

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 889**

51 Int. Cl.:

C08F 257/00 (2006.01)

C08F 265/02 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/EP2014/054708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140016**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14708913 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2970546**

54 Título: **Composiciones que comprenden un copolímero de un oligómero de calidad sólida y un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa y procedimientos de fabricación de las mismas**

30 Prioridad:
15.03.2013 US 201361790608 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2018

73 Titular/es:
**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:
AVRAMIDIS, KOSTAS S.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 666 889 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden un copolímero de un oligómero de calidad sólida y un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa y procedimientos de fabricación de las mismas

Campo de la divulgación

- 5 La presente divulgación se refiere a composiciones que comprenden un copolímero derivado de la polimerización de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa en presencia de un oligómero de calidad sólida. La presente divulgación también se refiere a procedimientos de fabricación de las composiciones desveladas.

Antecedentes

- 10 Ciertos procedimientos de polimerización que utilizan monómeros hidrófobos y/o monómeros en fase gaseosa se producen a altas presiones de polimerización que requieren un equipo especial para resistir las altas presiones. Por ejemplo, las polimerizaciones de estireno-butadieno convencionales se llevan a cabo utilizando altas presiones de polimerización, particularmente cuando se utilizan mayores cantidades de monómero de butadieno. Además, la polimerización de monómeros en fase gaseosa, tales como etileno, requiere a menudo altas presiones de polimerización. Como alternativa a las presiones de polimerización más elevadas, se utilizan largos tiempos de reacción de polimerización resultando en un menor rendimiento y niveles más bajos de producción. La temperatura de polimerización se puede aumentar para reducir el tiempo de presión o de reacción para la polimerización, pero los ajustes de temperatura son limitados. Por lo tanto, es deseable encontrar una manera de llevar a cabo procedimientos de polimerización tales como procedimientos de polimerización de estireno-butadieno y etileno a menor presión sin aumentar el tiempo de reacción o de temperatura. El documento WO-A-98/18839 desvela un procedimiento de polimerización acuoso. El procedimiento en el documento US-A-2005/27071 se basa en disolventes.

Sumario de la divulgación

- 25 En la presente memoria se desvelan procedimientos de preparación de una dispersión acuosa de un copolímero derivado de la polimerización de un monómero hidrófobo y/o en fase gaseosa en presencia de un oligómero de calidad sólida. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva además de un monómero hidrófilo (p. ej., un ácido carboxílico que se desvela en la reivindicación 1. El monómero hidrófobo incluye estireno, butadieno, un monómero hidrófobo a base de ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de un monómero hidrófobo. El monómero hidrófobo puede incluir estireno y un monómero a base de ácido (met)acrílico (p. ej., un monómero hidrófobo a base de ácido (met)acrílico). El monómero hidrófobo puede consistir en butadieno. El monómero hidrófobo puede incluir estireno y butadieno. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 4 %-80 % en peso de estireno, 4 %-80 % en peso de butadieno, y 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 25 %-59 % en peso de estireno, 25 %-59 % en peso de butadieno, y 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de un monómero en fase gaseosa. Los monómeros en fase gaseosa a modo de ejemplo incluyen, entre otros, 35 etileno, propileno, isobutileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva además de acetato de vinilo. Por ejemplo, el copolímero se puede derivar más de 0 % de etileno y 81 % o menos de acetato de vinilo. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 16 %-41 % en peso de etileno, 41 %-67 % en peso de acetato de vinilo, y 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida.

- 40 En algunas realizaciones, el oligómero de calidad sólida se deriva de un monómero aromático de vinilo (p. ej., estireno, α -metilestireno, o una combinación de los mismos). El oligómero de calidad sólida puede derivarse además de un monómero de ácido carboxílico (p. ej., ácido acrílico), o sus sales o ésteres. En algunas realizaciones, el oligómero de calidad sólida es una sal de amina de un copolímero acrílico modificado, una sal de amonio de un copolímero acrílico modificado, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el copolímero está 45 reticulado (p. ej., por una reticulación iónica). Las composiciones desveladas en la presente memoria se pueden utilizar, por ejemplo, en una composición de asfalto, una pintura, un recubrimiento, un recubrimiento de papel o una composición de unión, una composición para alfombras, un adhesivo, o una espuma.

- Las composiciones desveladas en la presente memoria pueden ser dispersiones acuosas que comprenden los copolímeros desvelados en la presente memoria. En algunas realizaciones, las dispersiones acuosas tienen un contenido de sólidos de al menos 50 % y una viscosidad de 40 cP a 5.000 cP a 20 °C. En algunas realizaciones, el copolímero se proporciona como un polvo.

- 55 Asimismo se desvelan en la presente memoria procedimientos de preparación de un copolímero, que comprende la polimerización de un monómero hidrófobo y un oligómero de calidad sólida y/o un monómero en fase gaseosa en un medio acuoso. La etapa de polimerización puede ser una etapa de polimerización en emulsión. También se desvelan en la presente memoria procedimientos de reducción del tiempo de reacción en la producción de un copolímero, que comprende la polimerización de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa y un oligómero de calidad sólida utilizando una polimerización en emulsión, en el que el tiempo de reacción se reduce sin aumentar la temperatura o presión de la etapa de polimerización en comparación con la misma etapa de

polimerización sin el oligómero de calidad sólida. También se desvelan en la presente memoria procedimientos de reducción de la presión de reacción en la producción de un copolímero, que comprende la polimerización de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa y un oligómero de calidad sólida utilizando una polimerización en emulsión, en el que la presión de reacción se reduce sin aumentar la temperatura o el tiempo de reacción de la etapa de polimerización en comparación con la misma etapa de polimerización sin el oligómero de calidad sólida. También se desvelan en la presente memoria procedimientos de reducción de la temperatura de reacción en la producción de un copolímero, que comprende la polimerización de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa y un oligómero de calidad sólida utilizando una polimerización en emulsión, en el que la temperatura de reacción se reduce sin aumentar el tiempo de presión o reacción de la etapa de polimerización en comparación con la misma etapa de polimerización sin el oligómero de calidad sólida.

Los detalles de una o más realizaciones se exponen en la siguiente descripción. Otras características, objetos y ventajas resultarán evidentes a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno y 50 partes en peso de butadieno.

La Figura 2 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

La Figura 3 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 40 partes en peso de estireno, 60 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

La Figura 4 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 30 partes en peso de estireno, 70 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

La Figura 5 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de un oligómero alternativo de calidad sólida (OCS).

La Figura 6 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de un oligómero alternativo de calidad sólida (OCS).

La Figura 7 ilustra una comparación de la temperatura con un módulo complejo para copolímeros que comprenden 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y diversas cantidades de oligómero de calidad sólida (OCS).

La Figura 8 ilustra una comparación de la temperatura con un módulo complejo para copolímeros que comprenden 20 partes de oligómero de calidad sólida (OCS) y diversas cantidades de estireno y butadieno.

La Figura 9 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS) y que representa una disminución en el tiempo de polimerización.

La Figura 10 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS) y que representa una disminución en el tiempo de polimerización.

La Figura 11 representa el efecto de ciertos copolímeros de estireno-butadieno, incluyendo copolímeros que se describen en la presente divulgación, en la viscosidad del asfalto.

Descripción detallada

En la presente memoria se desvelan composiciones que comprenden un copolímero derivado de la polimerización de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa en presencia de un oligómero de calidad sólida, y procedimientos de fabricación y uso de los mismos. Como se utiliza en la presente memoria, un "monómero hidrófobo" comprende un monómero que tiene una solubilidad en agua inferior a 1 g/100 g de agua a 20 °C. Como se utiliza en la presente memoria, un "monómero en fase gaseosa" es un monómero que es un gas a 20 ° y con presión atmosférica.

Las composiciones desveladas en la presente memoria comprenden un copolímero derivado de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa (es decir, un monómero hidrófobo, un monómero en fase gaseosa, o una mezcla de los mismos). En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de un monómero hidrófobo. El monómero hidrófobo puede incluir cualquier monómero hidrófobo conocido en la materia. El monómero hidrófobo incluye estireno, butadieno, un monómero hidrófobo a base de ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos.

Los monómeros hidrófobos a base de ácidos carboxílicos a modo de ejemplo incluyen, entre otros, ésteres hidrófobos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono con alcanoles que tienen 1 a 12 átomos de carbono (p. ej., ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcanoles tales como n-butilo, isobutilo y acrilatos y metacrilatos de 2-etilhexilo, y n-butil maleato). En algunas realizaciones, el monómero hidrófobo a base de ácido carboxílico es

un monómero hidrófobo a base de ácido (met)acrílico. Como se utiliza en la presente memoria, el término "(met)acrilo..." se refiere a "acrilo..." y "metacrilo...". En algunas realizaciones, el monómero hidrófobo a base de ácido (met)acrílico incluye acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, o mezclas de los mismos.

5 En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de un monómero en fase gaseosa. Los monómeros en fase gaseosa a modo de ejemplo incluyen, entre otros, etileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, propileno, isobutileno, o una mezcla de los mismos.

10 La solubilidad de los monómeros hidrófobos en agua, medida a 20 °C, puede ser 1 g/100 g de agua o menos, 0,6 g/100 g de agua o menos, 0,2 g/100 g de agua o menos, 0,1 g/100 g de agua o menos, 0,05 g/100 g de agua o menos, 0,03 g/100 g de agua o menos, o 0,01 g/100 g de agua o menos. Los monómeros hidrófobos adecuados incluyen, como se señala en la presente memoria, acrilato de butilo (0,16 g/100 g de agua); butadieno (0,08 g/100 g de agua); estireno (0,03 g/100 g de agua); acrilato de 2-etilhexilo (0,01 g/100 g de agua); neo-pentanoato de vinilo (0,08 g/100 g de agua); 2-etilhexanoato de vinilo (menos de 0,01 g/100 g de agua); neo-nonanoato de vinilo (menos de 0,001 g/100 g de agua); neo-decanoato de vinilo (menos de 0,001 g/100 g de agua); neo-undecanoato de vinilo (menos de 0,001 g/100 g de agua); y neo-dodecanoato de vinilo (menos de 0,001 g/100 g de agua). Las solubilidades se pueden proporcionar, p. ej., de D.R.Bassett, "Hydrophobic Coatings for Emulsion Polymers," *Journal of Coatings Technology*, enero de 2001, o *High Polymers Vol. IX: Emulsion Polymerization*, F.A. Bovey, I.M. Kolthoff, A.I. Medalia y E.J. Meehan, pág.156, 1954.

20 En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 60 % o más, 65 % o más, 70 % o más, 75 % o más, 80 % o más, 85 % o más, o 90 % o más en peso del monómero hidrófobo y/o del monómero en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 92 % o menos, 90 % o menos, 85 % o menos, 80 % o menos, 75 % o menos, 70 % o menos, 65 % o menos del monómero hidrófobo y/o del monómero en fase gaseosa.

25 Los copolímeros desvelados en la presente memoria se pueden derivar además a partir de un monómero hidrófilo. El monómero hidrófilo puede incluir un monómero de ácido carboxílico, por ejemplo. Los monómeros hidrófilos a modo de ejemplo incluyen, entre otros, ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, ácido citracónico, ácido carboxílico y estireno, ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido mesacónico, ácido metilencitracónico y ácido citracónico. Los monómeros hidrófilos a modo de ejemplo incluyen monómeros a base de ácido carboxílico tales como ésteres hidrófilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono con alcoholes que tienen 1 a 12 átomos de carbono (p. ej., ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcoholes tales como acrilato de n-etilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y maleato de dimetilo). Los monómeros hidrófilos a modo de ejemplo también pueden incluir acetato de vinilo, (met)acrilonitrilo o (met)acrilamida.

35 En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 1 % o más, 2 % o más, 3 % o más, 4 % o más, 5 % o más, 7,5 % o más, 10 % o más, 15 % o más, 20 % o más, 25 % o más, 30 % o más, 35 % o más del monómero hidrófilo. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 40 % o menos, 35 % o menos, 30 % o menos, 25 % o menos, 20 % o menos, 15 % o menos, 10 % o menos, 7,5 % o menos, 5 % o menos, 4 % o menos, 3 % o menos, 2 % o menos, o 1 % o menos en peso del monómero hidrófilo.

