

AÑO

Expediente núm.



241602

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

241602

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,
Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

"Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos polímeros".

Nº 7367

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

241602

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P. 12904/13012.

241602



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos polímeros".

=====

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

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos
en la obtención de materiales termoplásticos polímeros.

Un objeto de este invento es proporcionar un
procedimiento para la producción de materiales termoplás-
5. ticos de moldeo, duros, tenaces, muy resistentes al choque

28 ABR.



241602

y dotados de propiedades buenas para soportar los agentes atmosféricos.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento que comprende el polimerizar de 1 a 9 partes
5. en peso de metacrilato de metilo, o de 1 a 9 partes ponderales de una mezcla de metacrilato de metilo con hasta su propio peso de un compuesto monoetilenicamente insaturado y copolimerizable con aquél, o una mezcla de dichos
10. compuestos, en presencia de una dispersión acuosa estable que contenga una parte en peso de un copolímero elastómero obtenido polimerizando una mezcla de butadieno con hasta su propio peso de metacrilato de metilo. Este invento comprende también en su alcance, los materiales termoplásticos obtenidos por el procedimiento del mismo, y los
15. artículos moldeados constituidos por el material termoplástico a que este invento se refiere. Los materiales termoplásticos de moldeo que constituyen el objeto de este invento, además de ser tenaces y de poseer buenas propiedades para resistir los agentes atmosféricos, tienen
20. la propiedad de ser translúcidos, lo cual los hace mucho más útiles.

- Como ejemplos de compuestos específicos monoetilenicamente insaturados y copolimerizables, susceptibles de usarse ventajosamente en mezcla con metacrilato de
25. metilo, comprenden el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de propilo y el metacrilato de butilo. Se comprenderá que la cantidad de compuesto monoetilenicamente insaturado que puede usarse, variará
30. de acuerdo con la naturaleza del compuesto. Así, el



- efecto de un compuesto determinado puede ser el aumentar la resistencia al choque pero disminuyendo al mismo tiempo la temperatura de distorsión o deformación por calor, y por tanto es necesario determinar la cantidad dentro
5. de los límites antes indicados susceptible de usarse para obtener la mejor combinación de propiedades para el propósito a que se destina el material polímero final. El acrilonitrilo, o el metacrilonitrilo o una mezcla de los dos puede usarse en cualesquiera cantidades, hasta
10. proporciones iguales, en peso, a la cantidad de metacrilato de metilo, para aumentar la resistencia del material polímero final al choque. La introducción de cualquiera de estos compuestos o de ambos, puede hacer que se
15. reduzca la temperatura de distorsión o deformación por calor, pero aun en el caso de hallarse presente en las proporciones máximas permitidas, se obtienen productos útiles aunque en general, las cantidades que exceden del 15% en peso del peso combinado de metacrilato de metilo y cualquiera de estos compuestos o de ambos, es lo que
20. se prefiere. Con el acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilatos de etilo, propilo y butilo, el efecto sobre la temperatura de distorsión por calor del material polímero final es mucho mayor, y se prefiere que las proporciones de estos materiales o cantidades de mezclas de los mismos, no excedan con preferencia de 10% en peso
25. del peso del metacrilato de metilo.

La dureza del producto final, puede aumentarse reduciendo la proporción de componente elastómero primitivamente presente en la mezcla de reacción. Las propiedades físicas pueden variarse también, variando la

30.



