

338292



PATENTE DE INVENCION

Your File Nº 37603/HP-29/57.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA
POLIMEZCLA":

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana,
residente en: 800 North Lindbergh Boulevard,
ST. LOUIS 66, MISSOURI, EE.UU. de A.

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Seguidamente se describirá una polimezcla
dotada de una matriz de un interpolímero de hidro-
carburo aromático monovinilideno y un nitrilo insa-
turado, así como un primer y un segundo copolímeros
de injerto, cada uno de ellos provistos de un substrato

5.

338292

- 2 -

21 MAR 1967

- de caucho y un superestrato de un interpolímero de un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado. El primero y el segundo copolímeros de injerto tienen un tamaño de partícula medio, basado en un promedio numérico, de 0,8 a 2,0 micras aproximadamente, y de 0,01 a 0,25 micra, respectivamente. Los copolímeros de injerto combinados comprenden del 1,0 al 70,0% en peso de la polimezcla y el segundo copolímero de injerto comprende aproximadamente del 70,0 al 97,0% en peso de los copolímeros de injerto combinados.

- Se describirá un procedimiento de producción de tales polimezclas, en el que los dos copolímeros de injerto son preparados separadamente y luego mezclados. Preferiblemente, el primer copolímero de injerto se prepara mediante polimerización en suspensión y el segundo copolímero de injerto mediante polimerización en emulsión. Pueden incluirse discrecionalmente otros componentes.

20. REFERENCIA A UNA SOLICITUD RELACIONADA.

La presente solicitud es una continuación en parte de la solicitud copendiente Nº 535.962, depositada el 21 de marzo de 1966, que lleva el mismo título y corresponde al mismo inventor.

25. ANTECEDENTES DE LA INVENCION.

- Como es bien sabido, las polimezclas de cauchos con interpolímeros del tipo de estireno/acrilonitrilo presentan ventajas en cuanto a la provisión de composiciones de propiedades deseables, incluyendo solidez y resistencia química, además de proporcionar



338292

una buena capacidad de formación. Generalmente, el incremento del contenido en caucho es ventajoso para incrementar la solidez, pero al incrementarse el contenido en caucho se experimenta cierta reducción en otras propiedades, tales como en el brillo.

5.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva polimezcla de caucho con un interpolímero consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado que muestra un equilibrio de propiedades altamente deseable.

10.

Otro objeto es proporcionar tal polimezcla, que sea formulada con relativa facilidad y economía y que ofrezca la oportunidad de una fácil adaptación de propiedades a partir de componentes standard y de fácil almacenamiento.

15.

Otro objeto es la provisión de tal polimezcla, que posea una elevada resiliencia, un buen brillo y buenas propiedades tensiles y que presente un alto grado de adaptabilidad.

20.

Otro objeto es la provisión de un procedimiento fácil y relativamente económico de preparación de tales polimezclas caucho-interpolímero que permita la utilización del equipo y técnicas existentes para la preparación de sus componentes de caucho injertados.

25.

RESUMEN DE LA INVENCION.

Se ha descubierto ahora que los citados objetos y ventajas, así como otros relacionados, pueden conseguirse fácilmente en una composición que comprenda una polimezcla de (A) una matriz de un interpolímero

30.



- consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado; (B) un primer copolímero de injerto provisto 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 provisto 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 tiene un tamaño de partícula medio, basado en un promedio numérico, de 0,8 a 2,0 micras aproximadamente y por lo menos un 75% de las partículas es de un orden de tamaño de 0,7 a 2,1 micras. El otro copolímero de injerto tiene un tamaño medio de partícula, basado en un promedio numérico, de 0,01 a 0,25 micras y por lo menos un 75,0% de las partículas es de un orden de tamaños de 0,005 a 0,30 micras. Los dos copolímeros de injerto combinados comprenden del 1,0 al 70,0% en peso de la mezcla total y el copolímero de pequeño tamaño de partícula comprende aproximadamente del 70,0 al 96,0% del peso total de los copolímeros de injerto combinados.
5. En la determinación del tamaño de partícula, se prepara una dispersión del copolímero de injerto y se toma una microfotografía electrónica de la misma. Para obtenerse un promedio numérico representativo, deberán medirse y contarse aproximadamente de 200 a 1.000 partículas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

338292

- 5 -



- La teoría operativa no se comprende del todo, pero se supone que las partículas de injerto de caucho grandes proporcionan un grado básico de solidez, que es luego extendido por las partículas de injerto de caucho pequeñas, de tal manera que el brillo y las propiedades tensiles de la composición se mantienen en niveles convenientes. Evidentemente, las partículas pequeñas llenan espacios entre las partículas grandes y acentúan la solidez de la mezcla, consiguiendo al mismo tiempo cierta homogeneidad del injerto de caucho dentro de la matriz.

