

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 482.362	12 AI
22	13 FECHA DE PRESENTACION 10-7-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 28 30 470.3	23 FECHA 11 de julio de 1978	24 PAIS R. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO8F 235/10	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
25 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX DE CAUCHO LIBRE DE EMULSIONANTES.		
71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES) Dr. Ferdinand Heins, Dr. Martin Matner		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE Don José Miguel Gomez-Acebo Pombo		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un látex de caucho libre de emulsionantes, de ácido (met)acrílico, y dienos conjugados acíclicos así como monómeros de arilvinilo y/o (met)acrilonitrilo.

5. En los procedimientos de polimerización en emulsión convencionales los monómeros se polimerizan normalmente en presencia de un iniciador suministrados de radicales libres y de un emulsionante que mantienen en dispersión las partículas de polímero formadas. Sin embargo, la presencia de los emulsionantes tiende frecuentemente a dificultades en el procesado del látex debido a la estabilidad mecánica inadecuada o a la formación de espuma, así como a una reducción en la resistencia al mojado de los revestimientos producidos con estas dispersiones, o de los sustratos tratados con ellas y a una adhesión más reducida del aglutinante sobre los sustratos.

15. Es sabido que la estabilidad de los látex de caucho se pueden incrementar y reducir la sensibilidad al agua de las películas efectuando la polimerización de emulsión en presencia de emulsionantes que se incorporan al polímero tales como por ejemplo semiésteres de ácido maléico y alcoholes grasos (publicación alemana DAS 1 011 548) o ácidos 4-estireno-undecánicos (patente US 2 868 755). Este enlace interno de las sustancias tensioactivas reduce considerablemente la sensibilidad del látex a las sollicitudes de cizallamiento en comparación con aquellos látex del tipo en el cual las partículas de polímero están estabilizadas por la adsorción de moléculas de emulsionante.

25. La incorporación de monómeros conteniendo grupos fuertemente disociantes produce asimismo látex de caucho que muestran una estabilidad considerablemente superior que los

5. látex de caucho que contienen sustancias tensioactivas absorbi-
das. Látex de caucho libres de emulsionante estables de este ti-
po se obtienen por la copolimerización de monómeros conteniendo
grupos ácido sulfónico en emulsión acuosa, por ejemplo, por la
10. incorporación de ácido 4-estireno-sulfónico (patentes US 2 913
429 y 3 306 871) o de ésteres de ácido acrílico o metacrílico y
ácido 2-hidroxietansulfónico, tal como por ejemplo 2-sulfoeti-
lacrilato (patente US 2 914 499). De esta manera las partículas
de látex se estabilizan por los grupos sulfonato que dan una
carga adecuada sobre la superficie de las partículas.

15. Por la patente US 3 784 498 se conoce que látex de
caucho carboxilados, libres de emulsionantes, se pueden obte-
ner preparando inicialmente un látex de la cantidad total de
ácido carboxílico etilénicamente insaturado y parte de los
monómeros insolubles en agua a un valor pH alrededor de 2 has-
ta 4, agregando el resto de los monómeros después de haber-
se ajustado el vapor pH entre 7 y 10, y continuando la polimeri-
zación hasta obtener una conversión total. Mediante esta medi-
da se aumenta drásticamente la disociación de los grupos carbo-
20. xilo de manera que durante la segunda etapa de polimerización
las partículas de polímero están adecuadamente estabilizadas
por los grupos carboxilato, evitándose así una coagulación. La
necesaria elevación del valor pH de 2 hasta 4 a 7 hasta 10, lo
que se efectúa preferentemente con amoníaco acuoso, dificulta
25. sin embargo el procedimiento, ya que la adición del amoníaco
ha de realizarse lenta y cuidadosamente y en muchos casos condu-
ce a una fuerte formación de coágulos.