40 Los copolímeros desvelados en la presente memoria se pueden derivar de monómeros hidrófobos o hidrófilos adicionales, y en particular en pequeñas cantidades (p. ej., 10 % en peso o menos, 7,5 % en peso o menos, 5 % en peso o menos, 4 % en peso o menos, 3 % en peso o menos, 2 % en peso o menos, 1,5 % en peso o menos, 1 % en peso o menos, o 0,5 % en peso o menos). Los monómeros adicionales a modo de ejemplo incluyen otros compuestos vinilaromáticos (p. ej., α -metilestireno, o-cloroestireno y viniltoluenos); isopreno; anhídridos de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados (p. ej., anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metilmalónico); otras acrilamidas sustituidas con alquilo (p. ej., N-terc-butilacrilamida y N-metil(met)acrilamida); haluros de vinilo y vinilideno (p. ej., cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C1-C8 (p. ej., acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo); ésteres de hidroxialquilo C1-C4 de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C3-C6, especialmente de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, o ésteres de estos ácidos con alcoholes C1-C8 alcoxilados con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos (p. ej., hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, y acrilato de metilpoliglicol); y monómeros que contienen grupos glicídilo (p. ej., metacrilato de glicídilo), 1-olefinas lineales, 1-olefinas de cadena ramificada u olefinas cíclicas (p. ej., eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno y ciclohexeno); éteres vinílicos y alilalquílicos que tienen de 1 a 40 átomos de carbono en el radical alquilo, en el que el radical alquilo puede posiblemente llevar otros sustituyentes tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino o dialquilamino, o uno o más grupos alcoxilados (p. ej., metil vinil éter, etil vinil éter, propil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, vinil ciclohexil éter, vinil 4-hidroxibutil éter, decil vinil éter, dodecil vinil éter, octadecil vinil éter, 2-(dietilamino)etil vinil éter, 2-(di-n-butilamino)etil vinil éter, metildiglicol vinil éter, y los correspondientes éteres alílicos); monómeros sulfo-funcionales (p. ej., ácido alilsulfónico, ácido metilalsulfónico, estirensulfonato, ácido vinilsulfónico, ácido aliloxibencensulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y sus correspondientes sales de metales alcalinos o de amonio, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo); ácido vinilfosfónico, vinilfosfonato de

5 dimetilo, y otros monómeros de fósforo (p. ej., fosfoetil(met)acrilato); alquilaminoalquil(met)acrilatos o alquilaminoalquil(met)acrilamidas o productos de cuaternización de los mismos (p. ej., 2-(N,N-dimetilamino)etil (met)acrilato, 3-(N,N-dimetilamino)propil (met)acrilato, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etil (met)acrilato, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida y cloruro de 3-trimetilamonio)propil(met)acrilamida); ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos C1-C30; compuestos de N-vinilo (p. ej., N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, N-vinilcaprolactama, vinilcarbazol, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina); monómeros que contienen grupos 1,3-diceto (p. ej., acetoacetoxietil(met)acrilato o diacetonaacrilamida; monómeros que contienen grupos de urea (p. ej., ureidoetil(met)acrilato, ácido acrilamidoglicólico, y éter metílico de metacrilamidoglicolato); itaconatos de monoalquilo; maleatos de monoalquilo; monómeros de éster ramificados hidrófobos; monómeros que contienen grupos sililo (p. ej., metacrilato de trimetoxisililpropilo), ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados que tienen un total de 8 a 12 átomos de carbono en la fracción de residuo de ácido y 10 a 14 átomos de carbono totales, tales como, 2-etilhexanoato de vinilo, neo-nonanoato de vinilo, neo-decanoato de vinilo, neo-undecanoato de vinilo, neo-dodecanoato de vinilo y mezclas de los mismos y monómeros tensioactivos copolimerizables (p. ej., los vendidos bajo la marca registrada ADEKA REASOAP).

10 Los copolímeros desvelados en la presente memoria también se pueden derivar de un agente de reticulación. Los agentes de reticulación a modo de ejemplo incluyen, entre otros, N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y ésteres de los mismos con alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de carbono (p. ej., N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida); reticulantes a base de glioxal; monómeros que contienen dos radicales vinilo; monómeros que contienen dos radicales vinilideno; y monómeros que contienen dos radicales alqueno. Los agentes de reticulación a modo de ejemplo pueden incluir, por ejemplo, diésteres de alcoholes dihidrónicos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, de los cuales, se pueden emplear, a su vez, ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que contienen dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados pueden incluir diacrilatos de alquilenglicol y dimetacrilatos, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y diacrilato de propilenglicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y metilénbisacrilamida. En algunas realizaciones, los agentes de reticulación pueden incluir diacrilatos de alquilenglicol y dimetacrilatos, y/o divinilbenceno.

20 Además de derivarse de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa, los copolímeros desvelados en la presente memoria se derivan de un oligómero de calidad sólida. En otras palabras, el oligómero de calidad sólida reacciona durante la polimerización y llega a ser parte del copolímero. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida (p. ej., de 10 %-25 %, de 13 %-24,5 %, de 16 %-24 %, o de 17 %-23 %). En algunas realizaciones, el oligómero de calidad sólida incluye una sal de amonio de un copolímero acrílico modificado, una sal de amina de un copolímero acrílico modificado, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el oligómero de calidad sólida se deriva de estireno y α -metilestireno e incluye grupos carboxilo. En algunas realizaciones, el oligómero de calidad sólida se deriva de estireno, α -metilestireno, y un monómero que proporciona grupos carboxilo (p. ej., ácido acrílico). En algunas realizaciones, el oligómero de calidad sólida comprende aproximadamente 33 % de estireno, aproximadamente 33 % de α -metilestireno, y aproximadamente 33 % de ácido acrílico. Los oligómeros de calidad sólida a modo de ejemplo disponibles comercialmente incluyen, entre otros, SGO Resin B-98 (BASF Corp.), SGO Resin E-08 (BASF Corp.), SGO Resin E-26 (BASF Corp.), SGO Resin B-38 (BASF Corp.), SGO Resin B-39 (BASF Corp.) y SGO Resin B-57 (BASF Corp.).

30 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el oligómero de calidad sólida puede afectar a la polimerización del monómero hidrófobo y/o monómero en fase gaseosa por dos mecanismos: (1) por el aumento de la solubilidad del monómero hidrófobo y/o monómero en fase gaseosa, facilitando así el transporte del monómero hidrófobo y/o monómero en fase gaseosa a través de la fase acuosa a las partículas; y (2) por la creación de nuevas partículas (es decir, al aumentar la nucleación de partículas en exceso de lo que se logra por nucleación micelar y/o un látex de siembra). Estos factores podrían explicar el aumento observado en la velocidad de reacción del procedimiento de polimerización. En consecuencia, el oligómero de calidad sólida puede elegirse entre cualquier oligómero de calidad sólida que aumenta la solubilidad del monómero hidrófobo y/o monómero en fase gaseosa, crea nuevas partículas durante la polimerización, o una combinación de los mismos. El oligómero de calidad sólida puede elegirse entre cualquier oligómero de calidad sólida que permita la disminución de la presión de polimerización cuando se polimerizan monómeros hidrófobos y/o monómeros en fase gaseosa sin aumentar el tiempo o temperatura de reacción.

45 En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de un único monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa (es decir, consiste en un monómero hidrófobo o consiste en un monómero en fase gaseosa). Por ejemplo, el copolímero puede estar formado por la polimerización del oligómero de calidad sólida con un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa seleccionado entre estireno, butadieno, etileno, propileno, isobutileno, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de dos o más monómeros hidrófobos, monómeros en fase gaseosa, o mezclas de los mismos. Como se ha señalado anteriormente, el copolímero también puede derivarse opcionalmente de uno o más monómeros hidrófilos. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio, alternativo o en bloques, dependiendo del OCS, el(los) monómero(s) hidrófobo(s) y/o el(los) monómero(s) en fase gaseosa, y opcionalmente el(los) monómero(s) hidrófilos utilizado(s) para producir el copolímero.

En algunas realizaciones, el monómero hidrófobo incluye estireno y butadieno. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 4 %-80 % en peso de estireno (p. ej., de 10 %-70 %, de 15 %-65 %, de 20 %-62 %, de 25 %-59 %, de 28 %-48 %, o de 32 %-42 %), de 4 %-80 % en peso de butadieno (p. ej., de 10 %-70 %, de 15 %-65 %, de 25 %-62 %, de 25 %-62 %, de 42 %-59 %, o de 44 %-55 %), y de 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida (p. ej., de 12 %-25 %, de 16 %-24 %, o de 17 %-23 %). En algunas realizaciones, el copolímero puede derivarse de uno o más monómeros además de estireno y butadieno, tal como (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida y/o un monómero de ácido carboxílico (p. ej., ácido (met)acrílico).

En algunas realizaciones, el monómero hidrófobo incluye estireno y un monómero a base de ácido (met)acrílico. Por ejemplo, el monómero a base de ácido (met)acrílico puede ser un monómero hidrófobo a base de ácido (met)acrílico tal como acrilato de butilo o acrilato de 2-etilhexilo. En algunas realizaciones, el monómero a base de ácido (met)acrílico puede ser un monómero hidrófilo a base de ácido (met)acrílico tal como acrilato de etilo, acrilato de metilo o metacrilato de metilo. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 4 %-80 % en peso de estireno (p. ej., de 10 %-75 %, de 15 %-70 %, de 20 %-65 %, de 25 %-60 %, de 30 %-55 %, de 35 %-50 %, o de 37 %-47 %), de 4 %-80 % en peso de monómero hidrófobo a base de ácido (met)acrílico (p. ej., de 10 %-75 %, de 15 %-70 %, de 20 %-65 %, de 25 %-60 %, de 30 %-55 %, de 35 %-50 %, o de 37 %-47 %), y de 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida (p. ej., de 12 %-25 %, de 16 %-24 %, o de 17 %-23 %). En algunas realizaciones, el copolímero puede derivarse de uno o más monómeros además de estireno y un monómero hidrófobo a base de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilamida, un monómero de ácido carboxílico (p. ej., ácido (met)acrílico), un monómero a base de fosfato (p. ej., PEM), un monómero de acetoacetoxi (p. ej., AAEM) u otro monómero funcional.

En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de un monómero en fase gaseosa. Los monómeros en fase gaseosa a modo de ejemplo incluyen, entre otros, etileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, propileno, isobutileno o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el monómero en fase gaseosa es etileno y el copolímero se deriva además de acetato de vinilo. En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de más de 0 % en peso de etileno (p. ej., más de 5 %, más de 10 %, más de 15 %, más de 20 %, más de 25 %, más de 30 %, más de 35 %, más de 40 %). En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 16 %-41 % en peso de etileno (p. ej., de 20 %-35 %, o de 25 %-30 %). En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 81 % o menos en peso de acetato de vinilo (p. ej., 80 % o menos, 75 % o menos, 70 % o menos, 65 % o menos, 60 % o menos, 55 % o menos, 50 % o menos, 45 % o menos o 40 % o menos). En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 41 %-67 % en peso de acetato de vinilo (p. ej., de 45 %-65 % o de 50 %-60 %). En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de 16 %-41 % en peso de etileno (p. ej., de 20 %-35 % o de 25 %-30 %), de 41 %-67 % en peso de acetato de vinilo (p. ej., de 45 %-65 % o de 50 %-60 %), y de 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida (p. ej., de 12 %-25 %, de 16 %-24 % o de 17 %-23 %). En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de etileno y uno o más de un estireno, butadieno y un monómero hidrófobo a base de ácido carboxílico.

La temperatura de transición vítrea (T_v) de los copolímeros presentes en la composición es de -80 °C a 100 °C (p. ej., de -70 °C a 90 °C, de -60 °C a 80 °C, de -50 °C a 70 °C, de -40 °C a 60 °C, de -30 °C a 50 °C, de -20 °C a 40 °C, o de -10 °C a 30 °C). La T_v puede medirse utilizando calorimetría diferencial de barrido (CDB).

Las composiciones desveladas en la presente memoria se pueden preparar por cualquier procedimiento de polimerización conocido en la materia. En algunas realizaciones, las composiciones desveladas en la presente memoria se preparan mediante una polimerización por dispersión, en mini-emulsión, o en emulsión. Las composiciones desveladas en la presente memoria se pueden preparar, por ejemplo, por polimerización del monómero hidrófobo y/o monómero en fase gaseosa en presencia de un oligómero de calidad sólida utilizando una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. La polimerización en emulsión puede ser una emulsión acuosa que comprende agua, un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa, un oligómero de calidad sólida, un emulsionante catiónico, un agente de reciclaje aromático, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el medio de polimerización es un medio acuoso. Los disolventes distintos del agua pueden ser utilizados en la emulsión. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo ya sea como un procedimiento por lotes, semicontinuo o continuo. En algunas realizaciones, una porción de los monómeros se puede calentar hasta la temperatura de polimerización y polimerizarse parcialmente, y el resto del lote de polimerización puede ser introducido a continuación en la zona de polimerización de manera continua, en etapas o con superposición de un gradiente de concentración. El procedimiento puede utilizar un único reactor o una serie de reactores que entenderán con facilidad los expertos en la materia. Por ejemplo, una revisión de las técnicas de polimerización heterofásicas se proporciona en M. Antonelli y K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, vol. 204, págs. 207-19.

