

P.- 20.613

A 52924

Bl. Case B-200/245 LH(SDG)

264 042

264 042



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 17 de Enero de 1961, con el Núm. 264.042

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de J.T. BAKER CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Phillipsburg, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR NUEVOS INTERPOLIMEROS"

Este invento se refiere a nuevos interpolímeros de metacrilato de metilo, alfa-metilestireno y elastómeros de poli-
butadieno. Estos nuevos productos tienen propiedades superiores a los polímeros, anteriormente conocidos, de metacrilato
5 de metilo o alfa-metilestireno y copolímeros de estos materiales polimerizables. Los métodos de preparación de estos nuevos interpolímeros se incluyen, asimismo, dentro del alcance del invento.

Los polímeros de metacrilato de metilo presentan una
10 dureza limitada y tienen escasa resistencia al calor y al des-

264 042



gaste. La creación de uniones transversales conduce a una fragilidad mayor y da lugar a productos que son difíciles o imposibles de moldear. Los polímeros sólidos de alfa-metilestireno son quebradizos y no pueden moldearse. Los copolímeros de metacrilato de metilo y alfa-metilestireno que se han descrito en la bibliografía son de bajo peso molecular y poseen escasa resistencia, tenacidad y resistencia al calor y al desgaste.

Los nuevos polímeros del presente invento son superiores, ya que poseen una elevada resistencia al impacto, que se mantiene durante un largo periodo de tiempo y presentan mayor resistencia a la rotura por golpes y otros choques que los copolímeros conocidos de metacrilato de metilo y alfa-metilestireno. Además, la elasticidad de los nuevos interpolímeros se halla mejorada, de modo que pueden aplicarse considerables deformaciones por flexión, sin que tenga lugar la fractura. Los nuevos interpolímeros del presente invento tienen valores de deformación mayores que los interpolímeros de metacrilato de metilo y butadieno, disponibles comercialmente.

De acuerdo con este invento, se consigue una composición de la materia que comprende un interpolímero de metacrilato de metilo, alfa-metilestireno y un elástomero de butadieno, siendo dicho interpolímero el producto de polimerización de 10 a 55 partes en peso de alfa-metilestireno, 90 a 45 partes en peso de metacrilato de metilo y 1 a 20 partes en peso de un elástomero de butadieno. Estos polímeros se obtienen por polimerización de una mezcla de 10 a 55 partes en peso de alfa-metilestireno y 90 a 45 partes en peso de metacrilato de metilo, junto con 1 a 20 par-

264 042



tes en peso de un elastómero a base de butadieno.

Se obtienen productos especialmente valiosos cuando los elastómeros de polibutadieno tienen dobles enlaces en una configuración cis. Estos polimeros son superiores,

5 en cuanto a sus características de resistencia al calor,

a polímeros análogos obtenidos con metacrilato de metilo, alfa-metilestireno y elastómeros de polibutadieno, que ten

gan una disposición al azar o a táctica de los dobles enlaces. Estos nuevos productos son completamente resistent

10 tes al agua hirviente, mientras que los preparados con polibutadieno normal se vuelven opalescentes y opacos des

pués de una inmersión continuada en agua hirviente. Además, los nuevos polimeros, preparados con caucho de cis-

polibutadieno isotáctico, tienen una resistencia superior

15 a los álcalis y son particularmente útiles, debido a su re

sistencia a los detergentes alcalinos fuertes a temperaturas elevadas. Son esencialmente transparentes, poseen me

20 jor claridad, características mejoradas en cuanto al color y mejores propiedades ópticas que los polimeros preparados

con polibutadieno normal. Las mejoras en estas y otras importantes propiedades amplían las aplicaciones para las que pueden emplearse los interpolimeros de este tipo.

Con objeto de que el invento pueda comprenderse mejor, en los ejemplos siguientes, se describirá una forma
25 preferida y específica de realización.

EJEMPLO I

75 partes en peso de metacrilato de metilo, 25 partes en peso de alfa-metilestireno, 0,2 partes en peso de

peróxido de benzoilo y 0,2 partes en peso de dodecil-mercaptano terciario, se mezclaron y se disolvieron en la mez

30



264042

cla 10 partes en peso de un elastómero, un butadieno poli-
merizado, vendido por la Goodyear Tire and Rubber Company,
como PLIOLITE 2104. El material se introdujo, a continua-
ción, en un frasco de vidrio limpio y el espacio gaseoso
5 por encima del líquido se desalojó con nitrógeno y el fras-
co se cerró herméticamente. Se efectuó la polimerización
durante cuatro días, a 95° C, y, después durante 3 días más
a 115° C. Los monómeros sin polimerizar se eliminaron del
interpolimero por extrusión de la composición a través de
10 un pequeño orificio, a unos 238° C, aplicando vacío a un res-
pidarero del aparato de extrusión.