241602

- proporción de butadieno 1,3 en el copolímero elastómero, y la concentración de metacrilato de metilo polimerizado en presenciadel mismo. Se prefiere emplear un copolímero elastómero obtenido polimerizando una mezcla de butadieno
5. 1,3 y metacrilato de metilo, que contenga por lo menos el 10% en peso de metacrilato de metilo, y en especial se prefiere emplear copolímeros elastómeros obtenidos polimerizando mezclas que contengan de 70 a 80% en peso de butadieno 1,3, y correspondientemente, de 30 a 20% en
10. peso de metacrilato de metilo. Para la combinación más útil de buena resistencia al choque, elevada a temperatura de deformación por calor, y buenas propiedades de resistencia a los agentes atmosféricos, se prefiere polimerizar de 2,5 a 5 partes de metacrilato de metilo, o de 2,5
15. partes de una mezcla que contenga de 85 a 97% en peso de metacrilato de metilo y, correspondientemente, de 15 a 3% de acrilonitrilo o metacrilonitrilo, en presencia de una parte del copolímero elastómero de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo.
20. La producción de polímeros y copolímeros por polimerización en distorsión 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
25. fase monomérica discontinua dispersada en la fase acuosa.
- El procedimiento de este invento se aplica más convenientemente preparando primero el material polímero elastómero, polimerizando el material monómero para formar el copolímero elastómero en dispersión acuosa,
30. y luego, después de retirar todo material residual



241602

- monómero que pueda hallarse presente, añadir el metacrilato de metilo en la mezcla de metacrilato de metilo con hasta su propio peso de compuesto monoetilénicamente insaturado, y continuando el proceso de polimerización, prácticamente hasta completarlo. Aplicando practicamente hasta la terminación la polimerización de la mezcla monomérica con objeto de formar el copolímero elastómero, no se precisa ulterior tratamiento de la dispersión de copolímero elastómero, y se prefiere por tanto aplicar el
5. procedimiento de este invento polimerizando primero los componentes monómeros para formar el copolímero elastómero, practicamente hasta la terminación, y polimerizando el metacrilato de metilo, o su mezcla con un compuesto etilénicamente insaturado, en presencia del copolímero elastómero así formado. Existen razones adicionales para preferir el aplicar prácticamente hasta la terminación la polimerización de los compuestos para formar el copolímero elastómero, y dichas razones se describen a continuación.
10. En el procedimiento de este invento puede usarse cualquiera de los agentes de emulsionamiento normalmente empleados en los procesos de polimerización en emulsión, para preparar el copolímero elastómero, y polimerizar el material monómero adicional en presencia del caucho. Los ejemplos comprenden las sales de metal
15. alcalino de hidrocarburos de cadena lineal sulfonados o sulfatados y grasas y aceites animales y vegetales, las sales solubles en agua de esteres sulfúrico de alcoholes grasos, o sea, alcoholes correspondientes a
20. ácidos grasos de grasas y aceites animales y vegetales,
- 25.
- 30.



241602

- y jabones. Los ejemplos específicos, comprenden los lauril, oleil, y cetil sulfatos de sodio, la sal sódica del aceite de ricino sulfonado, la sal sódica del oleato de metilo, oleato sódico, palmitato sódico, estearato sódico, sulfonados o sulfatados, y los jabones de ácido resínico
5. hidrogenados y deshidrogenados.

- Los procesos de polimerización para formar el copolímero elastómero y polimerizar el metacrilato de metilo y otros materiales monómeros en presencia del
10. copolímero elastómero, se aplican con preferencia en presencia de un catalizador de polimerización, por ejemplo un catalizador soluble en agua, productor de oxígeno, o un peróxido ó hidróperóxido orgánico, o un sistema de activación de la reducción, conocido en general con
15. la denominación 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 de catalizadores solubles en agua y productores de oxígeno, pueden indicarse el peróxido
20. de hidrógeno y los persulfatos de metal alcalino, tal como el persulfato potásico; los ejemplos de peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, comprenden el peróxido de benzoilo, el peróxido de laurilo, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de t-butilo y el hidroperóxido
25. de p-mentano. Un ejemplo de un catalizador Redox, es el hidroperóxido de cumeno o peróxido de benzoilo, junto con una sal de metal pesado, y si se desea, sorbosa o fructosa. El metacrilato de metilo y otro material monómero, pueden también polimerizarse en presencia de
30. un compuesto orgánico azoico en el que las valencias

241602



del grupo azo están unidas a distintos átomos de carbono no aromáticos y con preferencia terciarios, por ejemplo

- ' azodisobutironitrilo. La cantidad de catalizador a emplear depende del catalizador especial que se utilice, de la fórmula de polimerización y, en cierto grado, también de la proporción de agitación usada al mezclar la emulsión durante la reacción. Por ejemplo, con persulfato potásico alrededor de 0,2 a 0,4% es la cantidad normalmente precisa, con respecto al peso total de la mezcla monómerica.
- 5.
- 10.