Una dispersión de un copolímero se puede preparar cargando en primer lugar un reactor con agua, un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa, un oligómero de calidad sólida, y opcionalmente al menos un tensioactivo no iónico. Un látex de siembra, aunque opcional, se puede incluir en el reactor para ayudar a iniciar la polimerización y ayuda a producir un polímero que tenga un tamaño de partículas consistente. Cualquier látex de siembra apropiado para la reacción específica de un monómero se puede utilizar tal como una siembra de poliestireno. La carga inicial puede incluir también un agente quelante o complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Otros compuestos tales como tampones pueden ser añadidos al reactor para proporcionar el pH deseado para la reacción de polimerización en emulsión. Por ejemplo, bases o sales básicas, tales como KOH o pirofosfato de tetrasodio se pueden utilizar para aumentar el pH mientras que los ácidos o las sales ácidas se pueden utilizar para disminuir el pH. La carga inicial puede entonces calentarse a una temperatura

igual o cercana a la temperatura de reacción, por ejemplo, comprendida entre 50 °C y 100 °C (p. ej., entre 55 °C y 95 °C, entre 58 °C y 90 °C, entre 61 °C y 85 °C, entre 65 °C y 80 °C, o entre 68 °C y 75 °C).

Después de la carga inicial, los monómeros que se van a utilizar en la polimerización pueden ser introducidos de manera continua en el reactor en una o más corrientes de suministro de monómeros. Los monómeros pueden suministrarse como una pre-emulsión en un medio acuoso, particularmente si se utilizan monómeros de acrilato en la polimerización. Una corriente de suministro iniciador también puede añadirse de forma continua al reactor a la vez que se añade la corriente de suministro de monómeros, aunque también puede ser deseable incluir al menos una porción de la solución iniciadora en el reactor antes de añadir una pre-emulsión de monómeros si se utiliza una en el procedimiento. Las corrientes de suministro de monómeros e iniciador se añaden normalmente de forma continua al reactor durante un periodo de tiempo predeterminado (p. ej., 1,5-5 horas) para provocar la polimerización de los monómeros y producir de este modo la dispersión polimérica. Un tensioactivo no iónico y cualquier otro tensioactivo se pueden añadir en este momento como parte o bien de la corriente de monómeros o bien de la corriente de suministro iniciador aunque pueden proporcionarse en una corriente de suministro distinta. Además, uno o más tampones pueden ser incluidos en cualquiera de las corrientes de suministro de monómeros o iniciador o proporcionarse en una corriente de suministro distinta para modificar o mantener el pH del reactor.

Como se ha mencionado anteriormente, la corriente de suministro de monómeros puede incluir uno o más monómeros (p. ej., el monómero hidrófobo y/o el monómero en fase gaseosa) y el oligómero de calidad sólida. Los monómeros pueden introducirse en una o más corrientes de suministro, cada corriente incluye uno o más de los monómeros que se utilizan en el procedimiento de polimerización. Por ejemplo, estireno y butadieno (cuando se utilizan) se pueden proporcionar en corrientes de suministro de monómeros distintas o se pueden añadir como una pre-emulsión. También puede resultar ventajoso retrasar el suministro de ciertos monómeros para proporcionar ciertas propiedades poliméricas o proporcionar una estructura en capas o múltiples fases (p. ej., una estructura central/de carcasa).

El peso molecular de los copolímeros se puede ajustar mediante la adición de una pequeña cantidad de reguladores del peso molecular, por ejemplo, 0,01 a 4 % en peso, en base a los monómeros que se polimerizan. Los reguladores particulares que se pueden utilizar incluyen compuestos tio orgánicos (p. ej., *terc*-dodecilmercaptano), alcoholes y aldehídos alílicos.

La corriente de suministro iniciador puede incluir al menos un iniciador o sistema iniciador que se utiliza para provocar la polimerización de los monómeros en la corriente de suministro de monómeros. La corriente iniciadora puede también incluir agua y otros componentes deseados apropiados para que se inicie la reacción de monómeros. El iniciador puede ser cualquier iniciador conocido en la materia para su uso en la polimerización en emulsión, tal como iniciadores azo; amonio, potasio o persulfato de sodio; o un sistema redox que incluye normalmente un oxidante y un agente reductor. Los sistemas de iniciación redox utilizados se describen habitualmente, p. ej., por A.S. Sarac en *Progress in Polymer Science* 24, 1149-1204 (1999). Los iniciadores a modo de ejemplo incluyen iniciadores azo y soluciones acuosas de persulfato de sodio. La corriente iniciadora puede incluir opcionalmente uno o más tampones o reguladores del pH.

Además de los monómeros y el iniciador, se introduce un tensioactivo aniónico o no iónico (es decir, emulsificante), tal como los descritos en la presente memoria en el reactor. El tensioactivo puede ser proporcionado en la carga inicial del reactor, puede proporcionarse en la corriente de suministro de monómeros, puede proporcionarse en una corriente de suministro acuosa, puede proporcionarse en una pre-emulsión, puede proporcionarse en la corriente iniciadora, o una combinación de los mismos. El tensioactivo también puede ser proporcionado como una corriente continua distinta al reactor. El tensioactivo puede ser proporcionado en una cantidad de 1 %-5 % en peso, en base al peso total de monómeros y tensioactivos. En algunas realizaciones, el tensioactivo se proporciona en una cantidad inferior a 2 % en peso.

Una vez que se completó la polimerización, la dispersión polimérica se puede separar químicamente disminuyendo de ese modo su contenido residual de monómeros. Este procedimiento de separación puede incluir una etapa de separación química y/o una etapa de separación física. En algunas realizaciones, la dispersión polimérica se separa químicamente por adición continua de un oxidante, tal como un peróxido (p. ej., *t*-butilhidroxiperóxido) y un agente reductor (p. ej., bisulfito de sodio acetona), u otro par redox al reactor a una temperatura elevada y durante un periodo de tiempo predeterminado (p. ej., 0,5 horas). Los pares redox adecuados son descritos por A.S. Sarac en *Progress in Polymer Science* 24, 1149-1204 (1999). Un antiespumante opcional también se puede añadir si es necesario antes o durante la etapa de separación. En una etapa de separación física, un limpiado con un chorro de agua o vapor se puede utilizar para eliminar aún más los monómeros no polimerizados en la dispersión. Una vez se ha completado la etapa de separación, el pH de la dispersión polimérica puede ajustarse y se pueden añadir un biocida u otros aditivos. Se pueden añadir opcionalmente tensioactivos o polielectrolitos catiónicos, aniónicos y/o anfóteros después de la etapa de separación o en un momento posterior si se desea en el producto final para proporcionar una dispersión polimérica catiónica o aniónica.

Una vez que se completa la reacción de polimerización, y se completa la etapa de separación, la temperatura del reactor se puede reducir.

Los procedimientos desvelados en la presente memoria también pueden incluir una etapa de reticulación. En algunas realizaciones, el agente de reticulación es iónico. En algunas realizaciones, el agente de reticulación iónico tiene una valencia de al menos 2, al menos 3, o al menos 4 (p. ej., 2, 3, 4, 5 o 6). En algunas realizaciones, el agente de reticulación iónica incluye zirconio. En algunas realizaciones, el agente de reticulación iónica incluye carbonato de amonio y zirconio. El agente de reticulación iónica se puede utilizar en una cantidad de 0,01 % a 5 % en peso, en base al peso del copolímero. Los agentes de reticulación disponibles comercialmente incluyen, entre otros, BACOTE-20, PROTEC ZZA, ZINPLEX-15, y SILANE Z-6040.

En algunas realizaciones, las partículas poliméricas de la dispersión polimérica resultante tienen un tamaño de partículas promedio en volumen de 20 nm a 500 nm (p. ej., de 40 nm a 480 nm, de 60 nm a 460 nm, de 80 nm a 440 nm, de 100 nm a 420 nm, de 120 nm a 400 nm, de 140 nm a 380 nm, de 160 nm a 360 nm, de 180 nm a 340 nm, de 200 nm a 320 nm, o de 220 nm a 300 nm, o de 240 nm a 280 nm). En algunas realizaciones, las partículas poliméricas de la dispersión polimérica resultante tienen un tamaño de partículas promedio en número de 20 nm a 300 nm (p. ej., de 30 nm a 290 nm, de 40 nm a 280 nm, de 50 nm a 270 nm, de 60 nm a 260 nm, de 70 nm a 250 nm, de 80 nm a 240 nm, de 90 nm a 230 nm, de 100 nm a 220 nm, de 110 nm a 210 nm, de 120 nm a 200 nm, de 130 nm a 190 nm, o de 140 nm a 180 nm). Las mediciones del tamaño de partículas se realizan mediante mediciones de dispersión de luz dinámica utilizando el Nicomp Model 380 disponible de Particle Sizing Systems, Santa Bárbara, CA.

El copolímero se puede producir como una dispersión que incluye, como fase dispersa, las partículas del copolímero disperso en agua. La dispersión del copolímero se puede preparar con un contenido total de sólidos de 20 % a 70 % en peso (p. ej., 25 % a 65 % en peso, 35 % a 60 % en peso, o 45 % a 55 % en peso). En algunas realizaciones, la dispersión del copolímero puede tener un contenido total de sólidos de 50 % o más en peso. A pesar del contenido de sólidos superior de las dispersiones acuosas, las dispersiones acuosas desveladas en la presente memoria pueden tener una viscosidad de 40 cP a 5.000 cP (p. ej., de 100-4.000 cP, de 200-3.000 cP, de 300-2.000 cP, de 400-1.500 cP, o de 500-1.000 cP) a 20 °C. La viscosidad se puede medir utilizando un viscosímetro con un husillo n.º 2 a 50 rpm a 20 °C.

La composición puede incluir uno o más tensioactivos (emulsionantes), tales como tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, o una mezcla de los mismos. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, entre otros, éteres alquílicos de polioxialquileo y éteres alquilfenílicos de polioxialquileo (p. ej., éter monoetilíco de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter laurílico de polioxietileno, éter estearílico de polioxietileno, y éter nonilfenílico de polioxietileno); copolímeros en bloque de oxietileno-oxipropileno; ésteres de ácidos grasos de sorbitán (p. ej., monolaurato de sorbitán disponible como SPAN® 20 de Merck Schuchardt OHG, monooleato de sorbitán disponible como SPAN® 80 de Merck Schuchardt OHG, y trioleato de sorbitán disponible como SPAN® 85 de Merck Schuchardt OHG); ésteres de ácidos grasos de sorbitán polioxietileno (p. ej., monolaurato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 20 y TWEEN® 21 de Uniqema, monopalmitato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 40 de Uniqema, monoestearato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 60, TWEEN® 60K y TWEEN® 61 de Uniqema, monooleato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 80, TWEEN® 80K y TWEEN® 81 de Uniqema, y trioleato de sorbitán polioxietileno disponible como TWEEN® 85 de Uniqema); ésteres de ácidos grasos de sorbitol polioxietileno (p. ej., sorbitol polioxietileno de ácido tetraoléico); ésteres de ácidos grasos de glicerina (p. ej., monooleato de glicerol); ésteres de ácidos grasos de glicerina polioxietileno (p. ej., glicerina polioxietileno del ácido monoestearico y glicerina polioxietileno del ácido monooleico); ésteres de ácidos grasos de polioxietileno (p. ej., monolaurato de polietilenglicol y monooleato de polietilenglicol); alquilamina de polioxietileno; y glicoles de acetileno. En algunas realizaciones, el tensioactivo no iónico puede tener un EHL (equilibrio hidrófilo-lipófilo) a temperatura ambiente tal como $8 < \text{EHL} < 15$. En algunas realizaciones, el EHL es 14 o menos. En algunas realizaciones, el tensioactivo no iónico incluye un aducto de óxido de etileno (EO)_m y/u óxido de propileno (PO)_n de un alcohol alquílico, alquilbenceno o dialquilbenceno en el que $(m+n) \leq 14$, $(m+n) \leq 12$, o $(m+n) \leq 10$ (p. ej., $6 \leq (m+n) \leq 10$), tal como los disponibles de BASF bajo la marca registrada LUTENSOL™.

