



28 FEB 1950

PATENTE DE INVENCION

Your File No. 37501/HP-30.

337359

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento para la preparacion de una polimezcla".

.==.==.==.==.==.

*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Missouri, EE.UU. de A,

.==.==.==.==.==.

La presente invención se relaciona con nuevas composiciones polímeras y más particularmente con nuevas polimezclas de cauchos injertados con interpolímeros consistentes, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo



- 2 - 28 FEB.

337359

insaturado, y con el método de producción de las mismas.

5. Como es bien sabido, las polimezclas de cauchos con interpolímeros de tipo estireno-acrilonitrilo presentan ventajas en cuanto a la provisión de composiciones de propiedades deseables, incluyendo tenacidad y resistencia química, así como la provisión de una buena capacidad de formación. Generalmente, el incremento del contenido en caucho es ventajoso para incrementar la tenacidad, pero generalmente se experimenta cierta reducción de otras propiedades, tales como el brillo.

10. Un objeto de la presente invención es la provisión de una nueva polimezcla de caucho con un interpolímero consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovilideno y un nitrilo insaturado que muestra un equilibrio de propiedades muy conveniente.

15. Es también un objeto proporcionar tal polimezcla que sea relativamente fácil y económica de formular y que ofrezca la oportunidad de una fácil disposición de propiedades a partir de componentes standard fácilmente almacenados.

20. Otro objeto es proporcionar tal polimezcla dotada de una elevada resistencia a los impactos, buen brillo y buenas propiedades frente a la tracción y que presente un alto grado de versatilidad.

25. Otro objeto es proporcionar un procedimiento fácil y relativamente económico de preparación de tales polimezclas de caucho-interpolímero, que permita
- 30.

337359

28 FEB. 1967

la utilización de equipo y técnicas existentes para la preparación de los componentes de caucho injertados de las mismas.

5. Otro objetos y ventajas relacionados resultarán fácilmente evidentes con la siguiente descripción detallada y los adjuntos dibujos, en los cuales:

10. La figura 1 es un gráfico que representa, en abscisas, el efecto del incremento de la cantidad de los componentes de injerto de caucho de la presente invención y en ordenadas, la resistencia a los impactos de la composición; y

15. La figura 2 es un gráfico en el que se representa, en abscisas, el efecto de la carga monómera durante el injerto del componente de injerto bajo y en ordenadas la resistencia a los impactos y brillo de las composiciones de la presente invención.

20. Se ha descubierto ahora que los citados objetos y ventajas y otros relacionados pueden conseguirse fácilmente en una composición que comprende una polimezcla de (A) una matriz de un interpolímero consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado; (B) un primer copolímero de injerto dotado de un substrato de caucho y un superestrato de un interpolímero consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado; y (C) un segundo copolímero de injerto dotado de un substrato de caucho y un superestrato de un interpolímero consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado. Uno de los copolímeros de injerto

25. :

30.

337359



5. tiene una relación entre superestrato y substrato de 5-35:100 y el otro copolímero de injerto tiene una relación entre superestrato y substrato de 50-250:100. Los dos copolímeros de injerto combinados comprenden del 1,0 al 70,0% en peso de la mezcla total y el copolímero de pequeño injerto comprende aproximadamente del 20,0 al 97,0% del peso total de los copolímeros de injerto combinados.

10. La teoría de operación no se entiende totalmente, pero se supone que las partículas de pequeño injerto tienen tendencia a acumularse y a simular partículas relativamente grandes que proporcionan un alto grado de tenacidad que se extiende luego mediante las partículas de caucho altamente injertadas que no muestran esta tendencia. Mediante una adecuada combinación, los dos componentes de injerto cooperan de manera tal que el brillo y las propiedades frente a la tracción de la composición se mantienen a niveles deseables.

EL INTERPOLIMERO.

20. Los interpolímeros de la presente invención, tanto de la matriz como de los superestratos injertados, consisten, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado, es decir tales monómeros comprenden por lo menos un 50,0% en peso y preferiblemente un 75,0% en peso, por lo menos, de los interpolímeros. Mejor aún, tales monómeros comprenden por lo menos un 90,0% en peso del interpolímero y las composiciones comerciales ordinarias están constituidas, de modo sustancialmente completo, por tales monómeros, aunque pueden incluirse cantidades menores, es decir inferiores al 5,0% en peso, de otros componentes tales como agen

337359



tes transferidores de cadenas, modificadores, etc.

- Como se comprenderá fácilmente, los interpolímeros usados para los superestratos de injerto deberán ser compatibles con el interpolímero de la matriz, a fin de obtener buenas propiedades que requieran la presencia de los monómeros similares. De una manera preferente, los interpolímeros que forman el superestratos se aproximan mucho a la composición química del interpolímero que forma la matriz a fin de obtener una equiparación de las propiedades químicas y, en consecuencia, es deseable que los superestratos de ambos copolímeros de injerto se aproximan lo mas posible entre sí. Además, se supone que se obtiene así una unión química mas elevada con una consiguiente mejora en las propiedades químicas. Además, mediante una estrecha igualación de ciertos interpolímeros usados en la matriz y en el superestrato, tales como los que contienen acrilato, es posible obtener un alto grado de transparencia y una buena transparencia. Sin embargo, se comprenderá que pueden ser deseables ciertas desviaciones en la composición de los interpolímeros de la matriz y de los superestratos, tales como diferentes monómeros y/o relaciones, para ciertas aplicaciones, así como que pueden producirse inherentemente algunas desviaciones como resultado de las variables del proceso.
5. Ejemplificativos de los hidrocarburos aromáticos monovinilídenos que pueden usarse en los interpolímeros, son el estireno; compuestos monoaromáticos alfa-alquilmovinilídenos, por ejemplo alfa-metilestireno, alfa-etil-estireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metil-dialquilestirenos, etc.; alquil-estirenos substituidos en el anillo,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

