

AÑO .....

Expediente núm. .....



241584

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... **INVENCION.** - .....

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** ..... **INVENCION** ..... por **20** años, en España

*a favor de*

..... **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED**, entidad de nacionalidad inglesa.

..... domiciliado en ..... **Imperial Chemical House**,  
~~editado~~ **Millbank**, Londres, Inglaterra. .... núm. ....

*por:*

« **Procedimiento de obtención de composiciones termoplásticas de moldeo**».

Nº 7366

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

241584

PAIS DE INVENCIÓN

I.C.I. Case No. P.12907.

26



241584

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de composiciones termoplásticas de moldeo".

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevas composiciones termoplásticas para el moldeo.

Se han propuesto diferentes composiciones para usarse como materiales termoplásticos de moldeo con

5. objeto de proporcionar productos moldeados, que tengan



241584

buena resistencia al choque y elevadas temperaturas de distorsión por el calor. Las composiciones comprenden, generalmente, un material copolímero duro e inelástico, y un material copolímero elastómero, o sea de propiedades análogas al caucho.

5.

Un objeto de este invento es proporcionar nuevas composiciones termoplásticas de moldeo dotadas de buena resistencia al choque y de elevadas temperaturas de distorsión o deformación por el calor, así como viscosidades reducidas, combinadas con buenas propiedades de extrusión a las temperaturas de tratamiento.

10.

De acuerdo con este invento, se proporcionan composiciones termoplásticas de moldeo que comprenden mezclas de un copolímero duro y no-elastómero, y un copolímero elastómero; la mezcla de copolímeros contiene de 25 a 90%, en peso del copolímero no-elastómero citado, que se obtiene polimerizando una mezcla que contenga como ingredientes esenciales estireno y, por lo menos, un compuesto escogido entre el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo y el fumaronitrilo; el estireno indicado, forma del 50 a 85% en peso de la mezcla, y, correspondientemente, existen en ella del 15 al 50% de los demás compuestos o compuesto mencionados, y el copolímero elastómero, citado es un copolímero de butadieno 1, 3 y metacrilonitrilo, obtenido, si se desea, en presencia de una pequeña cantidad de agente copolimerizable de interconexión.

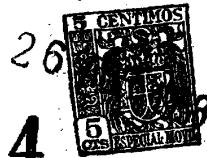
15.

20.

25.

La mezcla de monómeros para formar el copolímero elastómero citado, contiene preferentemente de 15 a 40 partes en peso de metacrilonitrilo, por 100 partes en

30.



241584

peso de mezcla y con preferencia se obtiene polimerizando una mezcla de los dos monómeros en una emulsión acuosa estable.

5. La producción de polímeros y copolímeros por polimerización en dispersión acuosa, es bien conocida. La mezcla de reacción comprende una fase acuosa continua que contiene, en solución, un agente emulsionador y, con preferencia, un catalizador de polimerización, y una fase monomérica discontinua dispersada en la fase acuosa.

10. En la preparación del copolímero elastómero de butadieno 1, 3 y metacrilonitrilo, puede usarse cualquiera de los agentes emulsionadores normalmente utilizados en los procesos de polimerización en emulsión.

15. Los ejemplos comprenden las sales de metal alcalino de hidrocarburos sulfonados o sulfatados de cadena lineal, y de grasas y aceites animales y vegetales, las sales solubles en agua de esteres sulfúricos de alcoholes grasos, o sea alcoholes correspondientes a ácidos grasos

20. de grasas y aceites animales y vegetales, y los jabones. Como ejemplos específicos pueden citarse, los lauril, oleil y cetil sulfatos de sodio, la sal sódica del aceite de ricino sulfonado, la sal sódica del metil oleato, sulfonado o sulfatado, el oleato sódico, el

25. palmitato sódico, el estearato sódico y los jabones de ácido resínico hidrogenados y deshidrogenados.

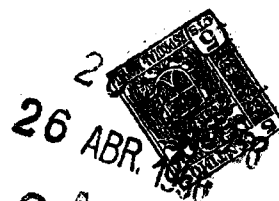
El proceso de polimerización se aplica, con preferencia, en presencia de un catalizador de polimerización, por ejemplo un catalizador soluble en agua y