EL INTERPOLIMERO.

- Los interpolímeros de la presente invención, tanto de los superestratos del injerto, como de la matriz 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, de los interpolímeros. Más convenientemente, 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 agentes de transferencia de cadenas, modificadores, etc.

- Como se comprenderá fácilmente, los interpolímeros para los superestratos de injerto deberán ser compatibles con el interpolímero de la matriz, a fin de obtener buenas propiedades que requieran la pre

338292

- 6 -



- sencia de los monómeros similares. Más convenientemente, los interpolímeros de los superestratos se aproximarán estrechamente a la composición química del interpolímero de la matriz, a fin de conseguir
5. un emparejamiento de las propiedades químicas, siendo en consecuencia deseable que los superestratos de ambos copolímeros de injerto se aproximen estrechamente entre sí. Además, se supone que se obtiene así una mayor unión química, con la mejora correspondiente
 10. en las propiedades químicas. Además, mediante el estrecho emparejamiento de ciertos interpolímeros usados en la matriz y en el superestrato, tales como los que contienen acrilato, es posible obtener un alto grado de translucidez y una sustancial transparencia.
 15. Sin embargo, se comprenderá que pueden resultar convenientes 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, y que algunas desviaciones pueden producirse inherentemente como resultado de variables del proceso.
 - 20.

- Como ejemplos de los hidrocarburos aromáticos monovinilídenos que pueden usarse en los interpolímeros, figuran el estireno; compuestos monoaromáticos monovinilídenos alfa-alquílicos, por ejemplo, alfa-metilestireno, alfa-etil-estireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metildialquilestirenos, etc.; alquil estirenos sustituidos en el anillo, por ejemplo, vinil tolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; haloestirenos sustituidos en
- 25.
 - 30.

338292

- 7 -

21



- el anillo, por ejemplo o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.; estirenos halosustituídos o alquilsustituídos en el anillo, por ejemplo, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.; vinil naftaleno, vinil antraceno, etc. Los alquil-sustituyentes tienen generalmente de 1 a 4 átomos de carbono y pueden incluir grupos isopropílicos e isobutílicos. Si se desea, pueden emplearse mezclas de tales monómeros aromáticos monovinilídenos.
- 5.
- 10.
- Como ejemplos de los nitrilos insaturados que pueden emplearse en los interpolímeros, figuran el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y mezclas de ellos.
- 15.
- Como ejemplos de los monómeros que pueden interpolimerizarse con los hidrocarburos aromáticos monovinilídenos y nitrilos insaturados, figuran los 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, etc.; ácidos monobásicos alfa-insaturados o beta-insaturados y derivados de ellos, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexílo, ácido metacrílico y sus correspondientes ésteres, acrilamida, metacrilamida; haluros vinílicos, tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, etc.; cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc.; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; maleatos o fumaratos de dialquilo, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, los correspondientes fumaratos,
- 20.
- 25.
- 30.

338292

- 8 -



etc. Como es sabido en el arte, la cantidad de estos comonomeros que puede incluirse en el interpolimero variará como resultado de varios factores.

5. Además, la formulación monómera en el momento de la polimerización puede incluir un polímero preformado o un material parcialmente polimerizado, tal como hidrocarburo aromático monovinilideno parcialmente polimerizado o interpolimero 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.
15. Desde el punto de vista de una práctica comercial altamente ventajosa, las formulaciones monómeras 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.
- 20.

LA MATRIZ.

25. Como es bien sabido en el arte, la polimezcla se produce polimerizando los monómeros en presencia del caucho preformado. Se supone que una porción del polímero formado se injerta en el caucho preformado, puesto que generalmente no es posible extraer el caucho de la masa polimerizada con los habituales disolventes del caucho, aunque parte del polímero de caucho pueda no hallarse en efectiva combinación química con el polímero.
- 30.