Los emulsionantes aniónicos adecuados incluyen ácidos grasos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter alquílico, ácido sulfónico de alquil benceno, ácido alquil fosfórico o sales de los mismos, y ésteres de sacarosa. Los polielectrolitos aniónicos tales como tartratos, boratos, oxalatos y fosfatos, también se pueden utilizar en la composición. Los tensioactivos y polielectrolitos aniónicos adecuados adicionales incluyen, entre otros, M28B y otros tensioactivos aniónicos disponibles en MeadWestvaco bajo la marca registrada INDULIN® (tal como INDULIN® AMS, INDULIN® SA-L, INDULIN® ISE, INDULIN® 201, INDULIN® 202, e INDULIN® 206); tensioactivos aniónicos disponibles en Akzo Nobel bajo la marca registrada REDICOTE® (tal como REDICOTE® E-15 y REDICOTE® E-62C); y lignosulfonatos, tales como los disponibles bajo la marca registrada MARASPERSE™ (tal como MARASPERSE™ CBOS-3 y MARASPERSE™ N22). En algunas realizaciones, el emulsionante incluye un emulsionante a base de ácido graso aniónico.

Los emulsionantes catiónicos pueden clasificarse como emulsionantes de rotura catiónica rápida (RCR), rotura catiónica veloz (RCV), rotura catiónica media (RCM), o rotura catiónica lenta (RCL) y estas clasificaciones se conocen en la materia y pueden medirse con facilidad en una emulsión como se expone en las normas ASTM D977 y D2397. En algunas realizaciones, los polielectrolitos catiónicos se pueden proporcionar en la composición. Los emulsionantes y polielectrolitos catiónicos adecuados incluyen sales de alquilamina, sales de amonio cuaternario,

5 tensioactivos catiónicos disponibles en Akzo Nobel bajo la marca registrada REDICOTE® (tal como REDICOTE® 4819, REDICOTE® E-64R, REDICOTE® E-5, REDICOTE® E-9, REDICOTE® E9A, REDICOTE® E-11, REDICOTE® E-16, REDICOTE® E-44, REDICOTE® E-120, REDICOTE® E-250, REDICOTE® E-2199, REDICOTE® E-4868, REDICOTE® C-346, REDICOTE® C-404, REDICOTE® C-450, y REDICOTE® C-471),
 10 tensioactivos catiónicos disponibles en MeadWestvaco bajo las marcas registradas INDULIN® y AROSURF® (tales como INDULIN® 814, INDULIN® AMS, INDULIN® DF-30, INDULIN® DF-40, INDULIN® DF-42, INDULIN® DF-60, INDULIN® DF-80, INDULIN® EX, INDULIN® FRC, INDULIN® MQK, INDULIN® MQK-1M, INDULIN® MQ3, INDULIN® QTS, INDULIN® R-20, INDULIN® SBT, INDULIN® W-1 e INDULIN® W-5), ASFIER® N480 disponible en Kao Specialties Americas, CYPRO™ 514 disponible en Cytec Industries, polietileniminas tales como las disponibles en BASF bajo la marca registrada POLYMIN® (tal como POLYMIN® SK, POLYMIN® SKA, POLYMIN® 131, POLYMIN® 151, POLYMIN® 8209, POLYMIN® P, y POLYMIN® PL), y polivinilaminas tales como las disponibles en BASF bajo la marca registrada CATIOFAST® (tal como CATIOFAST® CS, CATIOFAST® FP, CATIOFAST® GM, y CATIOFAST® PL). Otros polielectrolitos y tensioactivos catiónicos adecuados incluyen los enumerados en las patentes de Estados Unidos n.º 5.096.495, 5.160.453 y 5.443.632. En algunas realizaciones, el emulsionante catiónico incluye un emulsionante a base de amina.

20 Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen, entre otros, acetato de betaína, betaína de amida, sulfobetaína, betaína de imidazolio y óxidos de amina. Un tensioactivo anfótero a modo de ejemplo es el tensioactivo REDICOTE® E-7000, que está disponible en Akzo Nobel. Los emulsionantes aniónicos adecuados incluyen ácidos grasos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, ácido alquilbencenosulfónico, ácido alquilfosfórico o sales de los mismos y ésteres de sacarosa. Los polielectrolitos aniónicos tales como tartratos, boratos, oxalatos y fosfatos, también se pueden utilizar en la composición. Los tensioactivos y polielectrolitos aniónicos adecuados adicionales incluyen, entre otros, M28B y otros tensioactivos aniónicos disponibles en MeadWestvaco bajo la marca registrada INDULIN® (tal como INDULIN® AMS, INDULIN® SA-L, INDULIN® ISE, INDULIN® 201, INDULIN® 202, e INDULIN® 206);
 25 tensioactivos aniónicos disponibles en Akzo Nobel bajo la marca registrada REDICOTE® (tal como REDICOTE® E-15 y REDICOTE® E-62C); y lignosulfonatos tales como los disponibles bajo la marca registrada MARASPERSE™ (tal como MARASPERSE™ CBOS-3 y MARASPERSE™ N22). En algunas realizaciones, el emulsionante incluye un emulsionante aniónico a base de ácidos grasos.

30 Las composiciones desveladas en la presente memoria también se pueden utilizar en cualquier aplicación en la que los polímeros convencionales derivados de la polimerización de un monómero hidrófobo y/o un monómero en fase gaseosa puedan utilizarse. Las composiciones desveladas en la presente memoria se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones incluyendo, entre otros, composiciones de asfalto, pinturas, recubrimientos, encuadernación en rústica y composiciones de revestimiento (p. ej., saturación de papel), espumas, composiciones para alfombras, o adhesivos. En algunas realizaciones, la dispersión del copolímero puede ser secada por pulverización para producir un polvo.

35 En algunas realizaciones, el copolímero está incluido en una composición de asfalto. La composición de asfalto puede incluir además uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen sales inorgánicas, espesantes y materiales de relleno. Las sales inorgánicas se pueden añadir, por ejemplo para mejorar la emulsionabilidad, en una cantidad de hasta 1 parte en peso. Las sales inorgánicas adecuadas incluyen cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de aluminio y mezclas de los mismos. Los espesantes se pueden añadir en una cantidad de hasta 0,5 partes en peso y pueden incluir espesantes asociativos, poliuretanos, espesantes de látex hinchables en medio alcalino, celulosa, derivados de celulosa, productos de celulosa modificada, gomas derivadas de plantas y vegetales, almidones, alquilaminas, resinas poliacrílicas, resinas de carboxivinilo, anhídridos polietileno maleico, polisacáridos, copolímeros acrílicos, cal hidratada (tal como cal catiónica y/o no iónica), o mezclas de los mismos.
 40 Los materiales de relleno minerales y/o pigmentos pueden incluir carbonato de calcio (precipitado o molido), caolín, arcilla, talco, tierra de diatomeas, mica, sulfato de bario, carbonato de magnesio, vermiculita, grafito, negro de carbón, alúmina, sílices (pirogenadas o precipitadas en polvos o dispersiones), sílice coloidal, gel de sílice, óxidos de titanio (p. ej., dióxido de titanio), hidróxido de aluminio, trihidrato de aluminio, blanco de satinado, y óxido de magnesio. Los materiales de relleno tales como materiales de relleno minerales y negro de carbón pueden ser incluidos en una cantidad de hasta 5 partes en peso o hasta 2 partes en peso. Por ejemplo, el material de relleno se puede proporcionar en una cantidad de 0,1 partes o más o 0,5 partes o más. El negro de carbón se puede utilizar para ennegrecer la composición según se desee, por ejemplo, en aplicaciones de sello de niebla. El material de relleno mineral puede proporcionarse como un polvo fino y se puede utilizar, por ejemplo, para aumentar la tasa del conjunto de la emulsión de asfalto o para reducir o prevenir el sangrado del asfalto. Los materiales de relleno minerales adecuados incluyen cal hidratada, polvo de piedra caliza, cemento Portland, sílice, alumbre, cenizas volantes, y combinaciones de los mismos. El material de relleno mineral se refiere generalmente a un producto mineral finamente dividido en el que al menos el 65 por ciento de los cuales pasará a través de un tamiz n.º 200, y normalmente tiene un tamaño medio que es inferior a 0,003 pulgadas.
 50
 55

60 La composición también puede incluir agregados. El agregado puede tener diferentes tamaños como los expertos en la materia entenderán. Se puede utilizar cualquier agregado empleado tradicionalmente en la producción de composiciones de pavimentación bituminosas, incluyendo agregado de granulometría densa, agregado de granulometría discontinua, agregado de tamaño uniforme, pavimento de asfalto regenerado, y mezclas de los mismos. El agregado de granulometría densa exhibe la superficie con más mineral (por unidad de agregado). El agregado de tamaño uniforme consiste en gran parte de una piedra única, de gran tamaño (p. ej., aproximadamente

0,375 pulgadas a 1,0 pulgadas) con niveles muy bajos (p. ej., menos de aproximadamente dos por ciento del agregado total) de los finos (p. ej., material inferior a 0,25 pulgadas) o material de relleno (p. ej., material mineral inferior a 0,075 mm). El agregado de granulometría discontinua cae entre las clases de granulometría densa y tamaño uniforme. El material del pavimento de asfalto regenerado (PAR) refleja generalmente la gradación del pavimento del que se obtuvo el material regenerado. Si el pavimento original era una mezcla de granulometría densa, el PAR también tendrá una granulometría densa, aunque el contenido del material de relleno es generalmente observado para ser inferior a los límites de diseño de las especificaciones del agregado de origen. El agregado se puede aplicar en una cantidad de 100 partes en peso a 2.000 partes en peso.

Las composiciones que incluyen agregados también pueden incluir vacíos de aire en algunas realizaciones. Los vacíos de aire pueden estar presentes en una cantidad de 2 % a 30 % en volumen (p. ej., superior a 2 % a 10 % en volumen).

Una composición de asfalto se puede preparar mediante la mezcla de asfalto, con cualquiera de los agentes de reciclado aromáticos o materiales de colofonia no asfálticos, copolímero (por ejemplo, en forma de una dispersión de látex), emulsionante, ácido o base, agua y cualquier aditivo. Los componentes particulares pueden mezclarse entre sí por medios conocidos en la materia. En algunas realizaciones, el copolímero se mezcla previamente con un emulsionante aniónico o un emulsionante catiónico para producir un copolímero cargado antes de mezclar el asfalto y el ácido o base con el emulsionante y el copolímero. Si el agregado se combina en la composición de asfalto, se puede añadir, por ejemplo, después de que los otros componentes se combinen. En algunas realizaciones, la composición de asfalto se prepara a una temperatura elevada, por ejemplo, de 160 °C a 200 °C (asfalto de mezcla caliente), de 120 °C a 140 °C (asfalto de mezcla caliente), o a temperaturas inferiores a 120 °C (p. ej., de 50 °C a 100 °C o de 60 °C a 80 °C). En algunas realizaciones, la composición de asfalto se puede preparar a temperatura ambiente.

La composición de asfalto se puede aplicar para su uso en un pavimento o superficie pavimentada. Una superficie de pavimento o una superficie pavimentada es una superficie dura que puede soportar el tránsito de peatones o el tránsito vehicular, puede incluir superficies tales como autopistas/carreteras, aparcamientos, puentes/viaductos, pasarelas, caminos, sendas vehiculares, caminos para correr, caminos peatonales y similares. La composición de asfalto se puede aplicar directamente a una superficie pavimentada existente o se puede aplicar a una superficie sin pavimentar. En algunas realizaciones, la composición se aplica a una capa pavimentada existente como una capa adhesiva, y una nueva capa que comprende asfalto de manera que una capa de mezcla en caliente se aplica a la capa adhesiva. La composición de asfalto se puede aplicar a una superficie "fría" es decir, a una temperatura inferior a 40 °C, o puede aplicarse a una temperatura elevada, por ejemplo, de 50 °C a 120 °C, de 55 °C a 100 °C, o de 60 °C a 80 °C.

En algunas realizaciones, el agregado se combina en la composición de asfalto antes de la aplicación a una superficie. En algunas realizaciones, el agregado se aplica a la composición después de que se aplique a una superficie. En algunas realizaciones, la arena puede aplicarse a la composición después de que se aplique a una superficie, por ejemplo, si la composición se va a utilizar como una capa ligante, para reducir la pegajosidad de la superficie. La composición y, opcionalmente, el agregado se pueden compactar después de la aplicación a la superficie como los expertos en la materia entenderán.