30. Se ha descubierto ahora que se puede obtener un lá-
tex carboxilado, libre de emulsionante, de ácido (met)acrílico,
dienes así como monómeros de arilvinilo y/o (met)acrilonitrilo

empleando un peróxodisulfato, como iniciador radical, siempre que como mínimo parte del ácido (met)acrílico, parte del dieno y otros monómeros se polimericen a un valor pH de 3,5 a 7, el resto de los monómeros se agreguen en una o varias etapas y la

5. polimerización se efectúe a este valor pH en cada caso hasta que se haya transformado como mínimo un 50% de los monómeros y, en la etapa final, hasta que un 85 a 100% de los monómeros se hayan transformado. El procedimiento según la presente invención permite la obtención de correspondientes látex de cau-

10. cho sin el empleo de emulsionantes.

El procedimiento se realiza por lo general introduciendo en un reactor inicialmente agua y como mínimo parte del ácido (met)acrílico, parte de los dienos conjugados, así como los monómeros de arilvinilo y/o del (met)acrilonitrilo, e ini-

15. ciando la reacción de polimerización a una temperatura superior a 70°C, preferentemente a una temperatura entre 75 y 95°C, mediante la adición de una solución acuosa, preferentemente amoniacal, de peróxodisulfato cuyo contenido en amoniaco se dimensiona de manera que la polimerización se desarrolle a un pH

20. entre 3,5 y 7. La polimerización se continúa hasta una transformación de como mínimo un 50% y, en dependencia de las condiciones de presión en el reactor y la concentración final deseada agregando más monómero, y, opcionalmente, ácido (met)acrílico y más solución de peroxodisulfato acuoso, preferentemente

25. amoniacal, en tandas, de manera que la reacción de polimerización continua a un valor pH de 3,5 hasta 7.

Por lo general son suficientes en esta polimerización dos o tres etapas, pero también son posibles más etapas de polimerización. En cada etapa de polimerización se polimeriza hasta alcanzar una transformación de en cada caso como mínimo un

30.

50%. En la última etapa, se realiza la polimerización hasta una transformación de un 85 hasta 100% de los monómeros. Se obtiene un látex con un contenido en sólidos de un 30 hasta 65% en peso y, preferentemente, de un 40 hasta 60% en peso.

5. Para el ajuste del valor pH, de 3,5 hasta 7 durante la polimerización son adecuadas tanto las bases orgánicas como también inorgánicas, por ejemplo, NaHCO_3 , amoníaco o trietilamina. Preferentemente se emplean aminas alifáticas y amoníaco, teniendo especial preferencia el amoníaco.

10. La cantidad total de peroxodisulfato empleado como iniciador en el procedimiento de la presente invención asciende entre 0,5 y 3,0 partes en peso, calculado sobre la cantidad total de los monómeros. Iniciadores adecuados son las sales del ácido perosodisulfúrico, tales como el peroxodisulfato sódico, potásico o, preferentemente amónico. En una realización preferente se inician las distintas etapas de polimerización mediante adición de una solución de peroxodisulfato acuosa-amoniaca con lo que simultáneamente se ajusta el valor pH a 3,5 - 7.

15. Sorprendentemente el procedimiento de la presente invención tiene una aplicación tan universal que la proporción entre dienos conjugados y monómeros de arilvinilo y/o (met)acrilonitrilo se puede variar dentro de amplios límites. Por lo tanto, la presente invención permite la obtención de aquellos látex de caucho de los monómeros arriba mencionados que contienen 10 hasta 90 partes en peso de uno o de varios dienos conjugados acíclicos con 4 hasta 9 átomos de carbono, 0 hasta 90 partes en peso de uno o varios monómeros de arilvinilo con 8 hasta 12 átomos de carbono y/o 0 hasta 50 partes en peso de (met)acrilonitrilo, ascendiendo la suma de los dos últimos componentes a 10 hasta 90% en peso.

- Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de un látex de caucho libre de emulsionante, de 1 a 6 partes en peso de ácido (met)acrílico, y 94 hasta 99 partes en peso de una mezcla de 10 a 90 partes en peso de uno o varios dienos conjugados acíclicos con 4 hasta 9 átomos de carbono y 10 a 90 partes en peso de 1 o más monómeros de arilvinilo conteniendo 8 a 12 átomos de carbono y/o (met)acrilonitrilo, ascendiendo la cantidad de (met)acrilonitrilo como máximo a 50 partes en peso, caracterizado porque
5. a) se prepara una emulsión acuosa mediante adición de como mínimo parte del ácido (met)acrílico, parte del dieno y otros monómeros al agua,
 10. b) la polimerización se inicia mediante adición de una solución acuosa de un peroxodisulfato,
 15. c) la polimerización se realiza en una primera etapa a un valor pH de 3,5 hasta 7 y a una temperatura superior a 70°C hasta que se hayan transformado como mínimo un 50% de los monómeros,
 - d) en una o varias etapas se agregan el resto de los monómeros y más solución acuosa de peroxodisulfato,
 20. e) la reacción de polimerización se continúa a un valor pH de 3,5 hasta 7 y a una temperatura superior a 70°C hasta que se hayan transformado como mínimo un 50% de los monómeros y, en la etapa final, hasta que se hayan transformado un 85
 25. hasta 100% de los monómeros.

Dienos conjugados acíclicos conteniendo de 4 a 9 átomos de carbono adecuados son, por ejemplo, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 2-neopentil-1,3-butadieno y otros dienos sustituidos, tales como, por ejemplo, 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno), 2-cla-

30.

5. no-1,3-butadieno así como los pentadienos conjugados de cadena recta sustituidos, o los hexadienos de cadena ramificada. Su capacidad de copolimerizar especialmente bien con los monómeros de arilvinilo hace que el 1,3-butadieno sea el monómero preferente.

10. Monómeros de arilvinilo adecuados son aquellos en los cuales el grupo vinilo, en caso dado sustituido por alquilo en la posición α , está enlazado directamente a un núcleo aromático compuesto de 6 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, sean mencionados: estireno y estirenos sustituidos, tales como 4-metil-estireno, 3-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4-dietilestireno, 4-isopropilestireno, 4-cloroestireno, 2,4-dicloroestireno, divinilbenceno, α -metilestireno y vinilnaftaleno.

15. Por razones de disponibilidad y debido a la capacidad de copolimerizar excelentemente con 1,3-butadieno, el monómero preferente es el estireno.

20. Hasta 25 partes en peso del monómero no disociador puede ser sustituido por uno o más monómeros que se pueden copolimerizar con los monómeros arriba mencionados. Monómeros de éstos son los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico de alcoholes conteniendo hasta 8 átomos de carbono y también los diésteres de alcandioles y ácidos monocarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados, tales como diacrilato de etilenglicol y diacrilato de 1,4-butandiol, y las amidas de los ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados, tales como acrilamida y metacrilamida.

30. Otros comonómeros que entran en consideración son los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos conteniendo 1 hasta 18 átomos de carbono, en especial el acetato de vinilo y el propionato de vinilo, el cloruro de vinilo y el cloruro de vi-

nilideno, los éteres de vinilo, tales como vinilmetiléter, vinilcetonas, tales como viniletilcetona y los compuestos monovinílicos eterocíclicos tales como vinilpiridina.

5. Adicionalmente a los monómeros arriba mencionados se pueden emplear los agentes de transferencia de cadena conocidos para influenciar las propiedades de los copolímeros.

10. Agentes de transferencia de cadena adecuados son los alquilmercaptanos de cadena larga, tales como por ejemplo terc. dodecilmercaptanos, ácidos mercaptocarboxílicos, tales como ácido tioglicólico, dialquilo inferior-dixantogenatos, tetrabromocarbono así como bromometilbenceno. La cantidad en la que se emplean los agentes de transferencia de cadena depende, entre otros, de su eficacia y también de la cantidad en la que el dieno es empleado y puede ser fácilmente seleccionada por el exper-
15. to.