- Como ordinariamente no es alcanzable una eficiencia de injerto del 100%, por lo menos, una porción de los monómeros polimerizados en presencia del caucho preformado no se combinará químicamente con éste, a fin de proporcionar una matriz para los copolímeros de injerto. Esta porción puede incrementarse o disminuirse, dependiendo de la relación entre monómeros y caucho, la formulación monómero particular, la naturaleza del caucho y las condiciones de polimerización. Generalmente, los interpolímeros preparados sin la inclusión de caucho se compondrán con material procedente de las reacciones de polimerización de injerto para obtener la composición deseada.
5. Puede utilizarse cualquiera de los procedimientos ordinarios de polimerización para efectuar la polimerización del superestrato no injertado, es decir, procedimientos en masa, en suspensión y en emulsión o combinaciones de ellos. Tales técnicas son bien conocidas y se describen aquí también con relación a las reacciones de copolimerización de injerto.
10. Puede utilizarse cualquiera de los procedimientos ordinarios de polimerización para efectuar la polimerización del superestrato no injertado, es decir, procedimientos en masa, en suspensión y en emulsión o combinaciones de ellos. Tales técnicas son bien conocidas y se describen aquí también con relación a las reacciones de copolimerización de injerto.
15. Puede utilizarse cualquiera de los procedimientos ordinarios de polimerización para efectuar la polimerización del superestrato no injertado, es decir, procedimientos en masa, en suspensión y en emulsión o combinaciones de ellos. Tales técnicas son bien conocidas y se describen aquí también con relación a las reacciones de copolimerización de injerto.
20. Puede utilizarse cualquiera de los procedimientos ordinarios de polimerización para efectuar la polimerización del superestrato no injertado, es decir, procedimientos en masa, en suspensión y en emulsión o combinaciones de ellos. Tales técnicas son bien conocidas y se describen aquí también con relación a las reacciones de copolimerización de injerto.

EL SUBSTRATO DE CAUCHO.

- Como substrato del copolímero de injerto, son utilizables varios cauchos en los que puede injertarse el interpolímero durante la polimerización en presencia de los mismos, incluyéndose entre ellos cauchos dienos, cauchos de etileno-propileno, cauchos acrilatos, cauchos poliisoprenos y mezclas de ellos, así como interpolímeros de los mismos entre sí o con
25. Como substrato del copolímero de injerto, son utilizables varios cauchos en los que puede injertarse el interpolímero durante la polimerización en presencia de los mismos, incluyéndose entre ellos cauchos dienos, cauchos de etileno-propileno, cauchos acrilatos, cauchos poliisoprenos y mezclas de ellos, así como interpolímeros de los mismos entre sí o con
30. Como substrato del copolímero de injerto, son utilizables varios cauchos en los que puede injertarse el interpolímero durante la polimerización en presencia de los mismos, incluyéndose entre ellos cauchos dienos, cauchos de etileno-propileno, cauchos acrilatos, cauchos poliisoprenos y mezclas de ellos, así como interpolímeros de los mismos entre sí o con

338292



otros monómeros copolimerizables.

- Los cauchos preferidos son cauchos dienos 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°C, y preferiblemente no superior a -20°C, según determinación mediante ensayo ASTM, D-746-52T) de uno o más 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Tales cauchos
5. incluyen homopolímeros e interpolímeros de 1,3-dienos conjugados, con hasta una cantidad igual, en peso, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados y copolimerizables, tales como hidrocarburos aromáticos monovinilidenos, (por ejemplo, estireno; un aralquil-
10. estireno, tal como o-, m- y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-terc-butiles-tireno, etc.; un alfa-alquilestireno, tal como alfa-
15. metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metil-estireno, etc.; vinil naftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos arhalo-monovinilidenos (por ejemplo, los
20. 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-etilhe-
25. xilo, 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,
30. propileno, etc.); piridinas; ésteres vinílicos (por

338292¹¹ -



ejemplo, acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc.); haluros vinilos y vinilidenos (por ejemplo, los cloruros y bromuros vinilos y vinilidenos, etc.) etc.

5. 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 la disolución del caucho en los monómeros durante la reacción de polimerización de injerto, particularmente durante una reacción de polimerización en masa o en suspensión.
10. Además, un excesivo enlace transversal puede tener por resultado la pérdida de las características elásticas.
15. 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 dimetacrilatos de alcoholes polihídricos, por ejemplo, dimetacrilato de etilen glicol, etc.
20. Un grupo preferido de cauchos es el constituido por los que consisten esencialmente en el 75 al 100% en peso de butadieno y/o isopreno y hasta el 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. Sub-
25. tratos particularmente ventajosos son el homopolímero
- 30.

338292



de butadieno o un interpolímero del 90 al 95% en peso de butadieno y del 5 al 10% en peso de acrilonitrilo o estireno.