30. productor de oxígeno, o un sistema activador de la

141584



- reducción, conocido generalmente con el nombre de catalizador redox y que comprende una mezcla de un agente oxidante y un agente activador de la reducción, susceptible de reaccionar con el agente oxidante. Como ejemplos
5. de catalizadores solubles en agua y productores de oxígeno, pueden indicarse el peróxido de hidrógeno y los persulfatos de metal alcalino, por ejemplo el persulfato potásico. Un ejemplo de catalizador redox, es el hidroperóxido
10. de cumeno o el peróxido de benzoilo, junto con una sal de metal pesado y, si se desea, sorbosa o fructosa. La cantidad de catalizador empleada, depende del catalizador especial empleado, de la fórmula de polimerización, y en cierto grado, de la agitación usada al mezclar la emulsión durante la reacción. Por ejemplo, con persulfato
15. potásico la cantidad normalmente precisa es de 0,02 a 0,40% con respecto al peso total de la mezcla de monómeros.
- La temperatura a que se verifica la reacción de polimerización, depende del tipo de catalizador empleado. Con catalizadores solubles en agua y productores de
20. oxígeno, la reacción, con preferencia, se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 30°C y 60°C., dado que a temperaturas inferiores a 30°C. la reacción tiende a ser demasiado lenta, mientras que a temperaturas superiores a 60°C., la reacción puede ser difícil de
25. controlar. Los catalizadores redox son generalmente más activos y es a menudo necesario llevar a cabo la reacción a temperaturas inferiores, por ejemplo hasta unos 5°C.; si la reacción de polimerización se realiza a temperaturas inferiores a 0°C., es necesario añadir a la mezcla de
30. polimerización un compuesto que impide la congelación,



241584

pero que no afecte el grado o ritmo de polimerización, por ejemplo el metanol.

5. El material monómero, con preferencia, contiene también un modificador de polimerización, para ayudar a controlar las propiedades del copolímero. El empleo de modificadores en los procedimientos de polimerización en dispersión acuosa, es bien conocido en la técnica, y estos modificadores son principalmente compuestos que contengan azufre, y como ejemplos de los mismos pueden citarse los mercaptanes, alifáticos, los polisulfuros orgánicos, por ejemplo disulfuro de di(butilo secundario), disulfuro de di(2 metil butilo) y disulfuros dialkil xantogenos; polisulfuros nitro-diarílicos, tal como el disulfuro di-orto dinitrofenílico, mercaptanes alquilícos primarios secundarios y terciarios, por ejemplo el mercaptan dodecílico. De los mercaptanes alifáticos, se prefiere utilizar los mercaptanes alifáticos primarios, secundarios o terciarios que contengan no menos de 6 y no más de 18 átomos de carbono por molécula, ya que estos proporcionan los mejores resultados. Las mezclas de estos modificadores, pueden emplearse también. La cantidad de modificador de mercaptan que se utiliza es, normalmente, de 0,05% a 2% en peso de los monómeros, con preferencia de 0,1 a 0,4%.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El copolímero elastómero se utiliza con preferencia en estado parcialmente gelificado, o sea interconectado. El copolímero puede prepararse en esta forma, polimerizando los monómeros para formar el caucho en presencia de una pequeña proporción de un monómero bi-funcional, copolimerizable, por ejemplo de 0,1 a 5,0%
- 30.



241584

- de benceno divinílico, o dimetacrilato de glicol, siendo dicha proporción ponderal y sobre la base del peso total del material polimerizable. Otro método consiste en polimerizar los monómeros para formar el copolímero hasta que por lo menos el 85% del material monómero se ha convertido en copolímero. Como variante, el copolímero elastómero puede someterse a la masticación o trituración, por ejemplo en un molino de dos rodillos, calentados desde 145 a 155°, durante 30 a 90 minutos, determinándose la duración de la operación por la temperatura de los rodillos y el grado de gelificación que se precisa. Las composiciones que contienen copolímeros elastómeros de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo, con un contenido elevado de gel medido por su insolubilidad en metil-etil-ketona, o tolueno, poseen propiedades muy superiores de extrusión en la zona de temperaturas comprendida entre 200 y 300°C. Por ejemplo, una composición que contenga un copolímero elastómero con una proporción nula de gel, y dotada de una viscosidad Mooney, a 100°C., del orden de 60-120, puede dar un producto de extrusión irregular. Empleando un caucho de los mismos componentes monómeros y una viscosidad Mooney, dentro de los mismos límites, pero que contenga una elevada proporción de gel, puede obtenerse un producto de extrusión que permanece suave hasta grados elevados de extrusión, y que tenga además una elevada resistencia al choque.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Se prefiere emplear copolímeros elastómeros de butadieno 1, 3 y metacrilonitrilo que contengan por lo menos 70% en peso de material insoluble en metil-etil-ketona, después de la extracción durante 24 horas a

- 30.



241584

20°C.; dicho gel tiene un índice de dilatación en metil-etil-ketona, inferior a 20. El índice de dilatación se define como la relación del peso del gel dilatado con disolvente después de la extracción del caucho con metil-etil-ketona, durante 24 horas a 20°C., al peso del gel seco. Las viscosidades Mooney a 100°C., con preferencia, se encuentran comprendidas entre 40 y 150.