337359



- por ejemplo vinil tolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; haloestirenos sustituidos en el anillo, por ejemplo o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.; estirenos
5. halo-alquilatos en el anillo por ejemplo 2-cloro-4-metil estireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.; vinil nafta leno, vinil antraceno, etc. Los sustituyentes alquílicos tienen generalmente de 1 a 4 átomos de carbono y pueden incluir grupos isopropilos e isobutilos. Si se desea, pue den emplearse mezclas de tales monómeros aromáticos mono-  
10. vinilidenos.

Ejemplificativos de los nitrilos insaturados que pueden usarse en los interpolímeros, son el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y mezclas de ellos.

15. Ejemplificativos de los monómeros que pueden in- terpolimerizarse con los hidrocarburos aromáticos monovi- nilidenos y los nitrilos insaturados, son los 1,3-dienos conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, etc.; ácidos monobásicos alfa-insaturados o beta-insaturados y deriva- dos de ellos, por ejemplo ácido acrílico, acrilato de me-  
20. tilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido metacrílico y sus correspondientes és- teres; acrilamida, metacrilamida; haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, etc.; cloruro  
25. de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc.; ésteres de vi- nilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; maleatos o fumaratos de dialquílo, tales como malea- to de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, los correspondientes fumaratos, etc. Como es sabido en el  
30. arte, la cantidad de estos comonómeros que puede incluirse

337359



en el interpolímero variará como resultado de varios factores.

5. Además, la formulación del monómero en el momento de la polimerización puede incluir un polímero preformado o un material parcialmente polimerizado, tal como un hidrocarburo aromático monovinilideno parcialmente polimerizado o interpolímero del mismo.

10. Las mezclas monómeras polimerizables contienen por lo menos un 20% en peso del monómero aromático monovinilideno y preferiblemente un 50% en peso del mismo, por lo menos. También contienen por lo menos un 5% en peso del nitrilo insaturado y preferiblemente un 10% en peso del mismo, por lo menos. Desde el punto de vista de una práctica comercial muy ventajosa, las formulaciones monómeras  
15. contienen del 20 al 95% y preferiblemente del 60 al 85% en peso del hidrocarburo aromático vinilideno y del 80 al 5% y preferiblemente del 40 al 15% en peso del nitrilo insaturado.

#### LA MATRIZ.

20. Como es bien sabido en el arte, la polimezcla se produce polimerizando los monómeros en presencia del caucho preformado. Se supone generalmente que una porción del polímero formado se injerta sobre el caucho preformado, puesto que generalmente no es posible extraer el caucho de la  
25. masa polimerizada con los disolventes ordinarios del caucho, aunque parte del polímero de caucho puede no encontrarse en combinación química efectiva con el polímero.

30. Como normalmente se consigue una aproximación al 100% de eficiencia de injerto sólo en unas relaciones entre monómeros y substrato inferiores a 0,3:1 aproximadamente,



337359

- por lo menos una porción de los monómeros polimerizados en presencia del caucho preformado no se combinará químicamente con él, de manera que se forme una matriz para los copolímeros de injerto. Esta porción puede incrementarse o disminuirse, dependiendo de la relación entre monómeros y caucho, la formulación monómera particular, la naturaleza del caucho y las condiciones de polimerización.
5. Generalmente, los interpolímeros preparados sin la inclusión de caucho serán compuestos con material procedente de las reacciones de polimerización por injerto para obtener la composición deseada.
- 10.

15. Puede usarse cualquiera de los procedimientos de polimerización ordinarios para efectuar la polimerización del superestrato sin injertar, es decir la emulsión y suspensión en masa, o combinaciones de ellas. Tales técnicas son bien conocidas y se describen aquí también con relación a las reacciones de copolimerización por injerto.

#### EL SUBSTRATO DE CAUCHO.

20. Son utilizables como sustrato del copolímero de injerto varios cauchos sobre los cuales puede injertarse el interpolímero durante la polimerización en presencia de aquéllos, incluyendo cauchos dienos, cauchos de etileno-propileno, cauchos de acrilato, cauchos de poliisopreno y mezclas de ellos, así como interpolímeros de los mismos,
25. entre sí o con otros monómeros copolimerizables.

30. Los cauchos preferidos son los de dieno o mezclas de ellos, es decir cualesquiera polímeros de caucho (un polímero que tenga una temperatura de transición de segundo orden no superior a  $0^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente no superior a  $-20^{\circ}\text{C}$  determinado mediante ensayo ASTM D-746-52T) de uno o