- Corrientemente se emplean varias técnicas
5. 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 útil como base para la polimerización en emulsión del copolímero de injerto.
 10. PROCEDIMIENTOS DE POLIMERIZACION DE INJERTO.

Los copolímeros de injerto se preparan polimerizando monómeros del interpolímero en presencia del substrato de caucho preformado, generalmente de acuerdo con técnicas convencionales de polimerización de injerto, que implican una polimerización en suspensión, en emulsión o en masa o combinaciones de ellas. En tales reacciones de polimerización de injerto, el substrato de caucho preformado se disuelve generalmente en los monómeros y esta mezcla es polimerizada para combinar químicamente o injertar, por lo menos, una porción del interpolímero en el substrato de caucho. Según sea la relación entre los monómeros y el substrato de caucho, así como las condiciones de polimerización, es posible producir el deseado grado de injerto del interpolímero en el substrato de caucho y la polimerización de interpolímero sin injertar, para proporcionar una porción de la matriz al mismo tiempo.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 30. Aunque la cantidad de superestrato interpolímero injertado en el substrato de caucho puede variar entre tan solo 10 partes en peso por 100 partes de

338292

- 13 -



substrato y hasta 250 partes por cada 100 partes, y más aún, los copolímeros de injerto preferidos tienen una relación entre superestrato y substrato de 30-200: 100 aproximadamente y más convenientemente de 70-150:100.

5. Con relaciones de injerto superiores a 30:100, se obtiene generalmente un grado de mejora muy conveniente en varias propiedades.

10. Para reducir al mínimo las necesidades de equipo separado, puede utilizarse el mismo procedimiento de polimerización para preparar ambas proporciones de componentes de injerto de caucho, así como cristal o interpolímero sin injertar para uso como matriz, cuando se requiera. Generalmente, los tamaños de partícula del copolímero de injerto pueden variarse diversificando el tamaño del substrato de caucho empleado.
15. Por ejemplo, un látex de caucho que tenga ordinariamente un tamaño de partícula relativamente pequeño, es decir, inferior a 0,2 micra aproximadamente, puede encremarse, mediante el uso de sales metálicas polivalentes para obtener la aglomeración o coagulación de una serie de partículas de caucho pequeñas en una masa mayor. Durante la reacción de injerto, los monómeros en polimerización se injertarán sobre este aglomerado y proporcionarán así un copolímero de injerto de mayor tamaño. Además, pueden utilizarse técnicas de nucleación durante la polimerización del caucho y/o durante la polimerización del copolímero de injerto, para variar el tamaño de las partículas así producidas.
- 20.
- 25.

30. Los agentes de transferencia de cadena o reguladores del peso molecular ejercen también efecto



- sobre el tamaño del copolímero de injerto producido, particularmente en reacciones de polimerización en masa y en suspensión. El efecto del ritmo de adición de los agentes de transferencia de cadenas se analizará más adelante. La viscosidad de la mezcla en polimerización tiende también a afectar al tamaño de las partículas condensadas de los polímeros.
- 5.
- En cierto grado, el enlace transversal y la relación entre el superestrato y el substrato en el copolímero de injerto tienden a afectar al tamaño de partícula de los copolímeros de injerto, en razón a una evidente tendencia de las partículas a agregarse o aglomerarse al reducirse el grado de injerto y/o de enlace transversal.
- 10.
- Las partículas copolímeras de injerto producidas en varios procedimientos de polimerización pueden aglomerarse mediante diversas técnicas en la recuperación de ellas, tal como durante las técnicas de coagulación y/o desaguado. El calor y otras condiciones de polimerización, tales como catalizadores, niveles de monómeros, ritmo de adición de éstos, etc., tienden también a afectar al tamaño de partícula de los copolímeros de injerto producidos por aquélla.
- 15.
- 20.
- Sin embargo, pueden utilizarse diferentes técnicas de polimerización para producir los dos tamaños diferentes de partículas copolímeras de injerto, basándose en inherentes características del proceso. En la práctica, se ha observado la conveniencia de utilizar un procedimiento de polimerización en emulsión para formar las partículas menores de injerto y un procedimiento
- 25.
- 30.