- 5.
- Los copolímeros de estireno con cualquiera o con más de uno de los materiales acrilonitrilo, metacrilonitrilo y fumaro nitrilo, pueden prepararse por polimerización en emulsión acuosa mediante el procedimiento análogo a los anteriormente descritos. Para obtener la mejor combinación de propiedades físicas en las composiciones a que este invento se refiere, se prefiere emplear un copolímero de estireno y acrilonitrilo que tenga una viscosidad intrínseca de 0,8 a 2,0 dls/gn. medida en solución en dimetil formamida a 25°C. Se prefiere además que en las composiciones de este invento, haya de 50 a 90% en peso de dicho copolímero de estireno, en las mezclas del copolímero mencionado de estireno y el copolímero indicado de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo.
- 10.
- 15.
- 20.

- Si en las composiciones a que este invento se refiere se utilizan copolímeros de estireno y acrilonitrilo que tengan viscosidades intrínsecas inferiores a 0,8, puede reducirse la resistencia al choque, y si se usa un copolímero con una viscosidad intrínseca superior a 2,0, la presión de extrusión puede llegar a ser excesiva y dar lugar a un material áspero e imposible de trabajar en el molino, a las temperaturas
- 25.
- 30.

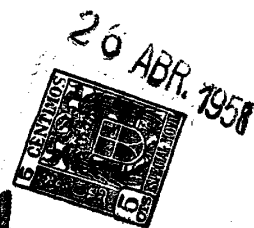
241584



normales de molienda, de 140° a 170°C. Dentro de los límites preferidos de viscosidad intrínseca, un aumento de la viscosidad intrínseca en general conduce al aumento en la resistencia al choque, con un caucho dado, pero con un aumento correspondiente en las viscosidades de extrusión y la disminución en el grado de extrusión a que la asperización del cuerpo expulsado empieza a presentarse.

5. Los productos obtenidos por polimerización en emulsión, presentan la forma de dispersiones estables, y los compuestos<sup>a</sup> que este invento se refiere pueden prepararse convenientemente mezclando cantidades apropiadas de las dos dispersiones y coagulando luego la mezcla con un agente de coagulación, por ejemplo sulfato de aluminio o cloruro sódico, y a continuación lavando, filtrando y secando el coágulo. Como variante, puede secarse por pulverización la mezcla de las dos dispersiones. Los componentes de las composiciones termoplásticas de moldeo a que este invento se refiere, pueden mezclarse entre sí de otros modos. Por ejemplo, uno de los componentes en forma de polvo seco puede mezclarse en la dispersión acuosa del otro componente, y a continuación eliminar el agua de la mezcla. Cuando los dos componentes pueden obtenerse en forma seca, pueden mezclarse entre sí por masticación o molienda, por ejemplo en un mezclador Banbury, o en rodillos calentados.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. A las composiciones a que este invento se refiere, o al material polímero o al componente elastómero de la composición objeto de este invento, puede añadirse cualquiera de los anti-oxidantes corrientes. Como ejemplos



241584

5. Pueden citarse los derivados de difenil-amina, por ejemplo la difenil-amina alquilada y estirenada, y el producto de condensación de difenilamina y acetona; los fenoles y polihidroxifenoles, alquilados tales como el di-terc-butilparacresol; y las ditolilaminas, por ejemplo la di-o-toliletileno diamina.

En las composiciones de este invento y en cualquier etapa conveniente, pueden incorporarse otros componentes tales como pigmentos, cargas y lubricantes.

10. Las composiciones a que este invento se refiere, pueden utilizarse en forma de gránulos o planchas. Los gránulos son adecuados para el moldeo por inyección, extrusión y compresión, y se obtienen mejor convirtiendo la composición en forma de varillas o placas delgadas

15. y luego cortando las varillas o planchas de poco espesor en pequeñas partículas. La composición puede obtenerse en forma de planchas de cualquier espesor deseado, bien por extrusión o preparando planchas delgadas por calandrado y luego yuxtaponiendo y pegando bastantes planchas delgadas para obtener planchas del espesor deseado,

20. mediante una prensa y a temperatura elevada. Las formas moldeadas, pueden obtenerse de planchas planas calentando éstas y estirándolas o comprimiéndolas contra los modelos.

25. Las composiciones de este invento tienen buena resistencia química y térmica, poseen elevadas propiedades eléctricas y soportan las condiciones atmosféricas a la intemperie. Pueden utilizarse en una gran variedad de aplicaciones en las que se precisen estas propiedades además de su tenacidad, dureza y buena resistencia al

30. choque. Como ejemplos de algunas aplicaciones, pueden

241584



citarse tubos, accesorios para los mismos, elementos para refrigeradores, tableros sometidos a choques para coches, cascos de protección, ruedas, engranajes, poleas y peines.

5. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales.

EJEMPLO 1.