337359



- más 1,3-dienos conjugados, por ejemplo butadienc, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Tales cauchos incluyen homopolímeros de 1,3-dienos conjugados con hasta una cantidad igual en peso de uno o más monómeros copolimerizables y monoetilénicamente insaturados, tales como hidrocarburos aromáticos monovinilideno (por ejemplo estireno; un aralquilestireno, tal como o-, m- y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-terc-butiles tireno, etc.; un alfa-alquilestireno, tal como alfa-metil estireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metilestireno, etc.; vinil naftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos arhalo-monovinilideno (por ejemplo los o-, m- y p-cloroestirenos, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-cloroestireno, etc.); acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilatos de alquilo (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.); los correspondientes metacrilatos de alquilo; acrilamidas (por ejemplo, acrilamida), metacrilamida, N-butil-acrilamida, etc.); cetonas insaturadas (por ejemplo, vinil-metil-cetona, metil-isopropenil-cetona, etc.); alfa-olefinas (por ejemplo, etileno, propileno, etc.); vinil-piridinas; ésteres de vinilo (por ejemplo, acetado de vinilo, estearato de vinilo, etc.); haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo, los cloruros y bromuros de vinilo y vinilideno, etc.); etc.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Aunque el caucho puede contener hasta un 2 % aproximadamente de un agente de enlace transversal, basado en el peso del monómero o monómeros formadores de caucho, el enlace transversal puede presentar problemas en cuanto a
30. la disolución del caucho en los monómeros para la reacción

337359



- de polimerización por injerto, Además, un excesivo enlace transversal puede tener por resultado la pérdida de las características elásticas. El agente de enlace transversal puede ser cualquiera de los agentes convencionalmente empleados para enlazar transversalmente cauchos dienos, por ejemplo divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimetilacrilatos de alcoholes polihídricos, por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, etc.
- 5.
- 10.

- Un grupo preferido de cauchos son los consistentes esencialmente en un 75 a un 100% en peso de butadieno y/o isopreno y hasta un 25% en peso de un monómero seleccionado entre el grupo consistente en hidrocarburos aromáticos monovinilidenos (por ejemplo, estireno) y nitrilos insaturados (por ejemplo, acrilonitrilo) o mezclas de ellos. Substratos particularmente ventajosos son el homopolímero de butadieno o un interpolímero del 90 al 95% en peso de butadieno y del 5 al 10% en peso de acrilonitrilo o estireno.
- 15.
- 20.

- Corrientemente se emplean varias técnicas para polimerizar monómeros de caucho, incluyendo la polimerización en masa, en suspensión y en emulsión. La polimerización en emulsión puede usarse para producir una emulsión de látex que es útil como base para la polimerización en emulsión del copolímero de injerto.
- 25.

#### PROCEDIMIENTOS DE POLIMERIZACION POR INJERTO.

- Los copolímeros de injerto se preparan polimerizando monómeros del interpolímero en presencia del substrato de caucho preformado, generalmente de acuerdo con técni
- 30.

28 FEB.



337359

- cas convencionales de polimerización por injerto que implican polimerización en suspensión, en emulsión o en masa o combinaciones de ellas. En tal polimerización por injerto, el substrato de caucho preformado se disuelve o dispersa generalmente en los monómeros y esta mezcla es polimerizada para combinar químicamente o injertar por lo menos una porción del interpolímero sobre el substrato de caucho. Según sea la relación entre monómeros y substrato de caucho y de acuerdo con las condiciones de polimerización, es posible producir tanto el grado deseado de injerto del interpolímero sobre el substrato de caucho como la polimerización de interpolímero sin injertar, para proporcionar una porción de la matriz al mismo tiempo.
- 5.
- 10.
- Como se indicará más detalladamente luego, la relación entre monómeros y caucho cargados en la reacción de polimerización por injerto es el determinante principal de la relación superestrato:substrato del resultante copolímero de injerto. Sin embargo, las condiciones de polimerización, la composición química del caucho y el tamaño de partícula del mismo, los ritmos de adición de monómero, los agentes de transferencia de cadena, etc., pueden tener también cierto efecto.
- 15.
- 20.
- Así, puede utilizarse el mismo procedimiento de polimerización para proporcionar cauchos poco y muy injertados variando las condiciones. Sin embargo, si se desea, pueden utilizarse diferentes técnicas de polimerización para producir los dos tipos de injerto de caucho, permitiendo así que las características inherentes de la técnica faciliten la desviación.
- 25.
30. PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN MASA-SUSPENSION.

337359 28 FEB



- En una técnica combinada ventajosa de polimerización en masa-suspensión, los monómeros, el subtrato de caucho y el catalizador (así como otros componentes discretionales) se cargan en un reactor adecuado y seguidamente se polimerizan en masa mediante calentamiento a una temperatura de 75 a 125°C aproximadamente, durante un período de 1 a 48 horas aproximadamente y a una presión de 0,07 a 7 kg/cm<sup>2</sup>, hasta que se haya polimerizado una porción del monómero, generalmente del 15,0 al 50,0% en peso del mismo, aproximadamente, con agitación convencional para facilitar la transferencia de calor durante la reacción. El tiempo para esta polimerización parcial variará dependiendo del catalizador, de las presiones y de las temperaturas que se empleen, así como de los monómeros particulares y de sus relaciones. Generalmente, es preferible efectuar tal procedimiento de prepolimerización para convertir aproximadamente del 20,0 al 35,0% en peso del monómero.
- 5.
- 10.
- 15.

- Puede utilizarse cualquier catalizador generador de radicales libres en la práctica de esta invención, incluyendo la radiación activa. Es preferible incorporar un adecuado sistema catalizador para polimerizar el monómero, tal como los convencionales compuesto peroxilos solubles en monómeros. Catalizadores ejemplificativos son el peróxido di-terc-butílico, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroilo, peróxido de oleílo, peróxido de toluílo, diperftalato di-terc-butílico, peracetato terc-butílico, perbenzoato terc-butílico, peróxido de dicumilo, carbonato isopropilo peróxido terc-butílico, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, hidroperóxido 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexina-3, terc-butílico, hidroperóxido de cumeno, hidro-
- 20.
- 25.
- 30.