- La temperatura a que se aplica la reacción de polimerización, depende del tipo de catalizador que se emplea. En el procedimiento por partidas, usando catalizadores solubles en agua y productores de oxígeno, la reacción se lleva a cabo con preferencia, 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 controlar. Cuando el metacrilato de metilo, y otro material monómero, si se halla presente, se polimeriza en presencia del copolímero elastómero, por un procedimiento continuo, como a continuación se describe, pueden usarse temperaturas más elevadas y se prefiere aplicar dichos procedimientos de 70°C. a 80°C.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los procedimientos de polimerización se aplican también preferentemente en presencia de un modificador de polimerización, para ayudar a controlar las propiedades del material polímero. El empleo de modificadores en los procesos de polimerización en dispersión acuosa, es
- 30.



241602

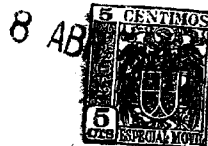
- bien conocido en la industria, y dichos modificadores, son, en su mayor parte, compuestos que contienen azufre, y son ejemplos de los mismos los mercaptanes alifáticos, los polisulfuros orgánicos, por ejemplo disulfuro de di(butilo secundario), disulfuro de di(2-metilbutilo) y disulfuros dialkil-xantógenos; los polisulfuros nitro-diarílicos, por ejemplo el disulfuro di-orto-dinitrofenilo, y los mercaptanes alquílicos primarios, secundarios y terciarios, por ejemplo el mercaptan dodecílico. De los mercaptanes alifáticos, se prefiere emplear los mercaptanes primarios, secundarios o terciarios alifáticos que contengan no menos de 6 y no más de 18 átomos de carbono por molécula, dado que éstos proporcionan los mejores resultados. Pueden usarse también mezclas de estos modificadores. La cantidad de modificador de mercaptan que se usa, es normalmente de 0,05% a 1% en peso de los monómeros.
- 5.
- 10.
- 15.

- Un método preferido de aplicación del procedimiento de este invento, es el alimentar continuamente una dispersión estable del copolímero elastómero de butadieno y metacrilato de metilo, junto con los componentes monómeros polimerizables y dispersados y otros ingredientes, en una zona de reacción en la que se verifica la polimerización, retirando continuamente de dicha zona el material polimerizado. La zona de reacción puede estar constituida por un tubo a lo largo del cual se hacen pasar los reactivos mantenidos a la temperatura deseada de reacción, pero se prefiere aplicar el procedimiento haciendo pasar continuamente la dispersión previamente preparada al interior de una zona de reacción en la que
- 20.
- 25.
- 30.



241602

- el calor continuamente desprendido por el material en polimerización, se absorbe por la mezcla de reacción al añadirse, de tal modo que la temperatura de la dispersión en la zona no asciende por encima de la temperatura de reacción precisa, y el material completamente polimerizado se retira continuamente de una parte de la zona de reacción alejada del punto de entrada del material de alimentación. Con objeto de aplicar el procedimiento de este modo, es corrientemente necesario emplear una zona
5. de reacción suficientemente grande para contener el material en reacción hasta que este práctica y completamente polimerizado. Un recipiente adecuado para emplearse, es un autoclave, y, si se desea, puede usarse una serie de autoclaves montados en cascada. Sin embargo se ha
10. comprobado que disponiendo el ritmo de alimentación o introducción, de tal modo que el tiempo medio de permanencia de los reactivos en el autoclave es varias veces superior al tiempo necesario para completar la polimerización, el procedimiento puede aplicarse en un solo
20. recipiente, con el producto de salida conteniendo solo una pequeñísima proporción de material monómero libre. Aplicando el procedimiento continuamente y de este modo pueden usarse reacciones mucho más rápidas que las posibles con los procedimientos por partidas, ya que el calor de reacción se absorbe automáticamente mientras ésta
25. se realiza. Para conseguir que el producto final esté completamente polimerizado, se prefiere que el tiempo medio de permanencia del material en reacción en la zona donde ésta se realiza, sea de 5 a 10 veces el tiempo
30. necesario para que la reacción se termine prácticamente



241602

por completo en ausencia de nuevos reactivos continuamente añadidos. Las condiciones precisas para cada recipiente dado, pueden determinarse fácilmente por ensayo.