10. Se preparó un copolímero elastómero de butadieno y metacrilonitrilo, calentando los componentes siguientes en un autoclave provisto de agitación:

15.	Agua	180	partes
	Butadieno 1,3	67	"
	Metacrilonitrilo	33	"
	Estearato sódico	2	"
	Mercaptan laurílico terciario	0,37	"
	Tensulfato potásico	0,33	"

20. El butadieno 1,3 se añadió después de cerrar el autoclave y de retirar el oxígeno por evacuación y purga con nitrógeno. El contenido se mantuvo a 40°C. hasta que se hubo convertido en polímero el 70% de la mezcla monomérica. Los monómeros residuales se retiraron y se añadió como anti-oxidante el 1% de fenil  $\beta$ -naftilamina, y la dispersión se coaguló con sulfato de aluminio acuoso. El coágulo se lavó, se filtró y se secó, y era
25. completamente soluble en tolueno a la temperatura ambiente, y tenía una viscosidad Mooney, a 100°C., de 80.

30. Se preparó un copolímero resinoso de estireno y acrilonitrilo, calentando los componentes siguientes



241584

en un autoclave con agitación.

	Agua	180	partes
	Estireno	70	"
	Acrilonitrilo	30	"
5.	Lauril-sulfato sódico	4	"
	Persulfato potásico	0,3	"
	Mercaptan laurílico terciario	0,3	"

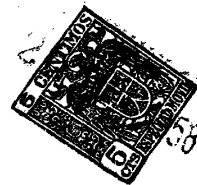
a 50°C. durante 12 horas, al cabo de cuyo tiempo el 90% de la mezcla monomérica se había convertido en polímero.

10. Se retiró el monómero en exceso, y la dispersión de copolímero resinoso se coaguló mediante cloruro sódico acuoso y caliente, y a continuación se lavó, se filtró y se secó.

15. 75 partes del copolímero resinoso estireno/acrilonitrilo, se trabajaron en los rodillos mezcladores y se les añadieron 25 partes del copolímero elastómero butadieno-metacrilonitrilo, y 1 parte de fenil  $\beta$ -naftilamina, como antioxidante. La molidura continuó hasta que la mezcla fué completa, y luego se retiró el producto  
20. que se moldeó para obtener un producto termoplástico de buenas propiedades, con respecto al choque, y térmicas.

EJEMPLO 2.

25. Una dispersión que contenía 75 partes del copolímero resinoso preparado como se describe en el ejemplo 1, se mezcló con una dispersión que contenía 25 partes de copolímero butadieno/acrilonitrilo preparada como se describe en el ejemplo anterior. Las dispersiones mezcladas se coagularon con solución acuosa de sal,  
30. y el producto se hizo pasar por rodillos calientes, con la adición de 1% de fenil  $\beta$ -naftilamina, como anti-



241584

oxidante. El producto resultante se moldeó para obtener un material termoplástico de buenas propiedades térmicas y con respecto al choque.

EJEMPLO 3.

5. Se preparó un copolímero resinoso de estireno y metacrilonitrilo, calentando los ingredientes siguientes en un autoclave, con agitación:

	Agua	180	partes
	Estireno	65	"
10.	Metacrilonitrilo	35	"
	Lauril-sulfato sódico	4	"
	Persulfato potásico	0,4	"
	Mercaptan laurílico terciario	0,15	"

15. a 40°C. durante 12 horas, hasta que el 88% de los materiales monómeros se hubieron convertido en polímero. Los monómeros residuales se eliminaron luego por destilación.

20. Se preparó un copolímero de butadieno y metacrilonitrilo, mezclando los componentes siguientes en un autoclave, con agitación:

	Agua	180	partes
	Butadieno 1,3	67	"
	Metacrilonitrilo	33	"
	Divinil-benceno	0,25	"
25.	Estearato sódico	2	"
	Mercaptan laurílico terciario	0,37	"
	Persulfato potásico	0,33	"

30. La mezcla se calentó en atmósfera de nitrógeno a 40°C., hasta que el 85% de los monómeros se hubieron convertido



241584

en copolímero, después de lo cual se eliminaron los monómeros residuales. El producto elastómero se comprobó que tenía una proporción de gel del 85% y una viscosidad Mooney de 150 a 100°C.

5. A una dispersión que contenía 70 partes del copolímero resinoso, se añadió una dispersión que contenía 30 partes del caucho y la mezcla se coaguló con solución caliente de cloruro sódico. El producto se trabajó en rodillos calientes y se moldeó para proporcionar un material termoplástico de elevada resistencia al choque, y de buenas propiedades térmicas.
- 10.

EJEMPLO 4.

- En el molino de caucho se fundieron 75 partes de una resina comercial estireno/acrilonitrilo "KRALASTIC" H, y se añadieron 25 partes del caucho preparado como se describe en el ejemplo 3, después de la coagulación, lavado, filtración y secado, durante la molturación, junto con 1 parte de fenil  $\beta$ -naftilamina, como antioxidante. El producto mezclado se moldeó para obtener un material de elevada resistencia al choque y de buenas propiedades térmicas.
- 15.
- 20.