337359



peróxido de p-metano, hidroperóxido de ciclopentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-terc-butilcumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, etc., y mezclas de ellos.

5. El catalizador se incluye generalmente dentro del orden del 0,001 al 1,0% en peso, y preferiblemente del 0,005 al 0,5% en peso del material polimerizable, dependiendo de los monómeros y del ciclo de polimerización deseado.
10. Como es bien sabido, es con frecuencia deseable incorporar reguladores del peso molecular, tales como mercaptanos, haluros y terpenos en porcentajes en peso relativamente pequeños, del orden del 0,001 al 2,5% en peso del material polimerizable. Además, puede ser deseable
15. incluir cantidades relativamente pequeñas de antioxidantes o estabilizadores, tales como los fenoles alquilfenoles convencionales, aunque éstos pueden añadirse durante la polimerización o después de ella.  
El jarabe proporcionado por la formulación parcialmente polimerizada se mezcla luego con agua en presencia de un agente suspensor, tales como los interpolímeros de ácido acrílico-acrilato de la patente estadounidense número 2.945.013, concedida el 12 de Julio de 1960 y la patente estadounidense número 3.051.682, concedida el 28
20. de Agosto de 1962. También pueden añadirse auxiliares suministradores secundarios para obtener la suspensión deseada del jarabe en el agua. El agente suspensor se añade de forma preferente al agua, aunque puede añadirse a los monómeros al comienzo o durante la polimerización inicial.
25. Esta suspensión se somete a agitación y se calienta a una
- 30.



337359

- temperatura de 75 a 200°C aproximadamente, durante un periodo de una a 48 horas, para obtener una polimerización sustancialmente completa de los monómeros. Preferiblemente, tal polimerización adicional se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 170°C durante un periodo de 1 a 20 horas, dependiendo del catalizador y de la cantidad empleada del mismo. Después de un sustancial completamiento de la reacción de polimerización, los monómeros sin reaccionar y los componentes volátiles son separados y las perlas polímeras son recuperadas por centrifugación, lavándose y secándose seguidamente.
- 5.
- 10.

- Como variante, los monómeros y substrato de caucho pueden suspenderse en agua inicialmente y efectuarse toda la reacción de polimerización en suspensión. En cualquier procedimiento, pueden introducirse monómeros adicionales, catalizador y otros componentes en la formulación polimerizable en diversas etapas del procedimiento de polimerización, si así se desea.
- 15.

#### PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN EMULSION

- En el procedimiento de polimerización en emulsión, los monómeros y el substrato de caucho se emulsionan en agua mediante uso de adecuados agentes emulsionadores, tales como jabones de ácidos grasos, jabones metálicos alcalino o amónicos de elevado peso molecular, sulfatos y sulfonatos alquilos o alcarilos, sales de ácidos minerales de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Agentes emulsionadores que han demostrado ser particularmente ventajosos, son el oleato sódico, palmitato sódico, estearato sódico y otros jabones sódicos. Generalmente, el agente emulsionador se proporciona en unas cantidades de 0,1 a
- 20.
- 25.
- 30.



9 FEB 1957

337359

15 partes aproximadamente, en peso, por cada 100 partes en peso de los monómeros, y el agua se proporciona en una cantidad de 1 a 4 partes aproximadamente por cada parte de monómeros e incluso en mayores proporciones, cuando es deseable una mayor dilución.

5.

Si se desea, un látex acuoso formado en la polimerización por emulsión del substrato de caucho puede proporcionar el medio acuoso en el que se incorporan los monómeros con o sin agentes emulsionadores adicionales, agua, etc. Sin embargo, el caucho puede disolverse en los monómeros y emulsionarse la mezcla o bien puede prepararse separadamente un látex del mismo.

10.

Convencionalmente se emplean varios iniciadores de polimerización de radicales libres, solubles en agua, para la polimerización por emulsión del monómero de caucho, incluyendo catalizadores peroxilos y azo convencionales y el látex resultante puede usarse como medio acuoso con el que se mezclan los monómeros interpolímeros. De esta manera, el catalizador para la polimerización del caucho, puede funcionar en su totalidad o en parte como el catalizador para la polimerización por injerto. Sin embargo, puede agregarse catalizador adicional en el momento de la polimerización por injerto. Ejemplificativos de adecuados catalizadores peroxilos son los peróxidos, persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos metálicos alcalinos y el peróxido de hidrógeno. Si se desea, los catalizadores pueden ser activados para formar sistemas Redox. Además, puede ser ventajoso incluir un catalizador soluble en aceite, tales como los anteriormente identificados para los procedimientos de polimerización en masa-

15.

20.

25.

30.



337<sup>16</sup>359

23 FEB 1957

emulsión. Sin embargo, pueden emplearse otros catalizadores generadores de radicales libres, tales como la radiación actínica.

5. Es conveniente incluir agentes transferidores de cadenas y otros modificadores de la polimerización, siendo generalmente ventajoso incorporar un alquíl mercaptan superior, tal como el terc-dodecíl mercaptan, que actúa como promotor y como regulador. Además, pueden añadirse antioxidantes y estabilizadores, tales como los alquíl fenoles.

10. La mezcla en emulsión se polimeriza luego en una atmósfera inerte a temperaturas del orden de 20 a 100°C, con agitación. Pueden emplearse presiones de 0,07 a 7 kg/cm<sup>2</sup> y los monómeros y/o catalizador adicional pueden añadirse progresiva o continuamente durante una porción del ciclo de reacción. La polimerización se continúa hasta que prácticamente la totalidad, es decir mas del 90%, de los monómeros, ha reaccionado. Los restantes monómeros y otros componentes volátiles son luego destilados del látex, que es seguidamente desaguado, lavado y secado.

20. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA Y DEL ENLACE TRANSVERSAL.

25. Generalmente, el tamaño de partícula del caucho en los monómeros polimerizables durante las reacciones de polimerización por injerto ejerce cierto efecto sobre la relación óptima. de injerto para el copolímero de pequeño injerto. Como se comprenderá fácilmente, un determinado porcentaje en peso de partículas de caucho de tamaño menor proporcionará un área superficial considerablemente
- 30.



337359

mayor para injertar que el peso equivalente de una partícula de caucho de mayor tamaño. En consecuencia, la densidad del injerto puede variarse, dependiendo del tamaño de la partícula de caucho. Generalmente, las partículas de caucho menores tolerarán un mayor grado de injerto que las partículas de mayor tamaño, dando unos resultados generalmente comparables.

5. Sin embargo, el tamaño de partícula del copolímero de injerto de caucho en la polimezcla tiene también un efecto notable sobre el brillo y las propiedades frente a la tracción, es decir, el incremento del tamaño de partícula del copolímero de injerto tiende a perjudicar estas propiedades.

10. En consecuencia, el tamaño de partícula de los copolímeros de injerto puede variarse unicamente entre 0,01 a 2,0 micras o más, dependiendo de las propiedades últimas de la composición. Sin embargo, las composiciones preferidas utilizan copolímeros de injerto que tienen un tamaño de partícula de 0,05 a 0,30 micras aproximadamente y preferiblemente de 0,08 a 0,15 micras. En la determinación del tamaño medio de partícula, se prepara una dispersión de las partículas copolímeras de injerto y se toma una microfotografía de ella. Se mide luego el tamaño de 200 a 1000 partículas aproximadamente y se toma un promedio a fin de obtener un tamaño medio de partícula, basado en un promedio numérico. Como variante, pueden emplearse otras técnicas de medición tales como las técnicas de diseminación de luz, siempre que se establezca una relación razonablemente estrecha entre el tamaño efectivo y la técnica empleada.

15.

20.

25.

30.

337359

Aunque el caucho puede estar enlazado transversalmente, esto puede presentar problemas desde el punto de vista de la disolución o dispersión del caucho para un procedimiento de polimerización en suspensión. Sin embargo, para procedimientos de polimerización en emulsión, el caucho debe tener preferiblemente un notable grado de enlace transversal.

5. Con relación a los copolímeros de injerto, por lo menos cierto grado de enlace transversal es inherente durante los procedimientos de polimerización por injerto y este grado puede aumentarse convenientemente mediante la adición de agentes de enlace transversal o control de las condiciones de polimerización. Mediante la obtención de un copolímero de injerto elevado muy enlazado transversalmente, la segregación de las partículas del copolímero de injerto se mantiene más fácilmente a fin de obtener una eficacia óptima de las mismas.

#### RELACION DE INJERTO DE LOS COPOLIMEROS.

20. Como anteriormente se indica, el copolímero de pequeño injerto tiene una relación entre superestrato y substrato que puede variar entre 5,0 y 35,0:100,0. Al disminuirse la relación de injerto, hay una evidente tendencia por las partículas a aglomerarse y a reducir la eficacia de la presente invención, así como una notable disminución en otras propiedades. Al superar la relación de injerto el valor de 35,0:100,0, hay una notable reducción en la resistencia a los impactos y en otras propiedades de las composiciones. Las composiciones preferidas emplean una relación de injerto de 10,0 a 20,0:100,0.

30. La relación de injerto en el copolímero altamen-

337359



- te injertado puede variar entre tan solo 50,0:100,0 y hasta 250,0:100,0. Las composiciones preferidas utilizan una relación de injerto de 60,0 a 150,0:100,0, aproximadamente. La reducción de la relación de injerto en el polímero altamente injertado por debajo de 50:100 aproximadamente, tiende a reducir varias de las propiedades físicas. El límite superior de 250:100 se determina esencialmente por el grado de injerto que se ha obtenido en procedimientos convencionales, aunque es posible que un grado superior de injerto funcionase satisfactoriamente.
- 5.
- 10.

- En varios ensayos, se ha observado que el grado de injerto del componente de pequeño injerto es mas importante en la determinación de las propiedades de la composición. La figura 2 de los adjuntos dibujos ilustra el efecto de la variación de la relación de injerto del componente de injerto bajo en una polimezcla en la que el contenido total del substrato de caucho era del 16,0% en peso de la composición y en el que la relación de injerto del componente de injerto elevado se mantuvo constante.
- 15.
- 20.
- En una serie de composiciones, se emplearon cantidades iguales de los dos copolímeros de injerto. Como puede verse, el valor de impacto Izod de las composiciones así preparadas desciende rápidamente dentro del orden de 0,10 a 0,20 aproximadamente en la relación de injerto, mientras que el valor de brillo Hunter aumenta. En consecuencia, las formulaciones óptimas son las que contienen un copolímero de injerto que presenta una relación que proporciona una resiliencia aceptablemente elevada, al tiempo que un buen brillo.
- 25.
- 30.

337359

28 FEB 1968



FORMACION DE LA MEZCLA.