20. Como ya se ha mencionado, el procedimiento según la presente invención es un proceso de polimerización que se efectúa en una o dos etapas, siendo determinado el número de las etapas, por las condiciones de presión en el reactor y por la concentración del látex final deseada. En dependencia del número de las etapas de polimerización aproximadamente la mitad del total de los monómeros no disociantes se introduce inicialmente en una operación de dos etapas, aproximadamente un tercio en una operación de tres etapas y así sucesivamente. Por lo tanto,
25. los monómeros se agregan en porciones sustancialmente iguales conforme al número de las etapas. Esto vale también para el ácido (met)acrílico, que, sin embargo, también en la primera etapa puede ser introducido en su totalidad.

30. La reacción de polimerización se efectúa en la primera etapa hasta alcanzar una transformación de como mínimo un

- 50%. En la mayoría de los casos no es conveniente una polimerización total ya que en muchos casos esta medida conduce a la formación de depósitos y microcoagulos. Preferentemente se efectúa la polimerización en la primera etapa hasta una transformación de un 70 hasta 85 % en peso. A continuación se agrega una segunda carga de los monómeros no disociantes, se mezclan nuevamente con solución acuosa de perosodisulfato y se sigue polimerizando a un pH entre 3,5 y 7. La adición de más ácido acrílico y/o metacrílico depende de la cantidad total del ácido que puede alcanzar de 1 a 6 partes en peso calculado sobre el monómero total. Cuando se emplea solo una parte en peso, la cantidad total del ácido (met)acrílico se introduce en la primera etapa, si bien al emplear una mayor cantidad en la mayoría de los casos es más ventajoso repartir el ácido entre las distintas etapas de polimerización. En la segunda y en cada siguiente etapa de polimerización se sigue polimerizando de manera que todos los monómeros entonces presentes se hayan polimerizado hasta una transformación de como mínimo un 50 %. Finalmente, en la última etapa, la polimerización se continúa hasta haberse transformado de un 85 al 100% de los monómeros.

- En muchos casos es suficiente realizar el procedimiento en solo dos etapas, En la primera etapa se realiza la polimerización hasta una transformación de como mínimo un 50% y, en la segunda etapa, se continúa hasta una transformación de un 85 a 100%. El látex se puede liberar entonces de los monómeros residuales en la forma conocida a un pH de 6 a 8 y se puede ajustar a un valor pH de 8 a 10 para aumentar su estabilidad mecánica.

- El procedimiento de la presente invención produce látex de caucho autoreticulante, libres de emulsionantes, que

tienen una estabilidad extremadamente alta con respecto a las influencias químicas y mecánicas, presentan una formación de espuma muy reducida durante su procesamiento y son compatibles con otros látex libre de emulsionante o conteniendo emulsionantes y con las resinas fenólicas líquidas y se pueden concentrar fácilmente mediante la eliminación del agua. Las películas de polímero productidas con estos látex y los artículos producidos con estas dispersiones muestran una resistencia considerablemente mejorada con respecto al agua, secan y endurecen más rápidamente, se adhieren más firmemente sobre los sustratos en cuestión y muestran un descoloreamiento mucho más inferior en comparación con los artículos obtenidos de dispersiones que contienen hasta pequeñas cantidades de emulsión. Películas y productos polímeros con resistencia mejorada al agua se obtienen en particular de látex libres de metal alcalino para cuya obtención se emplea amoniaco para ajustar el valor pH y peroxodisulfato amónico como iniciador. El látex productido conforme a la presente invención se destacan sorprendentemente por su versatilidad con respecto a la aplicación práctica y se pueden emplear, por ejemplo, como acabado para el cuero, para la unión de vellones, para impregnar y revestir materiales textiles y papel, y para la obtención de adhesivos, tintas de impresión y formulaciones para aglutinantes de pinturas acuosas.