- El "KRALASTIC" H está constituido por estireno y acrilonitrilo en la proporción de 75 a 25, y tiene una viscosidad intrínseca de 1,2 dl./g. en dimetil formamida.
- 25.

EJEMPLO 5.

- Se preparó como en el ejemplo 1 un copolímero elastómero de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo, usando los mismos componentes, pero empleando 0,8 parte de mercaptan laurílico terciario, en lugar de 0,37 parte.
- 30.



241584

5. La reacción de polimerización se realizó a 35°C. hasta una conversión del 95% de monómero en copolímero. El contenido de gel del copolímero era el 89% determinado por extracción durante 24 horas en metil-etil-ketona a 20°C.; el índice de dilatación, determinado en metil-etil-ketona era de 12, y la viscosidad Mooney a 100°C. era de 80.

10. Se preparó un copolímero de estireno y acrilonitrilo exactamente igual que en el ejemplo 1 y se comprobó que tenía una viscosidad intrínseca 1,2 medida en dimetil formamida.

15. Los latex de los dos copolímeros se mezclaron en una relación tal que diera 3 partes del copolímero de estireno/acrilonitrilo y 1 parte de copolímero de butadieno/metacrilonitrilo en la mezcla. Después de secarlo por pulverización o rociado, el producto se molió para formar una plancha lisa a 150°C. La temperatura de distorsión o deformación de la composición, era 85°C.; la resistencia al choque ranurado Kounsfield era de 0,19 pies/libra; la viscosidad a 230°C. y con una relación de esfuerzo cortante de 250 cm<sup>-1</sup> era de 3 x 10<sup>4</sup> dinas/cm<sup>2</sup>. El ritmo de asperización era de 10 segundos<sup>-1</sup>. Los métodos de medición de estas propiedades, se describen a continuación.

25. Parte de la composición se moldeó por inyección en una máquina de moldeo PEO para este medio, por el método descrito por Griffiths en Modern Plastics, 1957, Vol. 34 pág. 111, utilizando en el cilindro una temperatura de 240°C., y una temperatura de la matriz de 230°C., para obtener hélices de una longitud media

30.



241584

de 226,6 mm.

- La temperatura de distorsión térmica, se determinó por el método descrito en la norma D.648-45T de la SOCIEDAD AMERICANA DE ENSAYOS DE MATERIALES. La resistencia al choque se determinó por el ensayo
5. Hounsfield, empleando muestras de 3,18 x 6,35 x 50,8 mm. cortadas en V de 3.18 mm de profundidad en el centro de uno de los lados mayores. La muestra se sostenía en cada uno de sus extremos con su eje mayor perpendicular
10. a la trayectoria de un pequeño péndulo en una posición tal que éste en el punto inferior de su recorrido, chocaba con la muestra en la cara opuesta a la ranura, en un punto directamente opuesto a la misma. En este ensayo, los extremos de la muestra no estaban sujetos
15. sino que se apoyaban en dos superficies horizontales con la cara ranurada de la muestra contra topes verticales rígidos que impedían el movimiento de dicha muestra en la dirección de movimiento del péndulo. La energía del péndulo que se conservaba después de romper la
20. muestra, se medía en pies/libra y se restaba de la energía en el choque, para dar una medida de la resistencia de la muestra en la ranura. El resultado dado es la media de 10 muestras.

- Las características de circulación de la mezcla
25. caucho-resina, se investigaron utilizando un expulsor de pistón invertido, en el que la presión, y por tanto la fuerza de corte, que se desarrollaba durante la extrusión a través de una matriz dada, podían medirse para distintas condiciones de corte. La presión durante
30. la extrusión, se toma como la fuerza por unidad de



241584

- superficie que actúa sobre el pistón, que se midió por flexión de una barra voladiza cargada, enlazada con el extremo del pistón. Los grados de esfuerzo cortante, pueden variarse mediante un motor de velocidad variable que controla el movimiento del cilindro de expulsión
5. alrededor del pistón estacionario; pueden investigarse grados de esfuerzos cortantes hasta 800 segundos<sup>-1</sup>. En los experimentos realizados, se utilizó una matriz de 1 mm. de diámetro y 6,35 mm. de longitud, de conducto perpendicular a la entrada; el expulsor cilíndrico era
10. de 1 cm. de diámetro y 15 cm. de longitud.

Se dibujó una curva de circulación, en forma de logaritmo del grado de cortadura en segundos<sup>-1</sup> con respecto al logaritmo del esfuerzo cortante en dinas/cm<sup>2</sup>.