- Los dos copolímeros de injerto pueden mezclarse en la matriz interpolímera no injertada, mediante varias técnicas. En las técnicas preferidas, los polímeros de injerto se mezclan por extrusión o laminado en un molino con o sin adición a los mismos de interpolímero sin injertar adicional, dependiendo de la cantidad de interpolímero sin injertar en los materiales de alimentación que proporcionan los injertos de caucho, y del contenido total de injerto de caucho deseado en la mezcla. Como variante, puede prepararse un látex mezclado de los injertos de diferentes tamaños de partícula y coagularse para proporcionar perlas que contienen los injertos de caucho de las dos gamas deseadas de tamaños de partícula en las proporciones deseadas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Generalmente, las mezclas pueden contener del 1,0 al 70,0% en peso de los dos injertos de caucho combinados. El incremento de la cantidad total del injerto de caucho, mientras se mantiene constante la relación entre injerto bajo e injerto total, aumenta generalmente la resiliencia de la composición, pero aumenta rápidamente la viscosidad de la mezcla y disminuye la resistencia a la tracción, tanto en el límite elástico como en el fallo, y el módulo de tracción. En consecuencia, las mezclas preferidas contienen aproximadamente del 10,0 al 50,0% en peso de los injertos de caucho combinados y mejor aún del 20,0 al 40,0% en peso, aproximadamente.
- 20.
- 25.

- El efecto de la variación del contenido en caucho de la composición puede verse en la figura 1 de los adjuntos dibujos, en los que se preparó una serie de com
- 30.

337359



posiciones que contenían los componentes muy y poco injertados en una relación de 60:40 y en los que el contenido del sustrato de caucho en la composición se varió mediante la adición de cantidades de los dos componentes de injerto. Como puede verse, la resiliencia en el ensayo Izod se eleva con relativa rapidez al aumentarse la cantidad de caucho.

5. Generalmente, las propiedades de la invención dependen mas del grado de injerto del componente de bajo injerto y de su porcentaje en los copolímeros de injerto totales. En consecuencia, las composiciones contienen, preferiblemente el copolímero de injerto bajo en cantidades crecientes al incrementarte el grado de injerto. Las proporciones convenientes de la composición para variar las relaciones de injerto se exponen en la siguiente tabla uno.

TABLA UNO

Relación	Porcentaje de copolímeros de injerto totales
5 - 10:100	20 - 40
10 - 15:100	40- 60
15 - 20:100	50 - 80
20 - 25:100	60 - 85
25 - 30:100	75 - 95
30 - 35:100	85 - 97

25. Se comprenderá fácilmente que pueden añadirse componentes discrecionales a la composición, tales como rellenos, antioxidantes, estabilizadores, etc., dependiendo del uso pretendido y de la naturaleza de los mismos.

30. Ejemplificativos de la eficacia de la presente



337359<sub>28</sub> FEB 19

invención, son los siguientes ejemplos específicos, en los que todas las partes son en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO UNO

5.

Parte A.

A 1200,0 partes de un látex de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo (93;7) que contenía un 50,0% de sólidos y aproximadamente 1,0 parte de jabon de reserva de caucho como emulsionador, se añadieron 476,0 partes de agua y 32,0 partes de una solución acuosa al 2,0% de persulfato potásico. La emulsión fué calentada a 60°C con agitación y luego se añadieron durante un periodo de 6 horas aproximadamente, 80,0 partes de estireno y 42,0 partes de acrilonitrilo. La emulsión se mantuvo a temperatura durante una hora mas, con agitación, enfriándose luego y coagulándose; seguidamente se lavó y secó el copolímero recuperado. El copolímero de injerto resultante presentaba una relación entre superestrato y substrato de 0,2:1,0 aproximadamente y un tamaño de partícula (promedio numérico) de 0,09 micras aproximadamente.

10.

15.

20.

Parte B.

A 900 partes de un látex de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo (93:7) que contenía un 50,0% de sólido y aproximadamente 1,0 parte de jabón de reserva de caucho como emulsionador, se añadieron 1055,0 partes de agua y 2,0 partes de jabón de reserva de caucho junto con 240,0 partes de una solución acuosa al 2,0% de persulfato potásico.

25.

30.

La emulsión se calentó a 65°C aproximadamente

337359



- con agitación y luego se le añadieron durante un periodo de unas 6 horas 455,0 partes de estireno, 235,0 partes de acrilonitrilo y 4,8 partes de terpinoleno como agente transferidor de cadenas. La emulsión se mantuvo
5. a temperatura durante una hora con agitación, se enfrió, se coaguló y el copolímero de injerto fué luego lavado y secado. El copolímero de injerto resultante presentaba una relación entre superestrato y substrato de 1,0:1,0 aproximadamente y el tamaño medio de partícula, basado
10. en un promedio numérico, era aproximadamente de 0,14 micras.

Parte C

- En un mezclador de extrusión se añadieron 200,0 partes del copolímero de injerto producido en la parte
15. A, 424,0 partes del copolímero de injerto producido en la Parte B y 304,0 partes de un copolímero de estireno-acrilonitrilo (70:30). Así, se obtuvo una composición que contenía aproximadamente un 16,0% en peso del substrato de caucho.

20. El valor de la resiliencia, en el ensayo Izod, de la composición resultó ser de 0,57 kgrámetros por cada 25,4 mm de muesca y el porcentaje de contracción del 42,0%. Las piezas de moldeo presentaban un valor Hunter de brillo de 23.

25. EJEMPLO DOS

Parte A

- Se repitió sustancialmente el proceso de la Parte A del ejemplo Uno utilizando solamente 16,0 partes de la solución acuosa de persulfato potásico, 40,0 partes de estireno y 21,0 partes de acrilonitrilo. La cantidad
30. de agua añadida al látex de caucho fue de 403,0 partes.