- de polimerización en masa-suspensión para formar las partículas mayores, puesto que se producen partículas altamente esféricas dentro de una gama de tamaños relativamente estrecha. Generalmente, la copolimerización de injerto produce inherentemente enlace transversal y éste puede acentuarse mediante selección de condiciones del procedimiento para asegurar la disgregación de las partículas copolímeras.
5. Se comprenderá que tanto los componentes copolímeros de injerto de partículas grandes como los de partículas pequeñas pueden proporcionarse mediante mezclas de dos o más copolímeros de injerto separadamente formados de distintas propiedades, a fin de diversificar más aún los beneficios de la presente invención.
10. Por ejemplo, el copolímero de injerto de partícula pequeña puede consistir en una coagulación de dos látex copolímeros de injerto diferentes, que tengan distintas relaciones entre superestrato y substrato o bien los copolímeros de injerto de partículas grandes pueden formarse mediante dos diferentes productos en suspensión con variables relaciones entre superestrato y substrato.
15. 20.

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN MASA-SUSPENSION.

25. En un procedimiento de polimerización en masa-suspensión combinado, muy conveniente, se cargan los monómeros, el substrato de caucho y el catalizador (así como otros componentes discrecionales) 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 aproximada-
- 30.

338292



- mente y a una presión de 0'07 a 7'0 Kg/cm², hasta que haya sido polimerizada una porción del monómero, generalmente del 15,0 al 50,0% en peso del mismo, con agitación convencional para auxiliar la transferencia de calor durante la reacción. El tiempo necesario para esta polimerización parcial variará dependiendo del catalizador, presiones y temperaturas empleados y de los particulares monómeros y relaciones de ellos. Generalmente, es preferible efectuar tal procedimiento de prepolimerización para convertir aproximadamente del 20,0 al 35,0% en peso del monómero.
5. Puede usarse cualquier catalizador generador de radicales libres en la práctica de esta invención, incluyendo radiación actínica. Es preferible incorporar un adecuado sistema catalizador para polimerizar el monómero, tales como los convencionales compuestos peroxílicos y perazos solubles en monómeros. Catalizadores ejemplificativos son el peróxido di-terc-butílico, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de oleílo, peróxido de toluílo, diperftalato di-terc-butílico, peracetato terc-butílico, perbenzoato terc-butílico, peróxido de dicumilo, carbonato isopropílico 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, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de ciclopenteno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-terc-butilcumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, etc., y mezclas de ellos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- El catalizador se incluye generalmente en una proporción 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.
- 5.
- 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 1,0% en peso del material polimerizable. Además, puede ser deseable incluir cantidades relativamente pequeñas de antioxidantes o estabilizadores, tales como los fenoles alquilados convencionales, aunque éstos pueden añadirse durante la polimerización o después de ella.
- 10.
- 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 N^o 2.945.013 concedida el 12 de Julio de 1960 y la patente estadounidense N^o 3.051.682, concedida el 28 de Agosto de 1962. También pueden añadirse auxiliares dispersantes secundarios para obtener la suspensión deseada del jarabe en el agua. El agente suspensor se añade de modo conveniente al agua, aunque
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 30.



338292

tal polimerización ulterior se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 170°C aproximadamente, durante un período 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, cualesquiera monómeros sin reaccionar o componentes residuales volátiles son separados y se recuperan las perlas polímeras mediante centrifugación, lavándose y secándose seguidamente.

5.

10.

Como variante, los monómeros y el substrato de caucho pueden ser suspendidos en agua inicialmente y realizarse toda la reacción de polimerización en suspensión. En cualquier procedimiento, pueden introducirse adicionales monómeros, catalizados y otros componentes en la formulación polimerizable en diversas etapas del procedimiento de polimerización, si se desea.

15.

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN EMULSION.

20.

En el procedimiento de polimerización en emulsión, los monómeros y el substrato de caucho son emulsionados en agua mediante uso de adecuados agentes emulsionadores, tales como jabones de ácidos grasos, jabones metálicos alcalinos o amónicos de sulfatos y sulfonatos alquilos o alcarilos de elevado peso molecular, sales ácidas 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 1 a 15 partes apro-

25.

30.

338292



- ximadamente, 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, incluso en relaciones mayores, cuando es deseable una mayor dilución.
5. Si se desea, un látex acuoso formado en la polimerización en emulsión del substrato de caucho puede proporcionar el medio acuoso en el que se incorporan los monómeros, con o sin adicionales agentes emulsionadores, 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 usan varios iniciadores de polimerización de radicales libres y solubles en agua, para la polimerización en emulsión del monómero de caucho, incluyendo catalizadores peroxilos y perazos convencionales y el resultante látex puede usarse como medio acuoso con el que se mezclan los monómeros interpolímeros. De esta manera, el catalizador para
15. la polimerización del caucho puede funcionar en su totalidad o en parte como catalizador para la polimerización de injerto. Sin embargo, puede agregarse catalizador adicional en el momento de la polimerización de injerto. Ejemplos de adecuados catalizadores peroxilos son los peróxidos, persulfatos, perboratos,
20. peracetatos y percarbonatos metálicos alcalinos y el peróxido de hidrógeno. Si se desea, los catalizadores pueden ser activados para formar sistemas de reducción-oxidación. Además, puede ser ventajoso incluir un catalizador soluble en aceite, tal como los anteriormente
- 25.
- 30.