15. Estas cantidades se derivan de la teoría de Poiseuille sobre la circulación que da la expresión:

$$\eta = \frac{Pr/21}{4Q/\pi r} = \frac{\text{tensión cortante}}{\text{grado de cortadura}}$$

20. en la que P es la presión diferencial aplicada a través de la matriz

r es el radio de la matriz

l es la longitud de la matriz

Q el grado de circulación en cm<sup>3</sup>/segundo

25.  $\eta$  la viscosidad aparente

Este material presentaba características de circulación acusadamente no-Newtonianas, con  $\eta$  dependiente en alto grado del grado de cortadura  $\eta$  se determinó por tanto del logaritmo de tensión cortante, con

30.



# 241584

respecto a la curva logarítmica del grado de cortadura para un grado de cortadura arbitrariamente escogido de 250 segundos <sup>-1</sup>.

- Al aumentar la proporción de salida en la extrusión, empeoraba la calidad del material expulsado.
5. El grado de asperización se estableció observando el grado de cortadura para el cual el material expulsado acusaba una superficie final mate, o un perfil ondulado; por debajo del grado de asperización, el material expulsado tiene una superficie suave o lisa y brillante.
- 10.

Los resultados que en los ejemplos siguientes se dan para estas propiedades, se midieron del mismo modo.

### EJEMPLO 6.

15. Se preparó un copolímero elastómero, manteniendo los componentes siguientes en un autoclave a 40°C. después de retirar el oxígeno por evacuación y purga con nitrógeno, hasta que la polimerización fué prácticamente completa.

20.	Agua	180	partes
	Butadieno 1,3	67	"
	Metacrilonitrilo	33	"
	Divinil-benceno	1	"
	Sal sódica de ácido graso	2	"
25.	Mercaptan laurílico terciario	0,8	"
	Persulfato potásico	0,33	"

El copolímero tenía una proporción de gel del 90%, un índice de dilatación de 9 y una viscosidad Mooney de 75 a 100°C. El latex de polímero se mezcló con un latex obtenido polimerizando 70 partes de estireno con 30



241584

partes de acrilonitrilo, para dar un copolímero de una viscosidad intrínseca en dimetil formamida, de 1,1, en las proporciones adecuadas para dar 3 partes del copolímero estireno/acrilonitrilo por 1 parte de caucho. La mezcla de latex se coaguló y el coágulo se filtró, lavó y secó. El producto formó una plancha lisa en el molino, a 140°C. y tenía las propiedades siguientes.

- |     |   |   |
|-----|---|---|
|     | Temperatura de distorsión por calor                                   | 82°C.                                     |
|     | Resistencia al choque   | 0,26 pie/libra                            |
| 10. | Viscosidad a 230°C. a un grado de cortadura de 250 cm <sup>-1</sup> . | 7 x 10 <sup>4</sup> dinas/cm <sup>2</sup> |
|     | Velocidad de asperización alrededor de                                | 10 segundos                               |

EJEMPLO 7.

Se preparó un copolímero elastómero de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo, exactamente como en el ejemplo 6, excepto que la reacción se llevó a término prácticamente a 60°C. dando un copolímero con una proporción de 92% de gel y una viscosidad Mooney de 118 a 100°C. El latex se coaguló y el coágulo se filtró, se lavó y se secó.

Una parte del copolímero elastómero seco, se mezcló con 3 partes de "Kralac" H, copolímero de estireno y acrilonitrilo que contiene grupos estireno y acrilonitrilo en la relación de 75 a 25. Los ingredientes se mezclaron en un molino de dos rodillos a 140°C., para dar un producto suave y fácilmente trabajado, de las propiedades siguientes.



941584

- 5. 

Temperatura de distorsión por calor	85°C.
Resistencia al choque	0,12 pies/libra
Viscosidad a 230°C., a razón de 250 cm <sup>-1</sup>	9 x 10 <sup>3</sup> dinas/cm <sup>2</sup>
Velocidad de asperización	superior a 800 seg. <sup>-1</sup>

EJEMPLO 8.

10. Se preparó un copolímero elastómero como en el ejemplo 6, pero usando 1,6 partes de mercaptan laurílico terciario. El copolímero tenía una proporción de gel de 89% y una viscosidad Mooney de 85.

Una parte del copolímero seco se mezcló con 3 partes de "Kralac" H en un molino de dos rodillos, para dar un producto, fácilmente manejable y suave, a 140°C. El producto tenía las propiedades siguientes

- 15. 

Temperatura de distorsión por calor	84°C
Resistencia al choque	0,25 pies/libra
Viscosidad a 230°C. a razón de 250 cm <sup>-1</sup>	8 x 10 <sup>13</sup> dinas/cm <sup>2</sup>
Velocidad de asperización	superior a 800 seg. <sup>-1</sup>

20. EJEMPLO 9.

25. Se preparó un copolímero elastómero manteniendo los ingredientes siguientes en un autoclave cerrado y a 55°C., después de eliminar el oxígeno por evacuación y purga con nitrógeno, hasta que la mezcla monomérica se convirtió prácticamente por completo en copolímero.