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1

En un reactor de acero inoxidable de 40 litros de capacidad, dotado de agitador de paletas cruzadas se agregan a una solución de 120 g de peroxodisulfatoamónico y 30 cc de una solución acuosa al 25% de amoniaco en 500 g de agua, a 80°C

- una mezcla de 2.500 g de (1,3),butadieno, 2400 g de estireno y 111 g de ácido metacrílico al 90% en 8750 g de agua, seguido de polimerización a 80°C hasta alcanzar una concentración sólidos de aproximadamente un 20% en peso (unas 4 horas). Durante este tiempo se mantiene el pH de la emulsión entre 4,3 y 4,1.
5. Se agregan entonces 2500 g de (1,3)-butadieno, 2400 g de estireno y 111 g de ácido metacrílico al 90%, seguido de la adición de otros 30 g de peroxodisulfatoamónico y 30 cc de solución acuosa al 25 % de amoniaco en 500 g de agua a la emulsión, después de lo cual se continúa la polimerización durante 10,5 horas a una temperatura de 80°C. Durante esta segunda fase de polimerización el pH de la emulsión se mantiene entre 4,3 y 4,6.
- 10.

- Después de alcanzar una concentración de sólidos de un 50,5 % en peso se enfría la mezcla de polimerización a temperatura ambiente, se agregan 280 g de una solución al 7% de dietilhidroxilamina y el látex se neutraliza sustancialmente con solución acuosa de amoniaco y después se libera de los monómeros residuales. El pH se ajusta entonces a 9,2 con solución acuosa de amoniaco. Se separan por filtración los depósitos que ascienden solo a 130 g (peso en húmedo) dejando un látex con un contenido en sólidos de 49,6 %, un diámetro de partículas de 320 hasta 340 nm y una tensión superficial de 47,2 mN/m.
- 15.
- 20.

- Este látex es adecuado para la obtención de recubrimientos de pisos con fieltro agujeteado y como látex de aplicación previa para la solidificación de textiles de vellón.
- 25.

Los siguientes ejemplos comparativos ilustran la influencia del valor pH y del ácido metacrílico sobre la polimerización.

Ejemplo comparativo 1 (sin amoniaco)

5. Se repite el procedimiento según el ejemplo 1 con excepción de que se prescinde de la adición de las soluciones acuosas de amoniaco en ambas fases de polimerización. Como resultado la primera fase de polimerización se realiza a un valor pH 2,1 a 1,6 y una concentración en sólidos de un 20 % se alcanza después de 3,5 horas. En la segunda fase el tiempo de polimerización asciende a 11 horas para un valor pH de 1,5 a 1,4.

10. Después de alcanzar una concentración del 49,7 % en peso se enfría la mezcla de polimerización, separa la reacción de polimerización, el látex se neutraliza sustancialmente con amoniaco y se libera de los monómeros residuales en igual forma como en el ejemplo 1. El ajuste del vapor pH a 9,0 con solución acuosa diluida de amoniaco da un látex con una concentración en
15. sólidos de un 47,5 % en peso y conteniendo considerables cantidades de coágulos. El látex filtrado tiene diámetros de partículas desde unos 280 hasta 310 nm, y una tensión superficial de 48,3 mN/m.

Ejemplo comparativo 2 (sin ácido metacrílico)

20. En un autoclave de acero inoxidable de 40 litros de capacidad, dotado de un agitador de paletas cruzadas se polimeriza una mezcla de 2.500 g de (1,3)-butadieno y 2.500 g de estireno en 11.250 g de agua a 80°C con una solución de 150 g de peroxodisulfatoamónico y 30 cc de una solución acuosa al 25%
25. de amoniaco hasta alcanzar una concentración de sodios de aproximadamente un 20 % en peso (después de unas 6,5 horas). Durante la primera fase de polimerización el pH de la emulsión baja de 8,5 a 2,3. Se agregan entonces otros 2.500 g de (1,3)-butadieno y 2.500 g de estireno y una solución acuosa de 100 g de peroxodisulfatoamónico y 30 cc de solución acuosa al 25 % de
30.

5. amoniaco, después de lo cual se continúa la polimerización durante 20 horas a un pH que cae de 8,0 a 1,7 hasta alcanzar una concentración en sólidos de un 44 %. Parando la realización de polimerización y elaborando en la misma forma como en el ejemplo 1 se obtiene un látex que se hace separar por filtración de una gran cantidad de coágulos.