338292²⁰ -

21



identificados para los procedimientos de polimerización en masa-emulsión. Sin embargo, pueden emplearse otros catalizadores generadores de radicales libres, tales como la radiación actínica.

5. Deseablemente pueden incluirse agentes de transferencia de cadenas y otros modificadores de la polimerización, siendo generalmente ventajoso incorporar un alquil mercaptano superior, tal como el terc-dodecil mercaptano, que actúa como promotor y como regulador. Además, pueden añadirse antioxidantes y estabilizadores, tales como los alquil fenoles.
- 10.

La mezcla en emulsión es luego polimerizada en una atmósfera inerte a temperaturas del orden de 20 a 100°C, con agitación. Pueden emplearse presiones de 0.07 a 7.0 Kg/cm² y los monómeros y/o catalizador adicional pueden agregarse incrementada o continuamente durante una porción del ciclo de reacción. La polimerización se continúa hasta que prácticamente la totalidad de los monómeros, es decir, más del 90%, ha reaccionado. Los restantes monómeros y otros componentes volátiles son luego destilados del látex, que es entonces desaguado, lavado y secado.

15.

20.

25. El tamaño de partícula del injerto en emulsión puede variarse mediante técnicas de nucleación, concentración de agente emulsionador, agitación, coagulación del caucho, etc. También puede emplearse la aglomeración de partículas.

TAMAÑO DE PARTICULAS DEL INJERTO.

30. A los efectos de la presente invención, el tamaño medio de partícula se basa en el promedio numé-

338292



- rico de las partículas de los diversos tamaños en cada copolímero de injerto. Se obtiene una microfotografía electrónica de una dispersión y se determina el tamaño de 200 a 1.000 partículas para obtener un promedio.
5. Como anteriormente se indica, un injerto de caucho tiene un tamaño medio de partícula de 0,01 a 0,25 micra, con más del 75% de ellas en el orden de 0,005 a 0,30 micras. Las composiciones preferidas
10. tienen un tamaño medio de partícula del orden de 0,10 a 0,20 micras aproximadamente.
- El otro injerto de caucho tiene un tamaño medio de partícula del orden de 0,80 a 2,0 micras, con más del 75% de las partículas dentro del orden
15. de 0,7 a 2,1 micras de tamaño. Al incrementarse el tamaño medio de partícula dentro de los citados niveles, disminuye el porcentaje en peso del injerto de caucho de gran tamaño de partícula, requerido para la resistencia a los impactos, como puede verse
20. en la figura 1 de los adjuntos dibujos. Sin embargo, un incremento del tamaño medio de partícula por encima de 2,0 micras tiende a reducir al mínimo la acción cooperante, altamente efectiva, de las partículas grandes y pequeñas, disminuyéndose así excesivamente el brillo y empezándose a perjudicar otras propiedades. Al disminuir por debajo de 0,9 micra aproximadamente el tamaño de partícula del copolímero de injerto de partículas grandes, aumenta rápidamente
25. la cantidad del mismo requerida para una resiliencia
30. comparable y resulta más difícil mantener el equilibrio



338292

óptimo de propiedades. En consecuencia, las composiciones de la presente invención utilizan un copolímero de injerto de partículas grandes que tienen un diámetro medio no inferior a 0,8 micras aproximadamente. Las composiciones preferidas utilizan un copolímero de injerto de partículas grandes que tienen un tamaño medio de 0,9 a 1,4 micras, con más del 75% de las partículas dentro del orden de 0,8 a 1,5 micras.

FORMACION DE LA MEZCLA.

10. Los dos copolímeros de injerto pueden mezclarse en la matriz interpolímera sin injertar, mediante varias técnicas. En las técnicas preferidas, los polímeros de injerto son mezclados por extrusión o laminados en molino, con o sin adición a los mismos de interpolímero sin injertar adicional, dependiendo de la cantidad de interpolímero sin injertar presente en los materiales de alimentación que proporcionan los injertos de caucho y el contenido total en injerto de caucho deseado en la mezcla. Como variante, puede prepararse y coagularse un látex mezclado de los injertos de diferentes tamaños de partícula, para proporcionar una masa que contiene los injertos de caucho de los dos niveles de tamaños de partículas deseados en las proporciones apetecidas.
- 15.
- 20.
25. 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 de injerto de caucho, mientras se mantiene constante la relación entre injerto de partículas grandes e injerto total, incrementa la resiliencia Izod de la
- 30.