En algunas realizaciones, la composición se utiliza como una capa o recubrimiento ligante. La capa ligante es una aplicación de pulverización muy fina de emulsión diluida de asfalto que se utiliza para promover una unión entre una superficie existente y la nueva aplicación de asfalto. La capa ligante actúa para proporcionar un grado de adhesión o unión entre las capas de asfalto, y en algunos casos, pueden fundir las capas entre sí. La capa ligante también actúa para reducir el deslizamiento y el resbalado de las capas relativas a otras capas en la estructura de pavimento durante el uso o debido al desgaste y a los agentes atmosféricos de la estructura de pavimento. Como se ha descrito anteriormente, la composición se puede aplicar a una capa pavimentada existente (tal como una capa de mezcla en caliente) como una capa adhesiva, como una capa ligante, y una nueva capa que comprende asfalto de modo que una capa de mezcla en caliente se puede aplicar a la capa ligante. Como se entenderá por los expertos en la materia, la capa ligante no incluye generalmente agregados, aunque la arena puede aplicarse a la capa ligante después de la aplicación como se ha mencionado anteriormente. Se ha descubierto de forma inesperada que la composición descrita en la presente memoria es un revestimiento de baja formación de roderas o "sin roderas" de tal manera que, después de que se cure el recubrimiento ligante, los vehículos de pavimentación u otro tipo de vehículos pueden ser autorizados a pasar por encima del recubrimiento de tal manera que los neumáticos del vehículo o bandas de rodadura se adhieren al revestimiento en una cantidad limitada (baja formación de roderas) o nula (sin roderas). Se ha descubierto de forma inesperada que la composición descrita en la presente memoria tiene una baja formación de roderas o "sin roderas", por ejemplo, a temperaturas de pavimento más elevadas (50 °C-60 °C) y/o con penetración de los asfaltos baja o media que tiene un valor de penetración de más que 40 dmm. La capa ligante es pegajosa y capaz de unir entre sí capas de una estructura de pavimento en condiciones ambientales durante la construcción de pavimentos o a temperaturas elevadas, p. ej., hasta 140 °C como se ha discutido anteriormente. De hecho, la capa ligante proporciona un asfalto suficientemente flexible a bajas temperaturas con una fuerza de adherencia suficiente para unir capas de asfalto adyacentes. La capa ligante se cura rápidamente de tal manera que la capa de pavimento se puede aplicar al recubrimiento, horas a días después de que la emulsión se aplique al sustrato. La composición aplicada puede curarse en 15 minutos a 45 minutos, y puede curarse lo más

rápido posible de 5 minutos a 15 minutos después de que la composición se aplique a la superficie expuesta. La velocidad de curación dependerá de la tasa de aplicación, las relaciones de dilución utilizadas, las condiciones de la capa base, el clima, y otras consideraciones similares. Si la superficie del pavimento o la capa base preparada contiene un exceso de humedad, el tiempo de curado de la emulsión puede aumentar.

5 En algunas realizaciones, la composición también se puede usar como un sello de niebla. Un sello de niebla es un tratamiento de superficie que aplica una ligera aplicación de la composición a una superficie pavimentada existente, tal como un estacionamiento para proporcionar una superficie de pavimento enriquecida que se ve reciente y negra. En algunas realizaciones, el sello de niebla incluiría un material de relleno tal como negro de carbón para ennegrecer la composición. Como los expertos en la materia entenderán, el sello de niebla podría no incluir
10 agregados. Las composiciones de sello de niebla, similares a las composiciones de capa de unión, también han demostrado ser revestimientos de baja formación de roderas o "sin roderas".

15 En algunas realizaciones para la capa ligante y el sello de niebla, el asfalto puede estar presente en una cantidad de 58 a 62 partes en peso, el copolímero puede estar presente en una cantidad de 2 a 6 partes en peso, el emulsionante puede estar presente en una cantidad de 0,75 a 3 partes en peso, el ácido o la base puede estar presente en una cantidad de 0,75 a 3 partes en peso, cualquier aditivo opcional puede proporcionarse en una cantidad de hasta 5 partes en peso, y el agua puede estar presente en una cantidad de 30 a 40 partes en peso. En algunas realizaciones, la composición se puede diluir adicionalmente con agua. La composición se puede aplicar a una tasa de 0,05-0,10 galones/yd².

20 En algunas realizaciones, la composición se puede utilizar como una composición de sellado con gravilla. Los sellados con gravilla son el tratamiento de superficie más común para carreteras de bajo volumen. La composición de sellado con gravilla se puede aplicar a una superficie, seguido por la aplicación de agregados. En algunas realizaciones para el sellado con gravilla, el asfalto puede estar presente en una cantidad de 64 a 67 partes en peso, el copolímero puede estar presente en una cantidad de 1,5 a 3,5 partes en peso, el emulsionante puede estar presente en una cantidad de 0,15 a 0,35 partes en peso, el ácido o la base puede estar presente en una cantidad de
25 0,15 a 0,35 partes en peso, cualquier aditivo opcional se puede proporcionar en una cantidad de hasta 5 partes en peso, y el agua puede estar presente en una cantidad de 30 a 40 partes en peso. El agregado se puede proporcionar en una cantidad de 200 a 1.000 partes en peso.

30 En algunas realizaciones, la composición se puede utilizar como una aplicación de micro acabados de superficie. El micro acabado de superficies está diseñado para el retorno de tráfico rápido con la capacidad de manejar las carreteras de alto volumen de tráfico. Para la composición de micro acabado de superficies, el agregado puede ser mezclado con el asfalto, copolímero, emulsionante y el ácido o base antes de la aplicación a una superficie. En algunas realizaciones para el micro acabado de superficies, el asfalto puede estar presente en una cantidad de 60 a 62 partes en peso, el copolímero puede estar presente en una cantidad de 3 a 4,5 partes en peso, el emulsionante puede estar presente en una cantidad de 0,5 a 2,5 partes en peso, el ácido o base puede estar presente en una
35 cantidad de 0,5 a 2,5 partes en peso, cualquier aditivo opcional puede proporcionarse en una cantidad de hasta 5 partes en peso (p. ej., 0,25 a 2 partes en peso de una o más sales inorgánicas o hasta 5 partes en peso de un material de relleno mineral), y agua puede estar presente en una cantidad de 30 a 40 partes en peso. El agregado se puede proporcionar en una cantidad de 500 a 2.000 partes en peso.

40 La capa de superficie pavimentada resultante que utiliza la composición, una vez seca, incluye los componentes proporcionados en la composición con la excepción de agua. De este modo, la capa de superficie pavimentada puede incluir asfalto en una cantidad de 40 a 70 partes en peso, un copolímero en una cantidad superior a 0 a 10 partes en peso, un emulsionante en una cantidad de 0,1 a 4 partes en peso, y un ácido o base en una cantidad de 0,1 a 4 partes en peso. En el caso de una capa ligante, la superficie pavimentada puede incluir una primera capa que comprende asfalto; una capa adherente proporcionada sobre la primera capa, que comprende asfalto en una
45 cantidad de 40 a 70 partes en peso, el copolímero en una cantidad superior a 0 a 10 partes en peso, un emulsionante en una cantidad de 0,1 a 4 partes en peso, y un ácido o base en una cantidad de 0,1 a 4 partes en peso; y una segunda capa que comprende asfalto proporcionado en una capa ligante.

50 Si bien las partes en peso se utilizan para las composiciones descritas en la presente memoria, los porcentajes en peso se podrían utilizar de manera intercambiable con las partes en peso, por ejemplo, cuando la composición incluye el asfalto, el copolímero, el emulsionante, el ácido o la base, el agua, y cualquier aditivo excluyendo los agregados. Por ejemplo, la composición se puede describir para incluir (a) asfalto en una cantidad de 40 a 70 por ciento en peso; (b) un copolímero en una cantidad superior a 0 a 10 por ciento en peso; (c) un emulsionante en una cantidad de 0,1 a 4 por ciento en peso; (d) un ácido o una base en una cantidad de 0,1 a 4 por ciento en peso; y (e) agua en una cantidad de 25 a 60 por ciento en peso.

55 En algunas realizaciones, las composiciones desveladas en la presente memoria pueden utilizarse en pinturas, recubrimientos, recubrimiento de papel o composiciones de unión, composiciones para alfombras (p. ej., soporte de alfombras), espumas, o adhesivos. En algunas realizaciones, uno o más espesantes (modificadores de la reología) se pueden añadir para aumentar la viscosidad de la composición. Los espesantes adecuados pueden incluir, entre otros, dispersiones de copolímero acrílico que se venden bajo las marcas registradas STEROCOLL y LATEKOLL en
60 BASF Corporation, Florham Park, NJ, hidroxietilcelulosa, goma guar, jaguar, carragenano, xantano, acetano, konjac,

manano, xiloglucano, uretanos y mezclas de los mismos. Los espesantes se pueden añadir a la formulación de la composición como una dispersión o emulsión acuosa o como un polvo sólido.

La composición descrita en la presente memoria puede incluir, por ejemplo, aditivos tales como dispersantes, iniciadores, estabilizadores, agentes de transferencia de cadena, agentes tampón, sales, conservantes, retardadores de llamas, agentes humectantes, coloides protectores, biocidas, inhibidores de la corrosión, promotores de la reticulación, y lubricantes. Los dispersantes a modo de ejemplo pueden incluir poliacrilatos de sodio en solución acuosa tales como los vendidos bajo la marca registrada DARVAN por R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT.

Las composiciones para pintura y revestimiento pueden, por ejemplo, incluir uno o más pigmentos o colorantes. Los pigmentos de la composición a modo de ejemplo incluyen pigmentos de composición de dióxido de titanio, MIRAGLOSS 91 (pigmento de composición de arcilla y caolín disponibles comercialmente en BASF Corporation), LOPAQUE M (pigmento de composición de arcilla y caolín disponibles comercialmente en Thiele Kaolin Company), e HYDROCARB 90 (pigmento de composición de carbonato de calcio disponible comercialmente en Omya Paper). En algunas realizaciones, la composición puede incluir uno o más colorantes o pigmentos de color. Los colorantes a modo de ejemplo pueden incluir colorantes básicos, colorantes ácidos, colorantes directos aniónicos, y los colorantes directos catiónicos. Los pigmentos de color a modo de ejemplo incluyen pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos en forma de dispersiones de pigmentos aniónicos y dispersiones de pigmentos catiónicos.

Los procedimientos desvelados en la presente memoria se pueden utilizar para la producción de látex de estireno-butadieno con un alto contenido de butadieno o de estireno-butadieno carboxilados a presiones de polimerización más bajas, temperaturas más bajas, tiempos de reacción más bajos, o una combinación de los mismos, en comparación con las presiones, temperaturas, y tiempos de reacción de la misma polimerización sin un oligómero de calidad sólida. Las presiones de polimerización inferiores o temperaturas más bajas pueden conducir a una mejor seguridad de la planta. Los tiempos de reacción más bajos pueden conducir a una mejor eficiencia y productividad de la planta. Adicionalmente, los procedimientos desvelados en la presente memoria pueden originar ahorros de costes en la fabricación del polímero, incluyendo, entre otros, ahorros asociados con la reducción del consumo energético y ahorros asociados con una menor necesidad de equipo especializado (p. ej., reactores de alta presión). Los polímeros modificados con oligómero de calidad sólida, cuando se utilizan para modificar, por ejemplo, asfalto caliente, pueden dar lugar a una menor viscosidad y a un rendimiento mejorado.

A modo de ilustración no limitante, los ejemplos de ciertas realizaciones de la presente divulgación se dan a continuación.

30 Ejemplos

En el Ejemplo 1, se produjo un copolímero derivado de 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en oligómero de calidad sólida (OCS B-98). Un suministro de estireno, un suministro de butadieno, un suministro de iniciador que comprende una solución acuosa del iniciador de persulfato de sodio (0,6 partes en peso de los monómeros totales), se añadieron más de 6 horas a un reactor pre-calentado (70 °C) que contenía agua, el oligómero de calidad sólida, hidróxido de sodio (0,14 partes en peso de los monómeros totales), un látex de siembra de poliestireno (1,66 partes en peso de los monómeros totales), y TRILON BX (0,03 partes en peso de los monómeros totales), un ácido etilendiaminotetraacético disponible comercialmente en BASF Corporation (Florham Park, NJ). La estabilización de las partículas de látex durante la polimerización se llevó a cabo mediante la introducción de una solución acuosa de tensioactivo de oleato de potasio (3,6 partes en peso de los monómeros totales) respecto al transcurso de la polimerización. La temperatura se mantuvo a 70 °C durante la reacción de polimerización. Tras el procedimiento de polimerización, la dispersión de látex fue separada de los monómeros residuales para proporcionar una dispersión acuosa con niveles residuales de estireno inferiores a 400 ppm.

Los Ejemplos 2-7 y el Ejemplo comparativo 1 se llevaron a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto con las diferencias que se muestran en la Tabla 1. La Tabla 1 también ilustra el pH, la viscosidad, el tamaño de partículas promedio en volumen, el tamaño de partículas promedio en número, y el porcentaje de sólidos (% TS) para estas composiciones.

