados por separado en las siguientes proporciones:

20

Mezcla B

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Estireno	60
1,3-butadieno	37,5
t-dodecilmercaptan	0,25

25

Igualmente, se preparó una solución de jabón como se indica a continuación:

Mezcla C

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Agua	20
Nonilfenoxipoli(etilenoxi)etanol	2,6
Laurilsulfato sódico	0,75

30

(1) sobre una base en seco; cargado como una solución al 70%



en agua

(2) sobre una base en seco; cargado como una solución al 30 % en agua.

Al contenido del reactor se añade un cuarto de la mezcla B, se cierra el reactor y la temperatura se incrementa lentamente desde 22 a 60°C en dos horas con agitación continua, cuyas condiciones se mantienen durante el experimento. Se efectúan adiciones incrementadas de mezclas B y C al reactor en los tiempos especificados a continuación:

<u>Tiempo-horas</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Mezcla A</u>	<u>Mezcla B</u>
0	22°C	1/4	—
2	60°C	1/4	—
3	60°C	1/4	1/2
4	60°C	1/4	1/2

Después de la última adición, la reacción se deja avanzar durante 2 horas y media más. El producto se enfría entonces, se filtra a través de un paño y se almacena a temperatura ambiente. Basado en la determinación de sólido (45 % en peso) la conversión fue calculada en un 92 %. El latex tenía un pH de 3,4 y una tensión superficial de 41,6 dinas/cm. Se colaron películas del latex, que se secaron y lavaron. La relación carboxilo/estireno se determinó en 0,48 utilizando la técnica antes descrita.

EJEMPLO 2

Este ejemplo demuestra el superior resultado habido cuando se utiliza la polimerización de las mismas proporciones de los monómeros del ejemplo de control 1 pero utilizando la técnica de polimerización en dos etapas de la presente invención.

En la etapa de polimerización en masa, una mezcla de 60 partes de estireno, 37,5 partes de 1,3-butadieno, 2,5 partes de ácido metacrílico, 0,25 partes de t-dodecilmercaptán



y 0,33 partes de azobisisobutironitrilo (catalizador) se carga al reactor a presión y se calienta a 50°C con agitación; después de esto se emplea el siguiente ciclo de calentamiento:

<u>Tiempo, Horas</u>	<u>Temp. °C</u>
1/2	50
1/2	60
1/2	70

5 Al término del ciclo de calentamiento, la determinación de sólidos de una pequeña muestra demuestra que se ha convertido a polímero un 8,5 % en peso aproximadamente de los monómeros. En este momento, el contenido del reactor se convierte a una emulsión mediante la adición de una solución de 5,25 partes de surfactante no iónico y 1,1 partes de surfactante aniónico del ejemplo de control 1 en 110 partes de agua. La solución contiene también 0,6 partes de persulfato potásico (catalizador). La polimerización en emulsión se efectúa con agitación durante 4 horas a 70°C, tras lo cual se enfría, se filtra a través de un paño y se almacena. La determinación de sólidos del latex (47 % en peso) indica que la conversión de los monómeros fue del 95 % en peso aproximadamente.

10

15

El latex es extremadamente estable y tiene un pH de 2 y una tensión superficial de 49,8 dinas/cm. La relación carboxilo/estireno del copolímero es de 1.

20

EJEMPLO 3.

Se realiza otro experimento según la invención repitiendo la etapa de polimerización en masa del ejemplo 2, a excepción de que el catalizador es peróxido de benzoilo (0,33 partes) y la reacción se efectúa a 75°C durante 3 horas y media. Esto se traduce en una conversión a monómero del 18 %.

25

El sistema se convierte en un sistema de polimerización por la adición de 6,8 partes de surfactante aniónico no-



5 nilfenoxipoli(etilenoxi)etilsurfacto de amonio, 0,25 partes de cloruro potásico, 0,1 partes de sal disódica del ácido etilendiamina tetraacético y 0,5 partes de persulfato potásico en 110 partes de agua, y la reacción se deja avanzar durante 3 horas a 60°C con agitación. En éste punto (88 % de conversión), la mezcla de reacción se enfria, se filtra y se almacena.

10 El producto es un latex de pH 3, 44 % de sólidos y una tensión superficial de 57 dinas/cm. La relación carboxilo/estireno es de 0,98.