338292

composición, pero aumenta rápidamente la viscosidad de la mezcla y disminuye la resistencia tensil en el límite elástico y en el punto de rotura, así como el módulo tensil. En consecuencia, las mezclas preferidas contienen aproximadamente del 10,0 al 50,0% en peso de los injertos de caucho combinados y más convenientemente del 20,0 al 40,0% en peso, aproximadamente.

5.

10.

15.

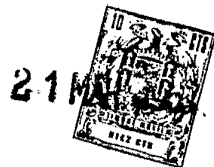
20.

25.

30.

Como es conveniente obtener un equilibrio de propiedades y el tamaño de las partículas grandes tienen generalmente el efecto más notable sobre las propiedades con un contenido total de caucho constante, las composiciones preferidas contienen una relación menor entre el injerto de partículas grandes y el injerto total, al aumentar su tamaño de partícula. El porcentaje en peso óptimo del injerto de partículas grandes, basado en el contenido de copolímero de injerto total, al incrementarse el tamaño de las partículas grandes, se muestra en el gráfico de la figura 2 de los dibujos adjuntos.

Como puede verse por la serie de curvas de impactos iguales de la figura 3, la cantidad de injerto total requerida en la composición para obtener una determinada resiliencia aumenta al reducirse el porcentaje del injerto de partículas grandes en el injerto total. En el gráfico de la figura 4, puede verse el efecto ejercido sobre el brillo por la variación del porcentaje del injerto de partículas grandes en el injerto total. Como queda evidenciado, el brillo queda perjudicado en general adversamente



338292

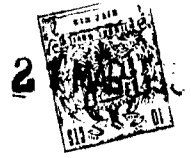
por el incremento en la relación entre injerto de partículas grandes e injerto total. En consecuencia, la relación entre copolímero de injerto de partículas grandes y copolímero de injerto total en las composiciones de la presente invención, no es superior a 30:100.

5. En vista del efecto de la variación del tamaño del injerto de partículas grandes y de su porcentaje de contenido en caucho total, las composiciones contienen conveniente y aproximadamente las relaciones expuestas en la siguiente Tabla 1 y representadas en la figura 2, como se indica anteriormente.

T A B L A 1.

<u>Tamaño del injerto de partículas grandes (promedio numerico), Micras.</u>	<u>Peso del injerto de partículas grandes / Peso del injerto total</u>	
	<u>Valores extremos</u>	<u>Valor óptimo</u>
1,5	3 - 14	6
1,1	4 - 16	8
0,9	5 - 20	10
0,8	8 - 30	15

Se comprenderá fácilmente que pueden añadirse componentes discrecionales a la composición, dependiendo del pretendido uso y de su naturaleza, tales como por ejemplo, rellenos y pigmentos. Generalmente, es necesario incorporar estabilizadores y antioxidantes para evitar la degradación del copolímero de injerto y con frecuencia del interpolímero de la matriz. Aunque los estabilizadores y antioxidantes pueden incorporarse en el momento del mezclado final, general-



338292

mente es más ventajoso incorporar estos componentes en los copolímeros de injerto después de que son formados, a fin de reducir al mínimo toda tendencia a la degradación u oxidación durante el tratamiento y el almacenamiento.

5.

El presente procedimiento permite la preparación de los dos copolímeros de injerto separadamente y del interpolímero de la matriz, también separadamente, siendo almacenables los diversos componentes durante períodos prolongados y mezclándose sólo cuando se requiera para formar la composición deseada. Así, el nivel de caucho o el equilibrio de propiedades pueden variarse mediante selección de porcentajes fácilmente variables de los diversos componentes.

10.

15.

Si se desea, pueden mezclarse cantidades menores de caucho sin injertar en las presentes composiciones para permitir cierta reducción en las cantidades requeridas de copolímero de injerto, pero no deberán exceder aproximadamente del 10% en peso de los copolímeros de injerto combinados, para evitar una reducción de propiedades perjudicial.

20.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS.

25.

La figura 1 es un gráfico que representa el efecto del tamaño de partícula del componente de injerto de caucho grande sobre la resistencia a los impactos de la composición.

30.