TABLA 1: LÁTEX DE ESTIRENO-BUTADIENO MODIFICADO CON OCS - PROPIEDADES FÍSICAS

Ejemplo	OCS utilizado	Nivel de OCS, pt. en monómero total	ES	BU	% de OCS en la partícula	pH	Visc. (cPs)	Tamaño de partículas	Tamaño de partículas	% TS
							n.º 2 a 50 rpm	Promedio en volumen (nm)	Promedio en número (nm)	
1	B-98	20	50	50	16,7	8	165,0	154,7 (55 nm, 148 nm)	49,7 (48 nm, 145 nm)	45,60
2	B-98	25	50	50	20	7,8	50,0	57,1 (amplio)	44,3 (amplio)	45,70
3	B-98	25	50	50	20	7,8	73,0	54,4 (40 nm, 89 nm)	37,6 (amplio)	46,30
4	B-98	30	50	50	23,1	8,4	45,0			40,70
5	E-26	20	50	50	16,7	7,8	1.982,0	386	96	39,70
6	B-98	20	40	60	16,7	8,1	56	67	52	42,6
7	B-98	20	30	70	16,7	8,45	54			41,2
Ej. comp. 1	Ninguno	0	50	50	0	9,4	25	120	100	41,32

Las Figuras 1 y 2 ilustran las temperaturas y presiones de reacción respecto al tiempo de ejecución para las dispersiones del Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 1, respectivamente, durante la polimerización en emulsión a 70 °C. Como se muestra en estas figuras, el procedimiento de polimerización en emulsión llevado a cabo utilizando el oligómero de calidad sólida se llevó a cabo a una presión inferior respecto al mismo tiempo de ejecución mientras se mantenía la misma temperatura.

Las Figuras 3 y 4 ilustran las composiciones de copolímeros alternativos de los Ejemplos 6 y 7 que incluyen diferentes cantidades de estireno y butadieno que se proporcionan en el Ejemplo 1. Estas figuras también ilustran procedimientos de polimerización en emulsión llevados a cabo a presiones más bajas.

La Figura 5 ilustra una composición de copolímero alternativa del Ejemplo 5 que incluye SGO E-26, un oligómero de calidad sólida diferente que se proporciona en el Ejemplo 1. La Figura 5 también ilustra un procedimiento de polimerización en emulsión llevado a cabo a una presión inferior. La Figura 6 ilustra la composición de copolímero alternativa del Ejemplo 5 que incluye SGO E-08, un oligómero de calidad sólida diferente que se proporciona en el Ejemplo 1. El látex resultante, cuando se utilizó SGO E-08, tuvo una estabilidad comprometida y fue muy grueso, con un exceso de viscosidad de 15.000 cp. Estas figuras ilustran que aunque los procedimientos de polimerización en emulsión se llevaron a cabo a presiones más bajas al principio, la presión de polimerización aumentó en la fase final a un nivel similar al del procedimiento que no utiliza ningún oligómero de calidad sólida (OCS).

La Figura 7 ilustra una comparación de la temperatura con un módulo complejo de copolímeros que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y diversas cantidades de oligómero de calidad sólida (OCS), y para los látex de estireno-butadieno comerciales utilizados en composiciones de asfalto (Ejemplos comparativos 2 y 3). La Figura 8 ilustra una comparación de la temperatura con un módulo complejo de copolímeros que comprenden 20 partes de oligómero de calidad sólida (OCS) y diversas cantidades de estireno y butadieno, y para los Ejemplos comparativos 2 y 3. Como se demuestra en estas figuras, los copolímeros producidos mediante el uso de OCS tienen una mayor elasticidad a altas temperaturas (es decir, superior a 70 °C), lo cual es deseable en muchas aplicaciones, incluyendo aplicaciones de asfalto. Además, a temperaturas bajas e intermedias, es decir, en el intervalo de 0-70 °C, los copolímeros descritos en la presente memoria pueden diseñarse ajustando el nivel de OCS y/o la relación de estireno/butadieno para producir perfiles de módulo complejo diferenciados dependiendo de la aplicación deseada.

La Figura 9 ilustra la temperatura y la presión respecto al tiempo de ejecución para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno, y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS) y que representa una disminución en el tiempo de polimerización, y que da lugar a un contenido de sólidos del 53 %. La Figura 10 ilustra una muestra similar con un contenido de sólidos del 50 %. Las Figuras 9 y 10 representan un procedimiento de polimerización con un tiempo de suministro de 2,25 h en

comparación con las 6 horas para la misma polimerización (tal como el realizado para el Ejemplo comparativo 1) en ausencia del oligómero de calidad sólida (OCS).

Preparación de la muestra de asfalto modificada con polímero de látex

5 El cemento asfáltico se precalentó a 160 °C +/- 3 °C durante al menos dos horas y luego 650 gramos de cemento asfáltico calentado se vertieron en un envase metálico. El envase que contiene asfalto se calentó a 170 °C +/- 3 °C utilizando una manta de calentamiento. Un álabe se insertó en un ángulo de aproximadamente 20° en el centro del envase para proporcionar un mezclado óptimo. El látex preparado según el procedimiento descrito anteriormente se añadió lentamente al asfalto caliente mezclándose a 300-325 rpm. A menos que se especifique lo contrario, la cantidad de sólidos de polímero de látex añadida al asfalto fue del 3 % en peso en base al contenido total de sólidos de polímero de látex y asfalto. Después de cada adición, se permitió pasar el tiempo para que cese la mayor parte del burbujeo y luego la velocidad del mezclador se aumentó hasta aproximadamente 400-700 rpm para combinar la mezcla resultante. Después de la adición del látex, la mezcla se continuó durante dos horas adicionales para lograr una mezcla de polímero de asfalto equilibrada.

Ensayo del aglutinante por PEIC del asfalto modificado con polímeros de látex

15 La evaluación del Programa Estratégico de Investigaciones en Carreteras (PEIC) de los asfaltos modificados con polímero de látex se llevó a cabo según la norma ASTM D7175 o el procedimiento AASHTO T315 en el asfalto modificado con polímeros de látex original, en el asfalto modificado con polímeros de látex tras la exposición a un ensayo de película delgada por rotación en horno (EPDRH), y también en el asfalto modificado con polímeros de látex acondicionado por EPDRH que fue acondicionado en el recipiente de envejecimiento a presión (REP). Los ensayos del reómetro de cizalla dinámico (RCD) miden el módulo de cizalla dinámica y la rigidez del asfalto modificado con polímeros de látex. Además, el ensayo de reómetro de flexión de viga (RFV) se llevó a cabo según la norma ASTM D6678 o AASHTO T313 para medir las características de rigidez a baja temperatura de los aglutinantes de asfalto modificados con polímeros de látex. El ensayo del asfalto modificado con polímeros de látex original (no envejecido o reciente) y del asfalto modificado con polímeros de látex después de la exposición a EPDRH proporcionó la alta temperatura en la escala de grado de rendimiento (GR). El ensayo del asfalto modificado con polímeros de látex después de la exposición a EPDRH y REP proporciona la rigidez a temperaturas intermedias relacionadas con la resistencia a la fatiga y el ensayo de RFV después de la exposición a EPDRH y REP proporcionó la baja temperatura en la escala de GR.

Viscosidad del asfalto modificado con polímeros de látex

30 Las viscosidades de los asfaltos modificados con polímeros de látex preparados según los procedimientos descritos anteriormente se midieron según la norma ASTM D4402 o AASHTO T316 (Asociación Americana de Funcionarios de Autopistas Estatales y Transporte).

La Figura 11 representa el efecto de ciertos copolímeros de estireno-butadieno, incluyendo copolímeros que se han descrito en la presente divulgación (Ejemplos 1, 2, 4, 6 y 7), sobre la viscosidad del asfalto. Los Ejemplos 8-12 se basan en los Ejemplos 1, 2, 4, 6 y 7, respectivamente, y además incluyen 2,1 % en peso de un agente de reticulación de azufre, en base al peso de asfalto. Además de los Ejemplos comparativos 1 y 3, se proporcionó un control que incluye asfalto NUSTAR 64-22, así como un ejemplo comparativo (Ejemplo comparativo 4, un látex de estireno-butadieno comercial utilizado en la composición de asfalto y similar al Ejemplo comparativo 3, pero con una mayor cantidad de un agente de transferencia de cadena). Como se muestra en esta figura, los copolímeros que incluyen OCS habían mejorado la viscosidad respecto a los ejemplos comparativos que no incluyen OCS. Además, aunque no se ilustra, la alta temperatura de PEIC aumentó en un grado de rendimiento (GR), cuando se añadieron los copolímeros a base de OCS en un 3 % en peso con un nivel de polímero seco a asfalto con respecto a asfalto NUSTAR 64-22, ya sea solo o en combinación con 2,1 % en peso de un agente de reticulación a base de azufre, en base al peso del asfalto. La baja temperatura de PEIC del asfalto NUSTAR 64-22 se extendió a -28 °C para algunos de los copolímeros a base de OCS en un 3 % en peso con un nivel de polímero seco a asfalto.

Las composiciones y procedimientos de las reivindicaciones adjuntas no están limitados en su alcance por las composiciones y procedimientos específicos descritos en la presente memoria, que se conciben como ilustraciones de unos pocos aspectos de las reivindicaciones y cualquier composición y procedimiento que son funcionalmente equivalentes tienen por objeto caer dentro del alcance de las reivindicaciones. Diversas modificaciones de las composiciones y procedimientos además de los mostrados y descritos en la presente memoria se conciben para que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, mientras que sólo ciertas composiciones y etapas de procedimiento representativas desveladas en la presente memoria se describen específicamente, otras combinaciones de las composiciones y las etapas del procedimiento también se conciben para que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, incluso si no se recitan específicamente. De este modo, una combinación de etapas, elementos, componentes, o constituyentes se puede mencionar explícitamente en la presente memoria o menos, sin embargo, se incluyen otras combinaciones de etapas, elementos, componentes y constituyentes, aunque no se indican explícitamente. El término "que comprende" y variaciones de los mismos, tal como se utiliza en la presente memoria, se utiliza como sinónimo del término "que incluye" y variaciones de los mismos y son términos abiertos, no limitantes. Aunque los términos "que comprende" y "que incluye" se han utilizado en la presente

5 memoria para describir diversas realizaciones, los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en" se pueden utilizar en lugar de "que comprende" y "que incluye" para proporcionar realizaciones más específicas de la invención y también se desvelan. A diferencia de los ejemplos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones deben entenderse en el mejor de los casos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, que se interpretará a tenor del número de dígitos significativos y enfoques de redondeo ordinarios.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de un copolímero, que comprende:
 - 5 una polimerización de un monómero hidrófobo, en el que el monómero hidrófobo se selecciona entre estireno, butadieno y un monómero hidrófobo a base de ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos, y/o un monómero en fase gaseosa seleccionado entre etileno, propileno, isobutileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, o una mezcla de los mismos en presencia de un oligómero de calidad sólida en un medio acuoso, en el que la etapa de polimerización es una etapa de polimerización en emulsión, y en el que el copolímero se deriva del 60 % en peso o más del monómero hidrófobo y/o del monómero en fase gaseosa.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el copolímero se deriva además de un monómero hidrófilo, en el que el monómero hidrófilo incluye un monómero de ácido carboxílico.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el copolímero se deriva de 4 %-80 % en peso de estireno, 4 %-80 % en peso de butadieno, y 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida.
4. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el copolímero se deriva de 25 %-59 % en peso de estireno, 25 %-59 % en peso de butadieno, y 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida.
- 15 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el copolímero se deriva de 42 %-59 % en peso de butadieno.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero en fase gaseosa es etileno.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que el copolímero se deriva de 16 %-41 % en peso de etileno, 41 %-67 % en peso de acetato de vinilo y 8 %-25 % en peso de oligómero de calidad sólida.
- 20 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el oligómero de calidad sólida se deriva de un monómero aromático de vinilo seleccionado entre estireno, α -metilestireno o una combinación de los mismos.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el oligómero de calidad sólida se deriva además de un monómero de ácido carboxílico, o de una de sus sales o ésteres.
- 25 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que el monómero de ácido carboxílico incluye ácido acrílico.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el oligómero de calidad sólida es una sal de amina de un copolímero acrílico modificado, una sal de amonio de un copolímero acrílico modificado, o una combinación de los mismos.
12. Una composición de asfalto que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 30 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además una reticulación del copolímero utilizando una reticulación iónica.