Una vez que se trituró el interpolimero y se moldeó
por compresión en barras de 2,5 x 12,5 cm, tenía las si-
guientes propiedades físicas:

15 Deformación por el calor ASTM, D648-56	113,5 - 115° C.
Resistencia al impacto Izod con probe- ta entallada, D-256-56	0,059 - 0,065 kg m por cm.

Una lámina moldeada por compresión de, aproximada-
mente, 1,59 mm de espesor, tenía una transmisión de luz
20 del 75-78%, para una longitud de onda de 550 milimicras
(5500 ANGSTROMS), que es la región de máxima visibilidad
del ojo humano. En cuanto a su aspecto, la lámina moldea-
da era, esencialmente, transparente, de un color amarillo-
pardo ligero. Fué posible clavar un clavo en esta lámina
25 sin que se resquebrajara el material, de modo que el cla-
vo se mantuvo firmemente en su sitio. Además, trozos de
forma cilíndrica del interpolimero pudieron cortarse o tra-
bajarse muy fácilmente, dando clavos puntiagudos que pudie-
ron clavarse en secciones gruesas de madera sin deterioro
30 del clavo de interpolimero.

264 042



La capacidad de moldeo por inyección del material se demostró, fácilmente, utilizando una máquina de moldeo por inyección de 28 g, a 243° C, y a 1,000 atmósferas de presión, produciendo muestras de ensayo de 2,5 x 12,5 cm.

5 Cuando se ensayó la resistencia al impacto Izod, las barras dieron un valor de 0,055 ± 0,001 kg m por cm. Las determinaciones de la resistencia a la flexión, utilizando el método ASTM D-790-49T, dieron un valor de 794 ± 14 kg/cm².

10 Otras muestras de ensayo moldeadas por compresión dieron los siguientes resultados:

Peso específico	1,135
Dureza Rockwell, método ASTM, D-785-51	M 78-M 80

EJEMPLO II

15 75 partes en peso de metacrilato de metilo, 25 partes en peso de alfa-metilestireno, 0,2 partes en peso de peróxido de benzoilo y 0,2 partes en peso de dodecil-mercaptano terciario, se mezclaron y se dispersaron en la -
20 mezcla 10 partes en peso de un caucho de cis-polibutadieno isotáctico, fabricado por la Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, y distribuido con el nombre de "CIS-4". El polibutadieno era un producto en el que,
25 aproximadamente, el 94% de los enlaces no saturados estaban en la configuración cis. El material se introdujo entonces en un frasco de vidrio limpio y el espacio gaseoso por encima del líquido se desalojó con nitrógeno y se cerró el frasco hermeticamente. Se efectuó la polimerización durante 3 días, a 90°C, y, a continuación, durante
30 3 días más, a 110°C. Los monómeros sin polimerizar se se



264 042

pararon del interpolímero mediante extrusión de la composición, a través de un pequeño orificio, a unos 238°C, y aplicando vacío a una salida del aparato de extrusión.

5 Cuando se trituró el interpolímero y se moldeó por compresión en barras de 1,25 x 1,25 x 12,5 cm, presentaba las siguientes propiedades físicas:

Deformación por el calor ASTM, D648-56	115,5° C.
Resistencia al impacto Izod con probeta entallada, D-256-56	0,065 kg m por cm

10 Una lámina moldeada por compresión, de, aproximadamente, 1,59 mm de espesor, tenía una transmisión de luz de 80-82% para una longitud de onda de 550 milimicras (5500 Angstroms), que es la región de máxima visibilidad del ojo humano. En su aspecto, la lámina moldeada era, esencialmente, transparente, de un color amarillo-pardo ligero. Fué posible clavar un clavo en esta lámina sin resquebrajamiento del material, de modo que el clavo se mantuvo firmemente en su sitio. Además, trozos de forma cilíndrica del interpolímero, podían cortarse o trabajarse muy fácilmente, dando clavos puntiagudos que pudieron clavarse en secciones gruesas de madera, sin deterioro del clavo de interpolímero.

15

20

La capacidad de moldeo por inyección del material se demostró, fácilmente, utilizando una máquina de moldeo por inyección de 28 g, a 243°C y 1000 atmósferas de presión, produciendo muestras de ensayo de 1,25 x 0,63 x 12,5 cm.

25 Cuando se ensayó la resistencia al impacto Izod, las barras dieron un valor de 0,065 kg m por centímetro. Las determinaciones de la resistencia a la flexión, utilizando el método ASTM D-790-49T, dieron un valor de $794 \pm 14 \text{ kg/cm}^2$.