- Una ventaja de aplicar el procedimiento de modo
5. continuo en un solo recipiente, es que el calor exotérmico de reacción puede usarse para calentar el material entrante, y el procedimiento puede continuarse sin necesidad de enfriar, para mantener los reactivos a la temperatura deseada. La temperatura a que se eleva el producto
 10. entrante por el calor exotérmico de la reacción, puede controlarse por ejemplo, variando la concentración de agua en la dispersión introducida, o variando la temperatura de la dispersión que se introduce. Se prefiere disponer las condiciones de reacción de tal modo que el
 15. calor desprendido por la reacción de polimerización no sea del todo suficiente para elevar la dispersión entrante a la temperatura de reacción y mantener la dispersión en el recipiente de reacción a la temperatura deseada, mediante calor adicional de un foco separado por ejemplo
 20. por una envoltura externa de caldeo, o por serpentines internos de calefacción. Se prefiere además que la cantidad de calor proporcionada por el foco separado, sea reducida con respecto al calor desprendido por la reacción de polimerización. Empleando un foco separado
 25. de calor, de este modo, la temperatura del material de reacción se controla fácilmente.

- Las propiedades del material polímero a que este invento se refiere, pueden mejorarse más aún empleando un copolímero elastómero parcialmente interconectado, de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo.
- 30.

28 ABR.



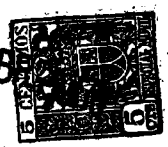
241602

- En especial, se prefiere usar un copolímero que contenga por lo menos 30% en peso de material insoluble en metil-etil-ketona, después de la extracción durante 24 horas a 20°C. Este copolímero elastómero gelificado, puede
5. prepararse polimerizando los componentes monómeros para formar el copolímero elastómero, hasta que ^{por} lo menos el 90% en peso del material monómero se ha convertido en copolímero. Como variante, y éste constituye el método preferido, el butadieno 1,3 y el metacrilato de metilo
10. pueden polimerizarse en presencia de un material monómero polimerizable y bifuncional, y aplicar la reacción de polimerización, practicamente hasta la terminación. Se prefiere emplear de 0,1 a 5% en peso de monómero bifuncional, con respecto al peso combinado de butadieno 1,3
15. y metacrilato de metilo, y se prefiere también utilizar como monómero bifuncional el divinil-benceno o el dimetacrilato de glicol.

- Los productos del procedimiento de este invento pueden prepararse en forma de planchas y moldearse,
20. por ejemplo, por compresión o estirado en artículos dotados de buena resistencia al choque, cuando así se precise, por ejemplo cascos protectores. Pueden moldearse por inyección o extrusión. Tienen buena resistencia química y pueden utilizarse en las instala-
25. ciones químicas.

- En los materiales de este invento pueden incorporarse, en cualquier etapa apropiada, distintos ingredientes por ejemplo pigmentos, cargas y estabilizadores.

30. Este invento se aclara a continuación, sin



241602

limitarse en modo alguno, haciendo referencia a los ejemplos adjuntos, en los que todas las partes son ponderales.

EJEMPLO 1.