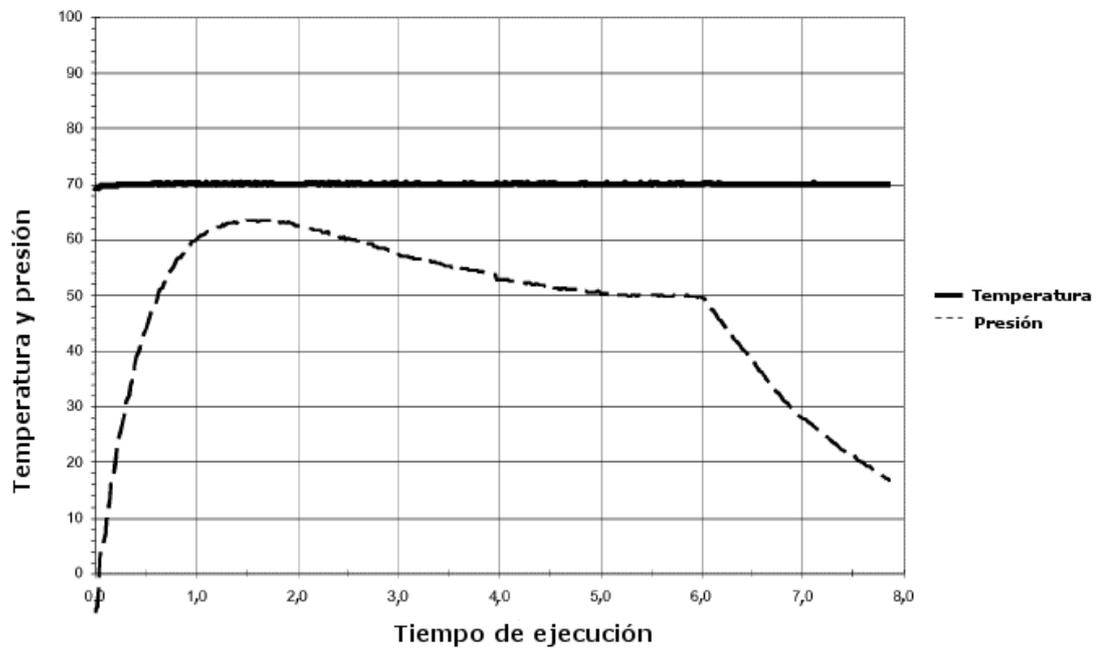


Figura 1. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno y 50 partes en peso de butadieno (y sin oligómero de calidad sólida).

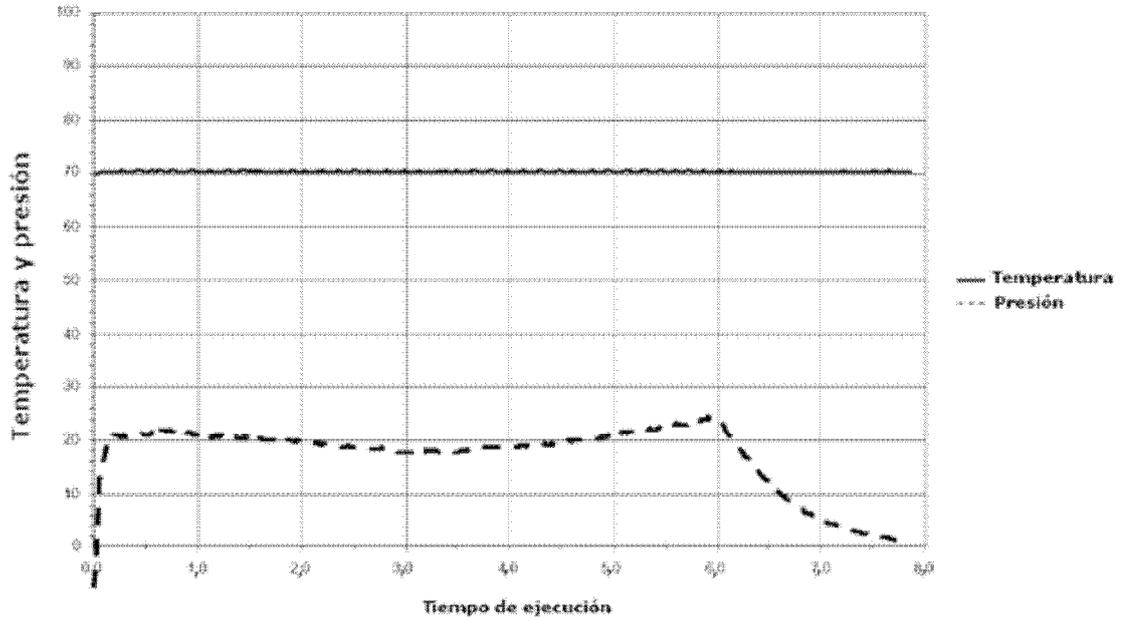


Figura 2. Temperatura (°C) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

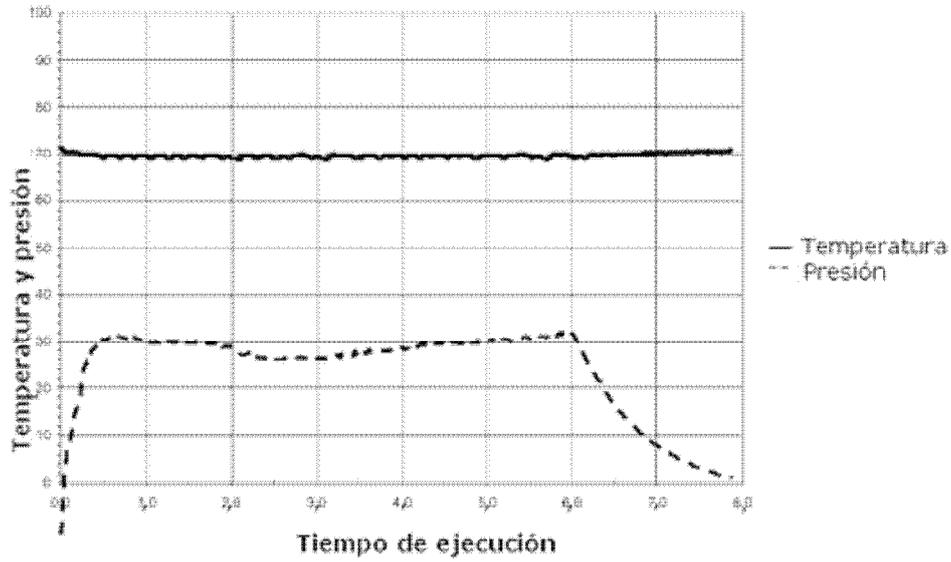


Figura 3. Temperatura (°C) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 40 partes en peso de estireno, 60 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

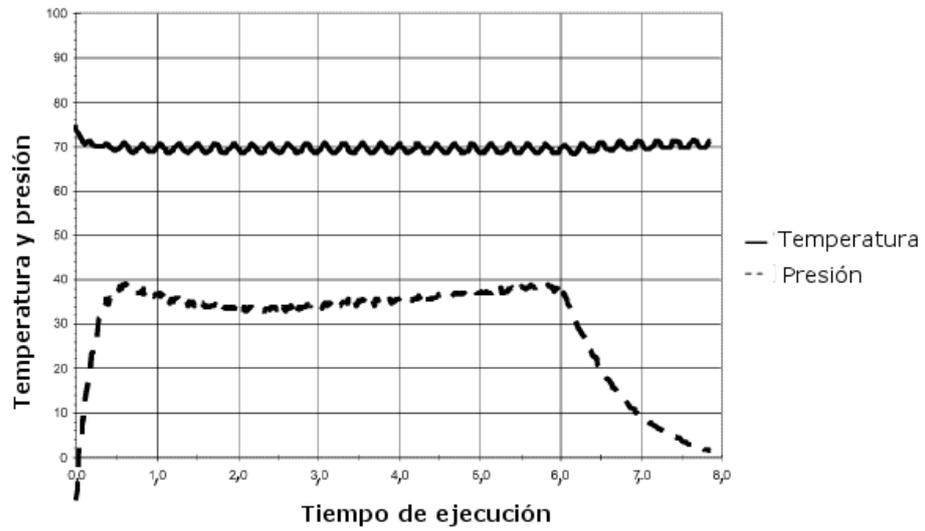


Figura 4. Temperatura (°C). y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 30 partes en peso de estireno, 70 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

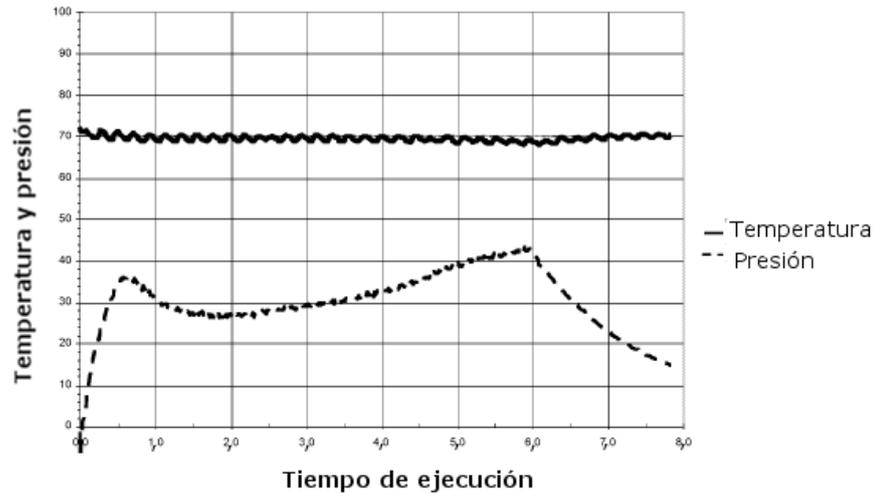


Figura 5. Temperatura (°C) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de un oligómero alternativo de calidad sólida (OCS).

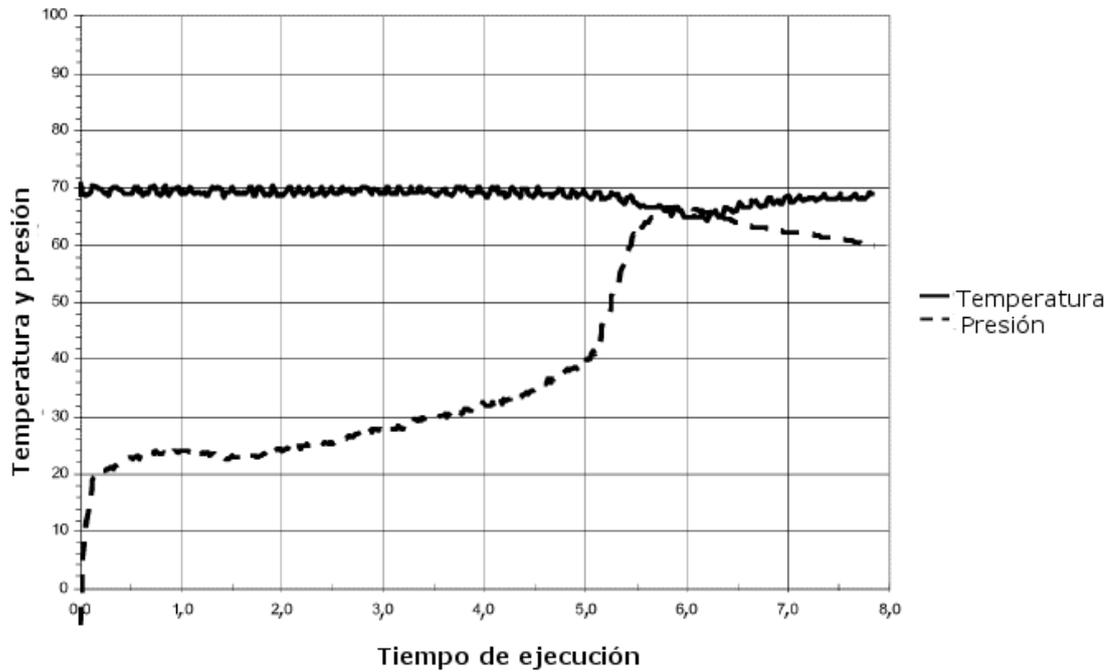


Figura 6. Temperatura (°C) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de un oligómero alternativo de calidad sólida (OCS).