Otras muestras de ensayo moldeadas por compresión dieron los siguientes resultados:

30

Peso específico	1,135
-----------------	-------



264042

Dureza Rockwell, método ASTM,
D-785-51

M 78-M 80

Pueden realizarse desde luego, variaciones en la composición del interpolimero, así como variación del procedimiento de polimerización.

5 El elastómero preferido para su empleo en la práctica del presente invento es cis-polibutadieno isotáctico. Sin embargo, pueden utilizarse, asimismo, elastómeros obtenidos por copolimerización de estireno o metacrilato de metilo con butadieno, para comunicar propiedades
10 especiales al producto. La cantidad de elastómero puede variar de 1 a 20% en peso de la mezcla de polimerización. Aunque el 10% en peso da lugar a los mejores productos en las condiciones usuales, cantidades entre 5 y 15% en peso del elastómero, referidas al peso total de la mezcla del metacrilato de metilo y alfa-metilestireno monómeros,
15 produce excelentes interpolímeros.

Las proporciones relativas de metacrilato de metilo a alfa-metilestireno pueden oscilar de 10 a 55 partes en peso de alfa-metilestireno por cada 100 partes en peso
20 de la mezcla, siendo las restantes 90-45 partes en peso, desde luego, de metacrilato de metilo. Preferimos, sin embargo, añadir al elastómero a una mezcla que contenga 15 a 35 partes en peso de alfa-metilestireno a 65-85 partes en peso de metacrilato de metilo. Los mejores resultados se han obtenido utilizando las proporciones indica-
25 das en los ejemplos anteriores.

La polimerización se hace que tenga lugar, de preferencia, en el intervalo de 90°C a unos 115°C, utilizándose temperaturas superiores al final de la polimeriza-
30 ción. Temperaturas superiores, aceleran la polimerización.

264 042



Pero, debido a los puntos de ebullición relativamente bajos de los monómeros, la temperatura no debe ser tan elevada que dé lugar a la volatilización de los componentes esenciales. Pueden utilizarse, asimismo, temperaturas inferiores a 90°C, pero el periodo de polimerización se hace excesivamente largo para una fabricación económica.

El peróxido de benzilo que se utiliza como catalizador de polimerización puede sustituirse por otros peróxidos que se sabe que catalizan la polimerización del metacrilato de metilo o alfa-metilestireno. Entre ellos, se encuentran el hidroperóxido de butilo terciario y el peróxido de di-butilo terciario. Todavía pueden utilizarse como catalizadores de polimerización otros catalizadores, como los persulfatos, ozónidos, diazotatos, hidrazinas, sales de diazonio, óxidos de amina y otros. En realidad, la polimerización puede realizarse sin el auxilio de un agente catalítico, si se desea. Normalmente, se emplean cantidades de catalizador de 0,01% a 0,8% en peso.

Pueden utilizarse diversos mercaptanos alifáticos en lugar del docecil-mercaptano terciario, como estabilizadores o reguladores de la polimerización. Análogamente, pueden también emplearse, para producir interpolímeros superiores, una serie de disulfuros orgánicos, de la fórmula R-S-S-R', en la que R y R' son radicales alcohilo de 1 a 16 átomos de carbono o radicales arilo, como el fenilo, toliilo, paraclorofenilo, naftilo y radicales alcarilo, como el bencilo. Estos reguladores de polimerización y estabilizadores de polímero pueden utilizarse en cantidades de 0,01 a 2 partes en peso de la mezcla de polimerización

264042



Además de regular la polimerización estos mercaptanos y disulfuros parecen aumentar la resistencia del interpolímero a la degradación térmica.

5 El elastómero preferido para su empleo en la práctica del presente invento es un caucho de cis-polibutadieno isotáctico, en el que la mayor parte de los dobles enlaces se encuentra en la configuración cis. Se prefiere que el polibutadieno tenga, prácticamente, todos los dobles enlaces en esta posición, si bien, se obtienen mejoras aprecia-
10 bles en el polímero, cuando el polibutadieno tiene 75% o más de los dobles enlaces en la configuración cis.

Para ilustrar el efecto del caucho de cis-polibutadieno sobre el interpolímero, se prepararon una serie de productos, en los que se hizo variar la proporción de cis-polibutadieno. En todos estos productos, la proporción de alfa-
15 metilestireno a metacrilato de metilo se mantuvo en 25 partes del primero a 75 partes del último, como en el ejemplo II. Se observaron todas las otras condiciones de la polimerización, descritas en el ejemplo II. Se obtuvieron los siguientes resultados:
20

Caucho <u>cis</u> -polibutadieno isotáctico %	Deformación por el calor ASTM °C	Resistencia al impacto probeta entallada Izod kg.m/cm.
0	122,5	0,00125
2	122	0,0012
4	118	0,0028
25 6	118	0,0038
8	118 *	0,0055 *
10	118,5 *	0,0062 *
15	117 *	0,0067 *
20	115 *	0,0070 *

* Los interpolímeros se desgasificaron dos veces.