241584 partes

	Agua		
	Butadieno 1,3	67	"
	Metacrilonitrilo	33	"
	Mercaptan laurilico terciario	1,6	"
5.	Sal sódica de ácido grasoso	2,0	"
	Tersulfato potásico	0,3	"

El copolímero tenía una proporción de gel del 90% y una viscosidad Mooney de 100, a 100°C.

10. Una parte del copolímero seco, se mezcló con 3 partes de "Kralac" II, en un molino de dos rodillos, a 140°C. para dar un producto suave y fácilmente manejable. La mezcla se combinó luego con 0,5% de su peso de negro de humo y 0,3% de su peso de estearato cálcico.

15. Esta mezcla final tenía las propiedades siguientes:

	Temperatura de distorsión por calor	82°C.
	Resistencia al choque	0,21 pies/libra
	Viscosidad a 230°C. a razón de 250 cm <sup>-1</sup>	1,4 x 10 <sup>4</sup> dinas/cm <sup>2</sup>
20.	Velocidad de asperización	alrededor de 600 seg. <sup>-1</sup>

25. El material se moldeó por inyección aplicando al método indicado en el ejemplo 5 dando una hélice de 279,4 mm. con temperaturas del cilindro y de la matriz de 240°C. y 25°C. respectivamente, y una hélice de 330,2 mm. con temperaturas de barril y matriz de 250°C y 270°C. respectivamente.

EJEMPLO 10.

30. Se preparó, como en el ejemplo 1, un copolímero de estireno y acrilonitrilo, pero empleando 0,34 parte de mercaptan laurilico terciario. El copolímero tenía



241584

una viscosidad intrínseca de 0,9 en dimetil formamida.

5. El latex de copolímero se mezcló con un latex de copolímero de butadieno 1,3/metacrilonitrilo, preparado exactamente como en el ejemplo 9, para dar una mezcla de latex que contenía los copolímeros de estireno/acrilonitrilo y butadieno 1,3/metacrilonitrilo en las proporciones de 3 a 1 en peso.

10. El latex mezclado se secó por pulverización o rociado y luego se combinó con 0,5% de su peso de negro de humo y 0,3% de su peso de estearato cálcico. El producto podía trabajarse facilmente a 150°C. y tenía las propiedades siguientes.

	Temperatura de distorsión por calor	85°C.
	Resistencia al choque	0,15 pies/libra
15.	Viscosidad a 230°C. a un grado de cortadura de 250 cm <sup>-1</sup>	8 x 10 <sup>3</sup> dinas/cm <sup>2</sup>
	Velocidad de asperización	superior a 800 seg. <sup>-1</sup>

EJEMPLO 11.

20. Se preparó un copolímero elastómero manteniendo los componentes siguientes a 60°C. en un autoclave cerrado, después de eliminar el oxígeno por evacuación y purga con nitrógeno, hasta que la polimerización fué prácticamente completa:

	Agua	180	partes
25.	Butadieno 1,3	67	"
	Metacrilonitrilo	33	"
	Divinil-benceno	0,4	"
	Mercaptan laurílico terciario	0,4	"
	Oleato sódico	2,0	"
30..	Persulfato potásico	0,3	"



# 241584

El copolímero tenía una proporción de gel de 93% y una viscosidad Mooney de 140 a 100°C.

El copolímero se mezcló con "Kralac" H en un molino de rodillos, a 150°C.; las proporciones del copolímero elastómero a "Kralac" H, eran de 1 a 3 en peso.

5.

La mezcla tenía las propiedades siguientes:

	Temperatura de distorsión por calor	84°C.
	Resistencia al choque	0,24 pies/libras
10.	Viscosidad a 230°C. y grado de cortadura de 250 cm <sup>-1</sup>	9 x 10 <sup>3</sup> dinas/cm <sup>2</sup>
	Velocidad de asperización	superior a 800 seg. <sup>-1</sup>

### EJEMPLO 12.

Se preparó un copolímero elastómero, como en los ejemplos anteriores, con los ingredientes siguientes:

15.

	Agua	180 partes
	Butadieno 1,3	67 "
	Metacrilonitrilo	33 "
	Mercaptan laurílico terciario	0,34 "
20.	Sal sódica de ácido graso	1,5 "
	Persulfato potásico	0,3 "

La mezcla se conservó a 35°C. hasta que el 70% de la mezcla monomérica se hubo convertido en copolímero.

25.

El material monomérico en exceso, se retiró y el latex se coaguló filtrándose el coágulo que a continuación se lavó y se secó. El copolímero tenía una proporción mala de gel y una viscosidad Mooney de 75, a 100°C.

30.