33735928 FEB 1967

El copolímero de injerto resultante presentaba una relación entre superestrato y substrato de 10,0:100,0 aproximadamente.

Parte B

5. Se mezclaron 200 partes del copolímero de injerto de la Parte A anterior en el mezclador de extrusión con 456,0 partes del copolímero producido en la Parte B del ejemplo Uno y 347,0 partes de estireno-acrilonitrilo, para producir una polimezcla.

10. Las piezas de moldeo producidas con la composición anterior tenían una resiliencia, en el ensayo Izod de 0,74 kilográmetros por cada 25,4 mm de muesca y un valor Hunter de brillo de 43. El porcentaje de contracción fue del 43,0%.

EJEMPLO TRES

15.

Parte A

Se repitió sustancialmente el procedimiento de la parte B del ejemplo Uno con la excepción de que se emplearon 800,0 partes del látex de caucho, 500,0 partes de estireno, 263,0 partes de acrilonitrilo, 5,3 partes de terpinoleno, 265,0 partes de la solución acuosa de persulfato potásico y 1.097,0 partes de agua.

20.

Parte B

25. Se preparó una polimezcla mediante mezclado por extrusión de 515,0 partes del copolímero de injerto de la Parte A anterior, 287,0 partes de copolímero de estireno-acrilonitrilo y 200,0 partes del copolímero de injerto producido en la Parte A del ejemplo Dos anterior.

25.

30. Las piezas de moldeo producidas con la composición tenía una resiliencia, en el ensayo Izod de 0,72 kilográmetros por cada 25,4 mm de muesca y un valor Hunter de bri-

30.



337359<sup>28 FEB</sup>

llo de 45. El porcentaje de contracción era del 42,0%.

EJEMPLO CUATRO

Parte A

5. Se preparó una primera composición utilizando un solo copolímero de injerto que tenía una relación entre su perestrato y substrato de 50:100. Los interpolímeros de la matriz y del superestrato eran de estireno-acrilonitrilo (70:30), comprendiendo el substrato de caucho aproximadamente un 16,0% en peso de la composición total. El valor de la resiliencia de esta composición resultó de 0,92 kilográmetros por cada 25,4 mm de muesca y el valor Hunter de brillo era de 0.

Parte B

15. Se preparó una composición similar que contenía un solo copolímero de injerto con una relación entre superestrato y substrato de 200:100. El valor de la resiliencia, en el ensayo Izod, de esta composición era de 0,08 kilográmetros por cada 25,4 mm de muesca y el valor Hunter de brillo era de 97.

Parte C

20. Se preparó una mezcla de iguales cantidades de los copolímeros de injerto de las partes A y B anteriores en una polimezcla que contenía un 16,0% en peso de caucho total. Las piezas de moldeo de dicha composición tenían una resiliencia, en el ensayo Izod, de 0,76 kilográmetros por cada 25,4 mm de muesca y un valor Hunter de brillo de 67. Así, puede verse que la mezcla que contiene el componente altamente injertado y el componente escasamente injertado combinados, mostró un equilibrio de propiedades muy conveniente.
- 25.
30. Por la anterior descripción detallada y por los

337359



ejemplos, resultará fácilmente evidente que la presente invención proporciona una nueva polimezcla de caucho que muestra un equilibrio de propiedades altamente conveniente y que ofrece la oportunidad de una fácil adaptación de propiedades mediante variación en las cantidades relativas de los dos componentes de injerto, la relación de injerto del copolímero de bajo injerto y la cantidad total de los componentes de injerto combinados en la composición. Seleccionando unos valores óptimos, las composiciones muestran un equilibrio de propiedades extremadamente conveniente.

Puede verse que la presente invención ofrece la oportunidad de almacenar componentes que pueden mezclarse entre sí y con interpolímero sin injertar que proporcionan la matriz, a fin de producir una amplia variedad de composiciones de las propiedades deseadas. Como se comprenderá fácilmente, puede emplearse el equipo existente para preparar los componentes de injerto de caucho y la matriz interpolímera. En consecuencia, los procedimientos y composiciones de la presente invención son relativamente económicos y fáciles de emplear.

Es evidente que pueden efectuarse muchas variaciones en los procedimientos expuestos sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.

25.

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

30.



337359

- se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº Ser. 535.752 de 21 de Marzo de 1966, acogiendo 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 Inven  
5. ción por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLIMEZCLA", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la preparación de una po  
lomezcla, caracterizado porque comprende las operaciones siguientes: (A) la polimerización de una primera mezcla polimerizable que contiene una formulación monómera y un caucho prepolimerizado para injertar por lo menos una por  
15. ción de los monómeros en polimerización sobre dicho caucho y proporcionar un primer copolímero de injerto, consistiendo la citada formulación monómera, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado, presentando el primer copo  
20. límero de injerto referido una relación entre superestrato y substrato de 5,0 a 35,0:100,0, preferentemente de 10,0 a 20,0; (B) la polimerización de una segunda mezcla polimerizable que contiene una formulación monómera y un caucho prepolimerizado para injertar por lo menos una por  
25. ción de los monómeros en polimerización sobre el citado caucho y para proporcionar un segundo copolímero de injer  
to, consistiendo dicha formulación monómera, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado, presentando el segundo copolí  
30. mero de injerto citado una relación entre superestrato y