30 Estos nuevos polímeros no se blanquean por exposición al agua hirviente. Los valores de la deformación por el ca-

284 042



lor ASTM son uniformemente mayores que en el caso de los productos obtenidos con los cauchos de polibutadieno normales y la resistencia al impacto izod con probeta entallada fué, en general, superior. Los productos poseen, 5
asimismo, mejores propiedades ópticas que los producidos con el caucho de polibutadieno normal.

Puede utilizarse cualquiera de los métodos conocidos de polimerización de sustancias como, por ejemplo, el metacrilato de metilo y alfa-metilestireno, como la 10
polimerización en bloque, según se describió en los ejemplos anteriores, la polimerización en solución, en la que la polimerización se realiza con los monómeros disueltos en un disolvente o la polimerización en emulsión o suspensión, en la que los monómeros se emulsifican y se ponen en 15
suspensión en un líquido inerte. Pueden añadirse en dichos casos diversos agentes humectantes y emulsificantes para que desempeñen su conocida función.

La resistencia al impacto de los interpolímeros, descritos aquí en lo anterior, puede alcanzar de 2 a 6 20
veces los valores de los copolímeros de metacrilato de metilo y alfa-metilestireno, que no hayan sido modificados por la adición de un elastómero. Este aumento significa que los artículos moldeados a partir de los nuevos interpolímeros son mucho más resistentes a la rotura por golpes y otros choques bruscos. Además, la elasticidad de 25
los interpolímeros estaba muy mejorada, de modo que permitía una considerable deformación por flexión sin fractura. Otra ventaja es el hecho de que los interpolímeros puedan clavarse, lo cual es una característica valiosa en 30
las operaciones de fabricación.

264042



Se ha encontrado, asimismo, que los nuevos interpolimeros del presente invento tienen un punto de deformación por el calor de 15-25° por encima de los encontrados en otros interpolimeros disponibles comercialmente de butadieno y metacrilato de metilo, por ejemplo.

Los nuevos polimeros del presente invento poseen una transmisión de luz relativamente elevada, lo cual es una propiedad importante e inesperada de los nuevos productos.

Estas y otras propiedades hacen que estos nuevos interpolimeros sean de utilidad cuando se precise un plástico resistente, como, por ejemplo, para tacones de zapatos, partes de máquinas, plantillas y herrajes, separadores, tubos de plástico, alojamientos de máquinas mirillas y muchas otras aplicaciones industriales.

Según se comprenderá por los especialistas en la materia, pueden añadirse a la mezcla de polimerización pequeñas cantidades de colores, cargas, plastificantes, e, incluso, reactivos, como el acrilonitrilo y estireno, con objeto de obtener efectos especiales sin variar, sin embargo, las características esenciales del invento, tal como se ha descrito en lo anterior.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 14 de Junio de 1.960, bajo el número 35.890 (parcial), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

264042



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
5 presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para producir nuevos inter
polimeros, caracterizado por copolimerizar una mezcla
de 10 a 55 partes en peso de alfa-metilestireno y 90 a
10 45 partes en peso de metacrilato de metilo, junto con
una a 20 partes en peso de un elastómero a base de buta
dieno.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1, caracterizado por el hecho de que se añaden
15 0,01 a 0,8 partes en peso de un catalizador de polimeri-
zación.

3º.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el
catalizador de polimerización es un peróxido, un persul-
20 fato, un ozónido, un diazotato, una hidrazina, una sal
de diazonio o un óxido de amina.

4º.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por
el hecho de que la polimerización se realiza en presen-
25 cia de 0,01 a 2 partes en peso de un regulador o estabi-
lizador de polimerización.

5º.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por
el hecho de que el regulador o estabilizador de polime-
30 rización es un mercaptano alifático o un disulfuro orgá-

264042



nico, de la fórmula R-S-S-R' en la que R y R' son radicales alcohilo o arilo de 1 a 16 átomos de carbono.

6º.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el regulador de polimerización es dodecil-mercaptano terciario.

7º.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 90º-115º C.

8º.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el elastómero está formado esencialmente por un elastómero de cis-polibutadieno isotáctico, en el que por lo menos, el 75 % de los dobles enlaces se encuentran en la configuración cis.

9º.- "Un procedimiento para producir nuevos interpolímeros".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

20 ABR 1961

P.A.

OM/10