Ejemplo comparativo 3 (sin amoniaco y ácido metacrílico)

10. Se repite el ejemplo comparativo 2 excepto que no se agrega amoniaco ni en la primera y en la segunda fase de polimerización. Como resulta la velocidad de polimerización baja con una reducción del pH de 2,4 a 1,4 alcanzándose una concentración de sólidos del 19 % solo después de 10 horas y una concentración final de 43,7 % en peso solo después de otras 25 horas a un pH de 1,0 a pesar de reactivar con 20 g de peroxodisulfatoamónico en 100 g de agua a un contenido en sólidos
15. de un 40 % en peso. Se obtiene un látex inextable, que coagula espontáneamente al terminar la polimerización.

Ejemplo comparativo 4 (con ácido metacrílico)

20. 2.500 g de (1,3)-butadieno, 2.400 g de estireno y 111 g de ácido metacrílico al 90 % en 250 g de agua se agregan a 10.000 g de agua y la polimerización se inicia mediante adición a 80°C de una solución de 150 g de peroxodisulfatoamónico en 500 g de agua. Se alcanza una concentración de un 20% en peso de sólidos solo después de 3,5 horas. El valor pH durante
25. la primera fase de polimerización se mantiene entre 2,4 y 1,6. Se agregan 2.400 g entonces de estireno, 2.500 g de (1,3)-butadieno, 111 g de ácido metacrílico al 90% y una solución de 100 g de peroxodisulfatoamónico en 500 g de agua. Una concentración de sólidos del 43,7 % en peso se alcanza después de otras
30. 10 horas a un pH de 1,3. Parando la reacción de polimerización

y elaborando en la misma forma como en el ejemplo 1 deja un látex que, si bién es estable, contiene cantidades considerables de coágulos.

Ejemplo 2

5. En un reactor de acero inoxidable de 40 litros de capacidad dotado de agitador de paletas cruzadas se polimeriza una mezcla de 1.200 g de estireno y 1.200 g de acrilonitrilo, 2.500 g de (1,3)-butadieno y 111 g de ácido metacrílico al 90% en 250 g de agua y 100 g de metacrilamida a 75°C en 12.500 g
10. de agua con una solución de 50 g de peroxodisulfatoamónico en 500 g de agua y 30 cc de solución acuosa al 25% de amoniaco. Se alcanza una concentración de sólidos de un 25,3 % en peso después de polimerizar durante 4,5 horas a 75°C. Mientras tanto el valor pH sube de 4,6 a 5,3. Se agrega entonces una mezcla
15. de 1.200 g de acrilonitrilo, 1.200 g de estireno y 2.500 g de (1,3)-butadieno, seguido de la introducción de una solución de 100 g de peroxodisulfatoamónico y 30 cc de solución acuosa al 25% de amoniaco en 500 g de agua. Se alcanza una concentración de sólidos del 43,2 % en peso después de otras 8 horas y el
20. contenido del reactor se enfría entonces y la reacción de polimerización se para por adición de 280 g de solución al 7 % de dietilhidroxilamina. Durante la segunda fase de polimerización el valor pH cae de 6,8 a 6,5. El látex se libera de los monómeros residuales y se ajusta a un pH de 9,0 con solución
25. acuosa de amoniaco. Después de haber separado por filtración 300 g (pesado en húmedo) de depósitos la concentración en sólidos asciende a un 42,0 % en peso y la tensión superficial a 50,5 mN/m. Con diámetros de partículas entre 360 y 670 nm el
30. látex tiene un amplio margen de distribución de tamaños de partícula.

Este producto se puede mezclar satisfactoriamente con grandes cantidades de resinas líquidas de fenol-formaldehído. Por esta razón resulta adecuado como agente plastificante para artículos producidos con resinas de fenol-formaldehído, por ejemplo, placas separadoras.