5. En un autoclave, con agitación se introdujeron los productos siguientes:

	Agua	180 partes
	Metacrilato de metilo	25 "
	Lauril sulfato sódico	5 "
10.	Persulfato potásico	0,1 "
	Mercaptan laurílico terciario	0,34 "

El autoclave se cerró, se retiró el oxígeno por evacuación y purga con nitrógeno, y se pasaron al interior, por bombeo, 75 partes de butadieno 1,3. El contenido se

15. conservó a 50°C. durante 18 horas, al final de las cuales la reacción de polimerización era virtualmente completa, y se introdujeron en el autoclave, 270 partes de metacrilato de metilo, 30 partes de acrilonitrilo, 360 partes de agua, 1 parte de lauril-sulfato sódico, 0,8 parte de

20. persulfato potásico, y 1,8 partes de mercaptan laurílico terciario. Se cerró el autoclave y la mezcla se conservó a 45°C durante 16 horas, con agitación. Al final de este período, la reacción de polimerización era completa.

25. La dispersión resultante se coaguló con salmuera caliente, y el producto sólido se molió y convirtió en plancha para proporcionar un producto termoplástico translúcido, de buena resistencia al impacto y de elevadas propiedades térmicas.

EJEMPLO 2.

30. Se preparó, del modo siguiente, un copolímero



ABR. 1958

241602

elastómero de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo. En un autoclave se cargaron los cuerpos siguientes:

	Agua	180 partes
	Metacrilato de metilo	25 "
5.	Mercaptan laurílico terciario	0,74 "
	Estearato sódico comercial	5,2 "
	Sulfonato sódico metileno-dinaftaleno	0,10 "
	Persulfato potásico	0,3 "
	Divinil-benceno	2,1 "

10. Se cerró el autoclave, se eliminó el oxígeno por evacuación y purga con nitrógeno y se introdujeron por bombeo 75 partes de butadieno 1,3. El contenido se conservó a 50°C. durante 24 horas al final de las cuales la polimerización era virtualmente completa,
15. y se introdujeron en el autoclave los productos siguientes.

	Agua	780 partes
	Metacrilato de metilo	300 "
	Mercaptan laurílico terciario	6 "
	Azodisobutironitrilo	1,3 "
20.	Lauril sulfato sódico	10 "

- Esta dispersión que se agitó y conservó a 20°C., se introdujo en la parte superior de un recipiente de reacción de 10 litros de capacidad, a razón de 50 c.c./minuto. La temperatura de reacción ascendió a 75°C. y se
25. conservó por medio de un dispositivo de caldeo exterior. Por medio de un dispositivo de reboseado, la dispersión que había ya reaccionado se retiraba continuamente del fondo de la vasija de reacción. La cantidad de material monómero libre contenida en la dispersión ya reaccionada,
30. era despreciable.

28 AB



241602

Se añadió un antioxidante, 2- metil ciclohexil 4-6 dimetil fenol, a la dispersión, en la proporción de 1% en peso con respecto al peso del material polímero. La dispersión se coaguló a continuación añadiéndola a una solución de cloruro de calcio al 1% a 95°C., y el coágulo se filtró, se lavó y se secó.

5.

El producto seco se expulsó fácilmente para dar una varilla pulida muy lisa de buena resistencia al choque y un punto de ablandamiento 1/10 de Vicat, de 99°C.

10.

EJEMPLO 3.

Se preparó una dispersión de copolímero elastómero, como en el ejemplo 1, A esta dispersión que contenía 100 partes de copolímero elastómero, se le añadieron los cuerpos siguientes:

15.

Agua	780	partes
Metacrilato de metilo	270	y
Acrilato de etilo	30	"
Lauril sulfato sódico	10	"
Peróxido de benzoilo	1,3	"
Mercaptan laurílico	6	"

20.

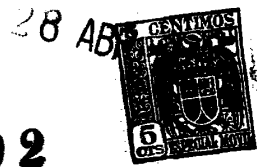
La dispersión se conservó a 60°C durante 24 horas, a continuación se coaguló y el coágulo se filtró, se lavó y se secó. El producto seco se moldeó para dar una plancha translúcida que tenía una resistencia al impacto, ranurada, ensayada por el método de Hounsfield, de 0,1 pies/libra y un punto de ablandamiento 1/10 de Vicat de 75°C.

25.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

30.