337359<sup>28F</sup>

- substrato de 50,0 a 250,0:100,0 preferentemente de 60,0 a 150:100,0; y (C) el mezclado del primer y segundo copolímeros de injerto mencionados para proporcionar una polimezcla en la que dichos copolímeros de injerto comprenden del 1,0 al 70,0% preferentemente del 10,0 al 50,0% en peso de la misma y en la que el primer copolímero de injerto referido comprende aproximadamente del 20,0 al 97,0% preferentemente del 40,0 al 80,0% en peso del peso total de los copolímeros de injerto combinados.
- 5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático monovinilideno de las citadas formulaciones monómeras es estireno.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado nitrilo insaturado de dichas formulaciones monómeras es acrilonitrilo.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el caucho de la primera y segunda mezclas mencionadas es seleccionado entre el grupo consistente en homopolímeros de caucho dieno e interpolímeros de caucho que contienen por lo menos un 75,0% en peso de un dieno conjugado.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático monovinilideno y el citado nitrilo insaturado comprenden por lo menos un 75,0% en peso de las formulaciones monómeras de la primera y segunda mezclas citadas.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer copolímero de injerto mencionado presenta una relación entre superestrato y subs-

337359

FEB



trato de 10 a 20,0:100 aproximadamente, y en el que el segundo copolímero de injerto referido presenta una relación de 60,0 a 150:100 aproximadamente.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el primer copolímero de injerto citado presenta una relación entre superestrato y subtrato, y se encuentra presente en la polimezcla, de la siguiente manera:

	Relación	Porcentaje de copolímeros de injerto totales.
10.	5 - 10:100	20 - 40
	10 - 15:100	40 - 60
	15 - 20:100	50 - 80
	20 - 25:100	60 - 85
	25 - 30:100	75 - 95
15.	30 - 35:100	85 - 97

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático monovinilideno de las mencionadas formulaciones monómeras es estireno y en el que dicho nitrilo insaturado de las citadas formulaciones es acrilonitrilo, y en el que el estireno y acrilonitrilo mencionados comprenden por lo menos un 75,0% en peso de los interpolímeros de los superestratos de injerto mencionados de dichos copolímeros de injerto.

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los mencionados copolímeros de injerto tienen un tamaño medio de partícula, basado en un promedio numérico, de 0,08 a 0,15 micras aproximadamente.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla polimerizable de dichas

337359

7-30-  
FEB. 1967



operaciones de polimerización es una emulsión del caucho prepolimerizado y de formulación monómera.

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la mezcla de dichos primer y segundo copolímeros injerto se le agrega un interpolimero de un hidrocarburo aromático monovilideno y un nitrilo insaturado de manera que se obtenga una polimezcla en la que dichos primer y segundo copolímeros de injerto comprende de un 1 a un 70% en peso de la polimezcla.

10. 12.- Procedimiento para la preparación de una polimezcla, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

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

Madrid,

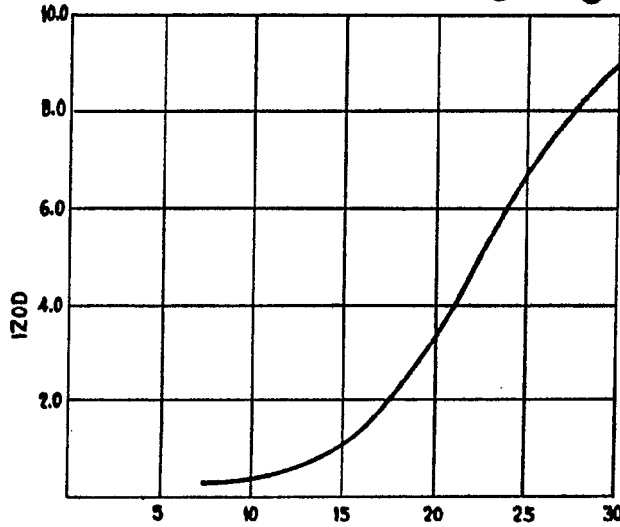
MONSANTO COMPANY.

SOMEZ ABERO Y MODEI

Firmado: L. Hernández Ruiz

337359

337359



ESCALA  
VARIABLE

FIG. 1

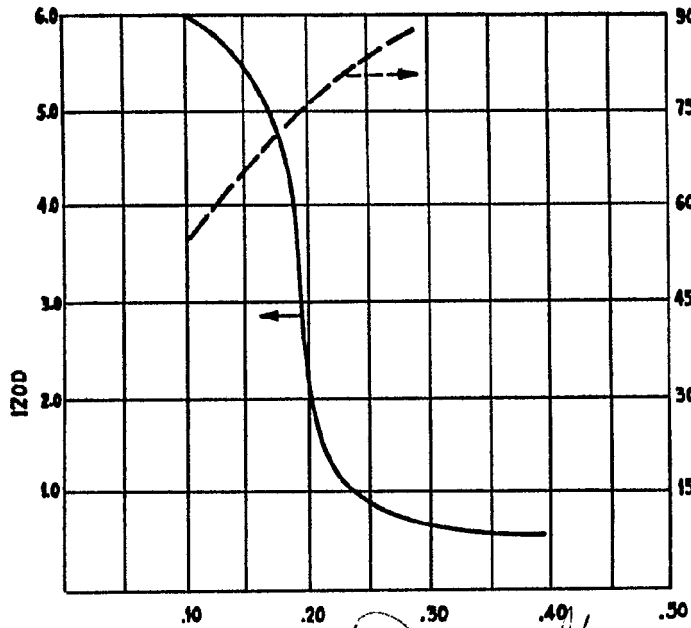


FIG. 2

28 FEB 1967