Luego se molió en rodillos abiertos, durante 90 minutos a 150°C., después de lo cual tenía una proporción de



241584

gel de 70% y una viscosidad Mooney de 65.

5. El copolímero gelificado se mezcló, en un molino y a 150°C., con un copolímero preparado con 70 partes de estireno y 30 partes de acrilonitrilo y que tenía una viscosidad intrínseca de 1,5, en la proporción de 3 partes de copolímero estireno/acrilonitrilo por 1 parte de caucho. La mezcla tenía las proporciones siguientes:

10	Temperatura de distorsión por calor	82°C.
	Resistencia al choque	0,12 pies/libra
	Viscosidad a 230°C. a un grado de cortadura de 250 cm <sup>-1</sup>	4 x 10 <sup>4</sup> dinas/cm <sup>2</sup>
	Velocidad de asperización	inferior a 10 seg. <sup>-1</sup>

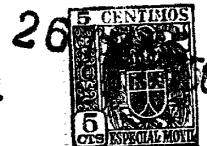
EJEMPLO 13.

15. Se preparó un copolímero de 65 partes de estireno y 35 partes de metacrilonitrilo, con una velocidad intrínseca de 1, 2 en dimetil formamida. Este copolímero se mezcló en forma de latex con un copolímero de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo preparado como en el ejemplo 5, en proporciones tales que hubiera 20. 3 partes del copolímero estireno/metacrilonitrilo, para 1 parte del copolímero butadieno 1,3/metacrilonitrilo.

25. La mezcla seca formó una plancha lisa en un molino de rodillos abiertos, a 150°C. y tenía las propiedades siguientes:

	Temperatura de distorsión por calor	79°C.
	Resistencia al choque	0,11 pies/libra

241584



EJEMPLO 14.

Se preparó una mezcla exactamente como en el ejemplo 13, pero utilizando un copolímero de 85 partes de estireno y 15 partes de fumaronitrilo, en lugar del copolímero estireno/metacrilonitrilo. La mezcla tenía una temperatura de distorsión por calor, de 87°C. y una resistencia al choque de 0,03 pies/libra.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 8 de mayo de 1957, nº 14.625 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de composiciones termoplásticas de moldeo"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de composiciones termoplásticas de moldeo, caracterizado porque éstas comprenden mezclas de un copolímero duro y no elastómero, y de un copolímero elastómero; la mezcla de copolímeros contiene de 25 a 90% en peso de copolímero no elastómero; éste se obtiene polimerizando una mezcla que contiene como ingredientes esenciales estireno y por lo menos un compuesto elegido entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo,



241584

5. y fumaronitrilo; el estireno forma del 50 al 35% en peso de la mezcla, y correspondientemente de 15 a 50% de los demás compuesto o compuestos; y el copolímero elastómero citado es un copolímero de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo formado, si se desea, en presencia de una pequeña cantidad de un agente de interconexión, copolimerizable.

10. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque las composiciones contienen no menos del 50% del mencionado copolímero de estireno y acrilonitrilo, calculado con respecto a los pesos combinados del copolímero citado de estireno y acrilonitrilo, y del copolímero mencionado de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo.

15. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el copolímero de estireno y acrilonitrilo tiene una viscosidad intrínseca de 0,8 a 2,0 decilitros por gramo en solución en dimetil formamida a 25°C.

20. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero elastómero de butadieno y metacrilonitrilo se obtiene polimerizando una mezcla de butadieno 1,3 y metacrilonitrilo, que contenga de 25. 15 a 40 partes en peso de metacrilonitrilo por 100 partes en peso de la mezcla citada,

30. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mencionado copolímero elastómero está por lo menos parcialmente interconectado.



241584

5. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero elastómero contiene, por lo menos, 70% en peso de material insoluble en metil-etil-ketona, después de la extracción durante 24 horas a 20°C.
10. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque dicho material insoluble tiene un índice de dilatación tal como anteriormente se ha definido, inferior a 20.
15. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> o 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero elastómero tiene, a 100°C., una viscosidad Mooney de 40 a 150.
20. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup> u 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero elastómero se prepara polimerizando una mezcla de butadieno 1,3, metacrilonitrilo y divinilbenceno, que contenga de 0,1 a 5,0% en peso de divinilbenceno.
25. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup> u 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero elastómero se prepara polimerizando una mezcla de butadieno 1,3, metacrilonitrilo y dimetacrilato de glicol, que contenga de 0,1 a 5,0% de éste último.
30. 11<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup> u 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero elastómero se ha masticado, o triturado, durante 30 a 90 minutos, de 145 a 175°C.
- 12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri-



zado porque los copolímeros no-elastómeros y elastómero se preparan, cada uno de ellos, polimerizando las mezclas de los monómeros en emulsiones acuosas estables.

5. 13º.- Procedimiento de obtención de composiciones termoplásticas de moldeo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ABR. 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

P. P.