241602

- 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 las patentes presentadas en Inglaterra con fecha 8 de mayo de 1957, nº 14.622 y 17 de julio de 1957, nº 22.620, 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
5. Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos polímeros";
10. caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos polímeros, caracterizado por comprender
15. el polimerizar de 1 a 9 partes en peso de metacrilato de metilo o de 1 a 9 partes en peso de una mezcla de metacrilato de metilo con hasta su propio peso de un compuesto monoetilénicamente insaturado, copolimerizable con él, o una mezcla de dichos compuestos, en presencia
20. de una dispersión acuosa y estable que contenga una parte en peso de un copolímero elastómero obtenido polimerizando una mezcla de butadieno con hasta su propio peso de metacrilato de metilo.

- 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero elastómero se obtiene polimerizando una mezcla de
25. butadieno 1,3 y metacrilato de metilo, que contenga de 70 a 80% en peso de butadieno 1,3 y, correspondientemente, de 30 a 20% de metacrilato de metilo.

- 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en
- 30.



241602

la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el copolímero elastómero se obtiene por un proceso de polimerización en el que, por lo menos el 90% en peso de la mezcla monomérica se convierte en copolímero.

5. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo se polimeriza en presencia de un material monómero y bifuncional, polimerizable.

10. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque el material monómero bifuncional está constituido por de 0,1 a 5% en peso de divinil benceno o dimetacrilato de glicol, con respecto al peso de la mezcla de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo.

15 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque el polímero elastómero se ha polimerizado prácticamente por completo.

20. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por polimerizarse de 2,5 a 5 partes en peso de metacrilato de metilo en presencia de una parte en peso del copolímero elastómero.

25. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por polimerizarse en presencia del copolímero elastómero de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo, una mezcla de metacrilato de metilo y acrilonitrilo o metacrilonitrilo, o una mezcla de metacrilato de metilo y acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

30.



BR. 1958

241602

- 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque cada una de dichas mezclas contiene de 85 a 97% en peso de metacrilato de metilo, con respecto al peso de la mezcla.
5. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a o 9^a, caracterizado por polimerizarse, en presencia de una parte en peso del copolímero elastómero, de 2,5 a 5 partes en peso de la mezcla de metacrilato de metilo y acrilonitrilo o metacrilonitrilo o de la
10. mezcla de metacrilato de metilo y acrilonitrilo y metacrilonitrilo.
- 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia
15. de un peróxido o hidroperóxido orgánico, como catalizador.
- 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un azo-compuesto orgánico en el que las valencias
20. están unidas a átomos de carbono diferentes, no-aromáticos.
- 13^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia
25. de un mercaptan alifático que contiene de 6 a 18 átomos de carbono por molécula.
- 14^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por introducirse continuamente en la zona
30. de reacción una dispersión acuosa y estable, previamente

28 ABR.



241602

preparada, que contiene el copolímero elastómero y los materiales monómeros polimerizables, y por mantenerse en la temperatura de reacción, y por retirarse continuamente de la zona citada el producto polimerizado.

5. 15^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 14^a, caracterizado porque la zona mencionada es un recipiente en el interior del cual se introduce la dispersión previamente preparada, y el material polimerizado se retira continuamente del recipiente, por un punto alejado del punto de entrada de dicha dispersión, y el ritmo de paso de la dispersión mencionada al interior del recipiente es tal que el tiempo de permanencia del material polimerizable en dicho recipiente es suficiente para permitir que la polimerización prosiga prácticamente hasta la terminación, a la temperatura de reacción.
10. 16^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15^a, caracterizado porque el tiempo de permanencia es de 5 a 10 veces el tiempo necesario para que la reacción de polimerización se complete prácticamente en ausencia de reactivos nuevos continuamente añadidos.
15. 17^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 14^a, 15^a o 16^a, caracterizado porque el ritmo de entrada de la dispersión en la zona se controla de modo tal que el calor continuamente desprendido por el material en polimerización se absorbe por la dispersión continuamente introducida, de tal modo que la dispersión en la zona de reacción no asciende
- 20.
- 25.

28 AB

241602



por encima de la temperatura de reacción.

18^a.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos polímeros; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 28 ABR. 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ABEJO Y MOBET