EJEMPLO 4

15 Se repite el procedimiento del ejemplo 2 excepto que la polimerización en masa de la primera etapa se efectúa a 75°C durante 3½ horas para una conversión de monómeros del 14 %. Igualmente, en la segunda etapa el método difiere del empleado en el ejemplo 2 ya que se utilizan 117 partes de agua en lugar de 110 partes, añadiéndose también a la mezcla de reacción 0,2 partes de sal disódica de ácido etilendiamina tetraacético y efectuándose la reacción a 60°C durante 4 horas hasta su práctica terminación. La relación carboxilo/estireno del producto es de 0,75 y el latex tiene un pH de 5,4 y una tensión superficial de 50 dinas/cm.

N O T A

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
30 Norteamérica con el nº 422.115 de 5 de diciembre de 1.973



acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente
de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
5 PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE MONOMEROS HIDROFOBICOS
E HIDROFILICOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de copolímeros
de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos, a partir de como
mínimo un monómero hidrofóbico y como mínimo un monómero
10 hidrofílico, caracterizado porque comprende las siguientes
etapas: (a) hacer reaccionar, bajo condiciones de polimeri-
zación en masa, el monómero hidrofílico y el monómero hidro-
fóbico en una relación en peso de monómero hidrofóbico a mo-
nómero hidrofílico de como mínimo superior a 1 : 1, para pro-
15 ducir una mezcla de reacción que contiene un prepolímero que
asciende a aproximadamente 5 a 25 % en peso, basado en el
monómero total alimentado al proceso; (b) convertir la mez-
cla de la reacción en una emulsión; y (c) polimerizar la mez-
cla de la reacción adicionalmente en presencia de un catali-
20 zador soluble en agua bajo condiciones de polimerización en
emulsión; oscilando la cantidad de monómero hidrofóbico ali-
mentado al proceso entre más de aproximadamente 50 % a aproxi-
madamente 99 % en peso de los monómeros totales.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
25 terizado porque los monómeros, en su totalidad, se alimentan
a la etapa (a) de polimerización en masa.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque se polimeriza en emulsión la mezcla de reac-
ción, en presencia de un monómero hidrofóbico añadido adi-
30 cionalmente.



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero hidrofílico es como mínimo un ácido carboxílico etilenicamente insaturado.

5

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero hidrofóbico es una mezcla de un dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático.

10

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de composiciones de latex carboxilado, en la primera etapa (a) se hace reaccionar, en presencia de un catalizador soluble en aceite y bajo condiciones de polimerización en masa, entre 1 y 20 % en peso de un ácido carboxílico etilenicamente insaturado y aproximadamente 80 a 99 % de una mezcla de un dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático para producir una mezcla de reacción que contiene un prepolímero que asciende a aproximadamente 5 a 25 % en peso, basado en la carga monómera total alimentada al procedimiento global.

15

20

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido carboxílico etilenicamente insaturado se elige entre ácido acrílico o ácidos acrílicos α -sustituidos.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el dieno conjugado es 1,3-butadieno.

25

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto vinil-aromático se selecciona entre estireno y estirenos sustituidos.

30

10.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la polimerización en masa se efectúa a una temperatura en la gama de aproximadamente entre -5°C y 150°C , y la polimerización en emulsión se efectúa a una temperatura



de aproximadamente -5°C a 120°C.

5 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de un latex carboxilado, comprende las etapas de :(a) hacer reaccionar, en presencia de un catalizador soluble en aceite y bajo condiciones de polimerización en masa, aproximadamente de 1 a 20 % en peso de ácido metacrílico, aproximadamente entre 30 y 70 % en peso de estireno y aproximadamente entre 30 y 60 % en peso de 1,3-butadieno, a una temperatura en la gama de aproximadamente entre 50 y 95°C, para producir un prepolímero entre aproximadamente 5 y 25 % en peso de los monómeros totales alimentados al proceso; (b) convertir la mezcla de reacción en una emulsión; y (c) adicionalmente polimerizar la mezcla de reacción en presencia de un catalizador soluble en agua bajo condiciones de polimerización de emulsiones, incluyendo una temperatura en la gama de aproximadamente entre 0 y 90°C.

10

15

20 12.- Procedimiento para la producción de copolímeros de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 ABR 1976
DART INDUSTRIES, INC.

GOMEZ ACEBA Y MODET
p. Firmado: L. Gesta Fernández
[Handwritten signature]