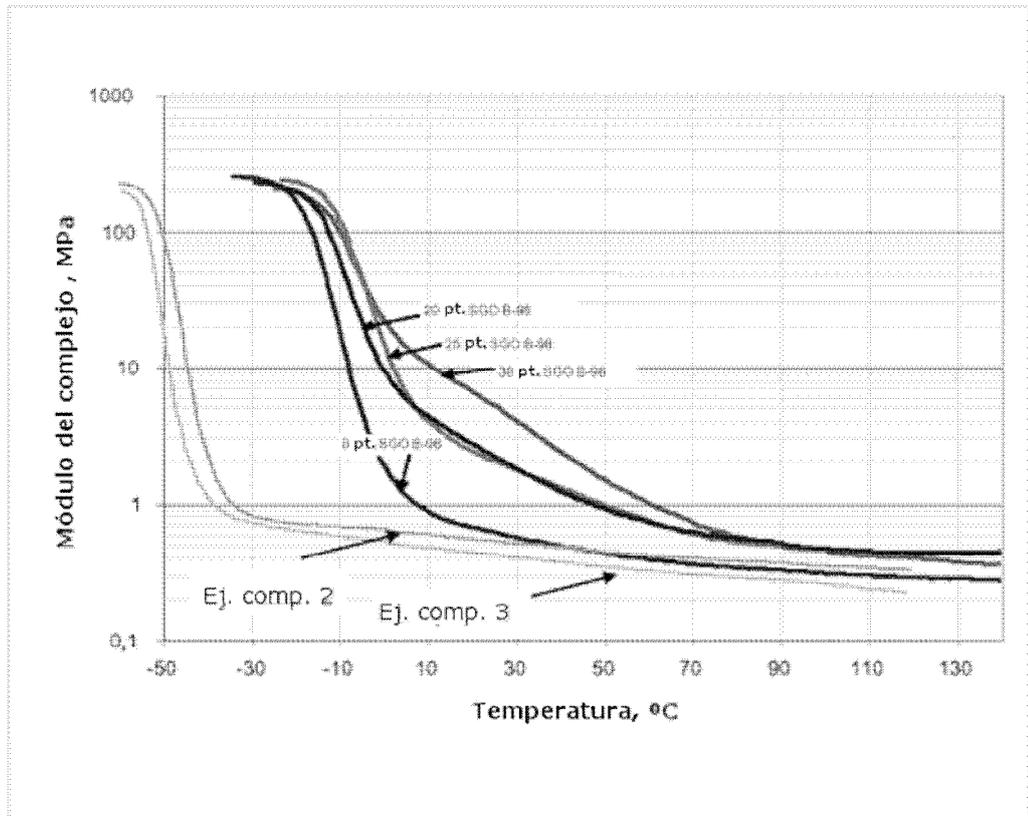


Figura 7. Una comparación de la temperatura (°C) con el módulo del complejo (MPa) para los copolímeros que comprenden 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno y varias cantidades de oligómero de calidad sólida (OCS).

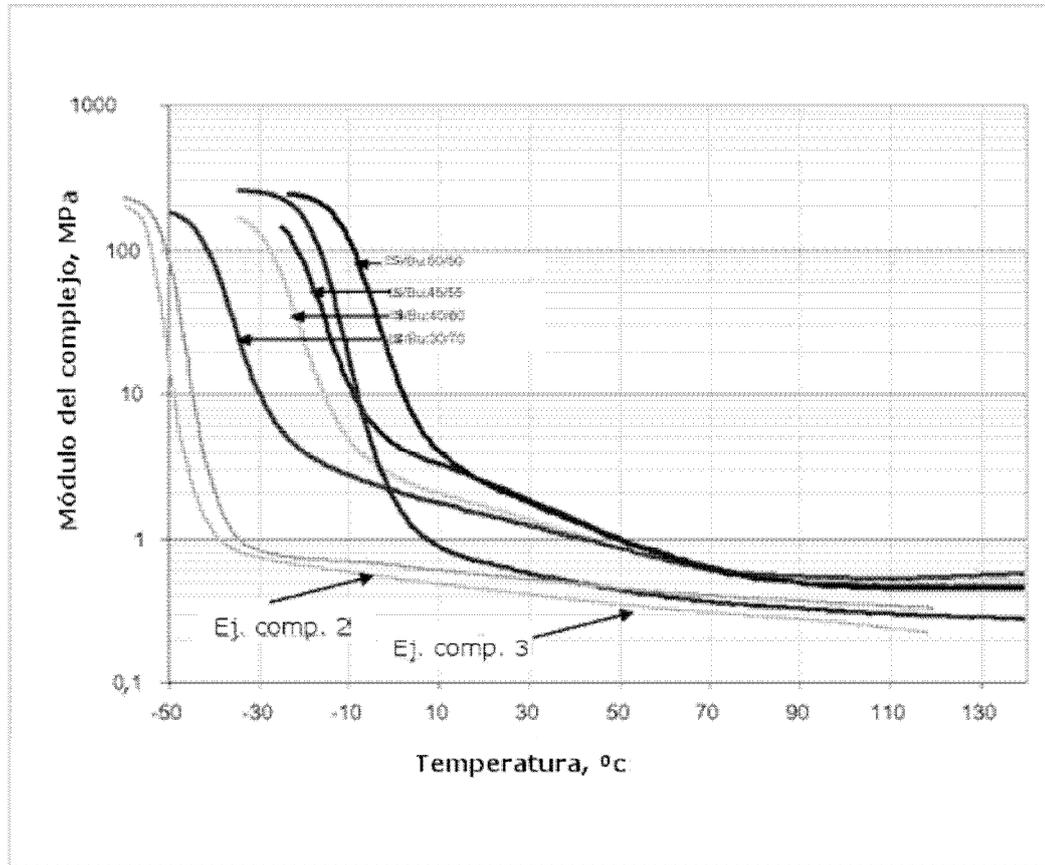


Figura 8. Una comparación de la temperatura (°C) con el módulo del complejo (MPa) para los copolímeros que comprenden 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS) y diversas cantidades de estireno y butadieno.

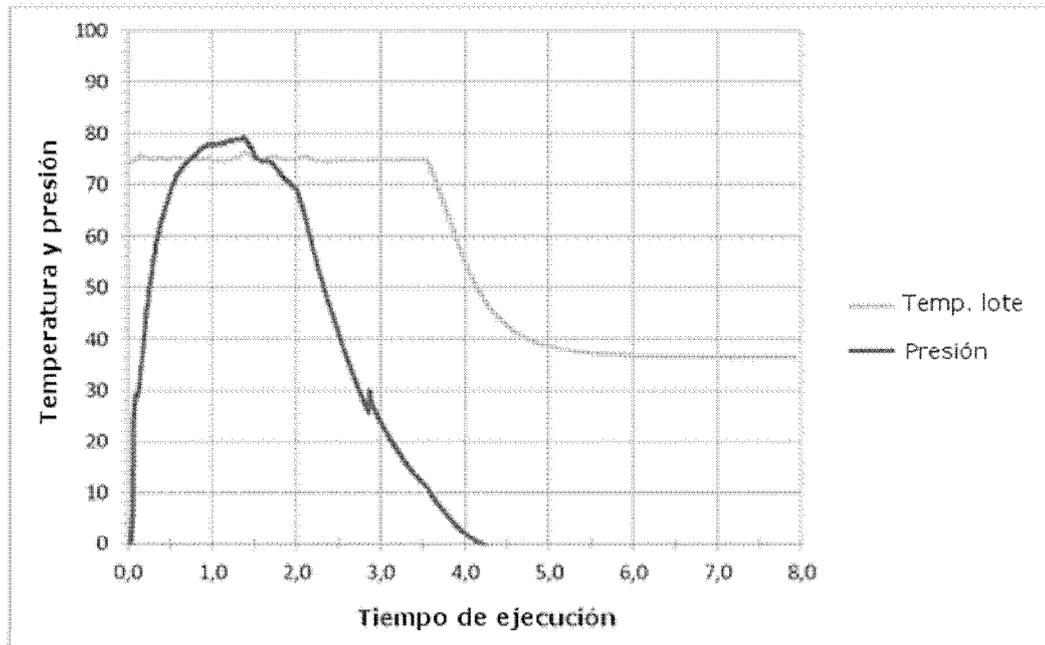


Figura 9. Temperatura (°C) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

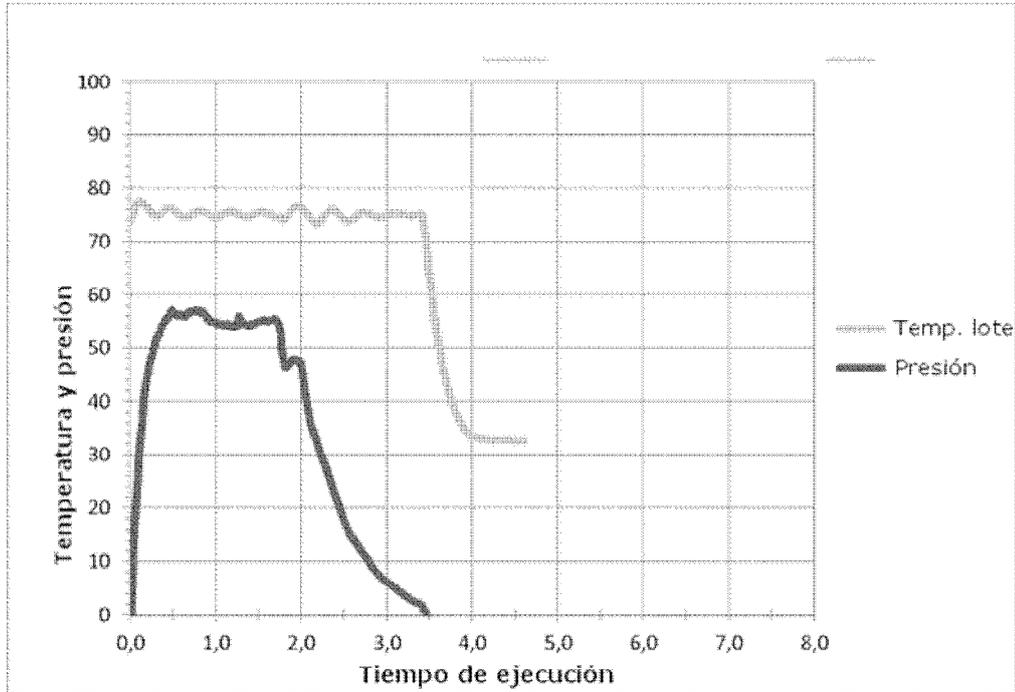


Figura 10. Temperatura (°C) y presión (6,8 kPa) respecto al tiempo de ejecución (horas) para la polimerización de un copolímero que comprende 50 partes en peso de estireno, 50 partes en peso de butadieno y 20 partes en peso de oligómero de calidad sólida (OCS).

96

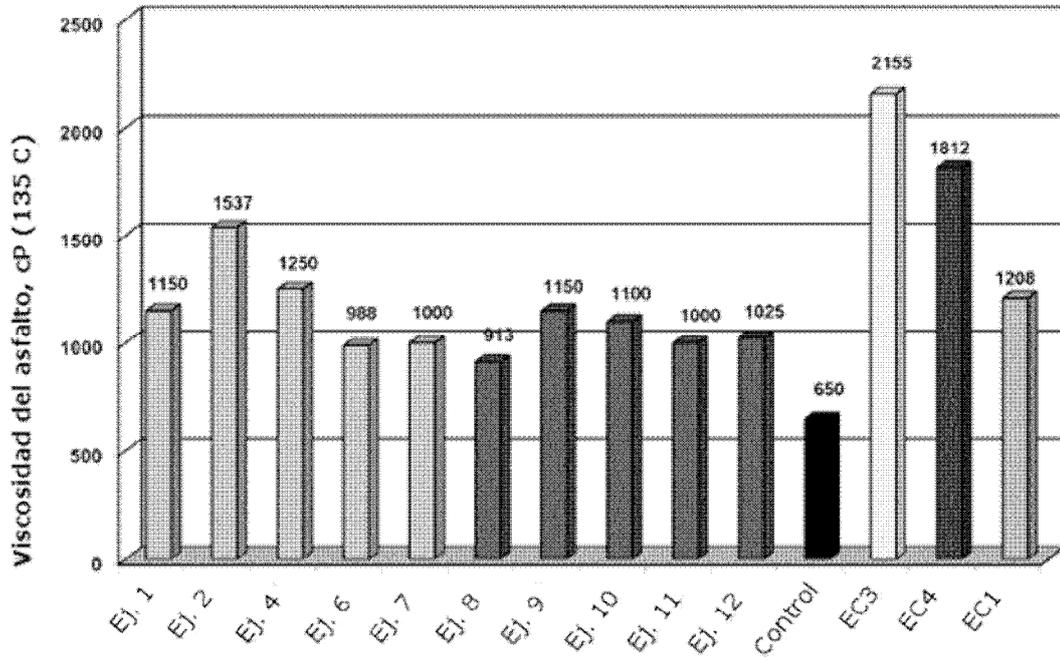


Figura 11. El efecto de ciertos copolímeros de estireno-butadieno, que incluyen copolímeros como se describe en la presente divulgación, sobre la viscosidad del asfalto (cP, medida a 135 °C).