Ejemplo 3

En un reactor de acero inoxidable de 40 litros de capacidad dotado de agitador de paletas cruzadas se mezclan 12.500 g de agua, 1.100 g de acrilonitrilo, 10 g de terc.-dodecilmercaptano y 222 g de ácido metacrílico al 90 % en 500 g de agua y se polimeriza a 75°C con una solución de 50 g de peroxodisulfatoamónico y 30 cc de solución acuosa al 25 % de amoniaco en 500 g de agua. Después de polimerizar durante 5 horas, durante lo cual el valor pH sube de 4,0 a 4,5, se alcanza una concentración de sólidos del 16,3 % en peso. Se agrega una mezcla de 2.200 g de (1,3)-butadieno, 1.000 g de acrilonitrilo y 40 g de terc.-dodecilmercaptano y una solución de 50 g de peroxodisulfatoamónico y 15 cc de solución acuosa al 25 % de amoniaco en 250 g de agua y la polimerización se continúa a un pH 6,0 a 6,4 hasta terminar la segunda fase de polimerización con una concentración en sólidos de aproximadamente un 28 % en peso (tiempo de polimerización total 7,5 horas). La tercera fase de polimerización se inicia mediante la adición de las mismas soluciones como al principio de la segunda fase de polimerización. La polimerización se termina con una concentración en sólidos de un 40,9% en peso y poco antes de alcanzar la concentración final se reactiva mediante adición de otros 20 g de peroxodisulfatoamónico en 100 g de agua. En la tercera fase de polimerización el vapor pH se mantiene sustancialmente constante en 6,0. Después de haber parado la reacción de poli-

- merización mediante adición de 280 g de solución al 7 % de dietilhidroxilamina el látex se desgasifica en vacío a 40°C. El latex está sustancialmente libre de coágulos, tiene una concentración final de un 41,4 % en peso a un valor pH de 6,4 y una
5. tensión superficial de 56,3 mN/m. Tiene una distribución de tamaños de partículas de unos 170 hasta 460 nm.

El látex es adecuado para la producción de papeles especiales hidrófogos resistentes a dos disolventes.

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

15.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un látex de caucho libre de emulsionantes, de 1 a 6 partes en peso de ácido (met)acrílico, y 94 a 99 partes en peso de una mezcla de
5. 10 a 90 partes en peso de uno o más dienos conjugados acíclicos, conteniendo de 4 a 9 átomos de carbono, y 10 a 90 partes en peso de uno o más monómeros de arilvinilo, conteniendo de 8 a 12 átomos de carbono, y/o (met)acrilonitrilo, ascendiendo la cantidad del (met)acrilonitrilo como máximo a 50 partes en
10. peso, caracterizado porque a) se prepara una emulsión acuosa agregando como mínimo parte del ácido (met)acrílico, parte del dieno y ulteriores monómeros al agua, b) la reacción de polimerización se inicia mediante la adición de una solución acuosa de peroxodisulfato, c) la polimerización se realiza en una pri-
15. mera etapa a un valor pH de 3,5 a 7 y a una temperatura superior a 70°C hasta que hayan polimerizado como mínimo un 50% de los monómeros, d) se agrega el resto de los monómeros y más solución acuosa de peroxodisulfato en una o más ulteriores etapas, e) se continúa la reacción de polimerización a un pH
20. de 3,5 a 7 y a una temperatura superior a 70°C hasta que hayan polimerizado como mínimo un 50% de los monómeros, y, en la última etapa, hasta que hayan polimerizado de un 85 a un 100% de los monómeros.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque hasta 25 partes en peso de los monómeros no di-
25. sociantes se sustituyen por otros monómeros copolimerizables.

- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad total del peroxodisulfato empleado como iniciador asciende entre 0,5 y 3,0 partes en peso, calculado sobre el monómero total.
- 30.

ME

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción de polimerización se efectúa en presencia de un agente de transferencia de cadena.

5. 5.- Procedimiento para la obtención de un látex de caucho libre de emulsionantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10.

Madrid,

1 AGO. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBS Y POMBO
p. p. Firmado J. Suarez Diaz

mg