La figura 2 es un gráfico en el que se trazan los porcentajes preferidos de los componentes de injerto de caucho grandes contra su tamaño de partícula en las composiciones de la presente invención.



La figura 3 es un gráfico de curvas de impactos iguales, que muestra el efecto de la variación de la relación entre los dos componentes de injerto de caucho; y

5. La figura 4 es un gráfico que representa el efecto de las variaciones en la relación entre los dos componentes de injerto de caucho sobre el brillo de los moldeados producidos con la composición.

DESCRIPCION DE LAS VERSIONES PREFERIDAS.

10. Ejemplificativos de la eficacia de la presente invención son los siguientes ejemplos específicos, en los que todas las partes son en pesc, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1 -

15. PARTE A

A 250,0 partes de un látex de copolímero de butadieno/acrilonitrilo (93:7) que contenía un 50,0% de sólidos y aproximadamente 1,0 parte de jabón de reserva de caucho como emulsionador, se añadieron 70,0 partes de agua, 1,0 parte de jabón de reserva de caucho y 1,0 parte de persulfato potásico.

20. Esta emulsión fue calentada a 65°C con agitación y luego se le añadieron, durante un período de 6 horas aproximadamente, 140,0 partes de estireno, 60,0 partes de acrilonitrilo y 3,0 partes de terpinoleno. La emulsión se mantuvo a temperatura durante una hora después, con agitación, se enfrió, se coaguló mediante la adición de sulfato magnésico y el coagulante fue luego lavado y secado. El copolímero resultante de injerto presentaba una relación entre
- 25.
- 30.

338292



superestrato y substrato de 0,9:1,0 aproximadamente y un tamaño de partícula (promedio numérico) de 0,14 micras aproximadamente.

PARTE B

5. Se disolvieron 14 partes de un caucho de butadieno soluble en 26,0 partes de acrilonitrilo y 60,0 partes de estireno. Se le añadieron 0,07 parte de una mezcla de peracetato de terc-butilo, 0,05 parte de peróxido di-terc-butílico y estabilizadores.
10. La mezcla fue calentada a 100°C con agitación. Se añadió terpinoleno como agente de transferencia de cadenas durante un período de 5 horas aproximadamente, en una cantidad aproximada de 0,1 parte por hora, durante 5 horas aproximadamente, al término de cuyo tiempo se agregó 0,4 parte adicional.

Al 30,0% de conversión de los monómeros, el jarabe parcialmente polimerizado fue dispersado en 120,0 partes de agua, a lo que se añadieron 2,0 partes de estireno y, como agente suspensor, 0,3 parte
20. de un interpolímero de un 95,5% molar de ácido acrílico y un 4,5% molar de acrilato de 2-etilhexilo, de una viscosidad específica de 4,0 aproximadamente, determinada en una solución en agua al 1,0%, a 25°C. La suspensión resultante fue agitada y calentada para
25. polimerizar el monómero restante, enfriada, centrifugada, lavada y secada, para recuperar el copolímero de injerto en forma de pequeñas perlas esféricas. La relación entre superestrato y substrato era aproximadamente de 0,9 a 1,0:1,0 y el tamaño de partícula
30. era de 0,9 micras aproximadamente.

338292



PARTE C

- En un mezclador de extrusión se añadieron 40,0 partes del copolímero de injerto de la Parte A, 43,0 partes del copolímero de injerto de la Parte B y 17,0 partes de copolímero de estireno/acrilonitrilo (70:30). Así, se obtuvo una composición que contenía aproximadamente 38,0 partes de los dos copolímeros de injerto y el copolímero de partículas grandes comprendía aproximadamente un 30,0% en peso de la cantidad total de copolímeros de injerto.

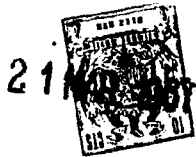
Se prepararon moldeados por inyección a partir de la polimezcla y se efectuaron ensayos sobre ellos para determinar sus propiedades físicas, que se exponen seguidamente:

15.	Impacto Izod	1'09 Kilogrametros
	Brillo Hunter (máximo)	62
	Contracción	20%
	Resiliencia	3'04 Kgrametros/cm ²
	Resistencia tensil elástica	385'3 Kg/cm ²
20.	Resistencia tensil en el punto de rotura	325'5 Kg/cm ²
	Alargamiento al punto de fallo	54 %
	Módulo tensil	0'182 x 10 ⁻⁵ Kg/cm ²

- En consecuencia puede verse por los datos de los ensayos anteriores, que la polimezcla así producida presenta un equilibrio de propiedades muy conveniente, que la hacen adecuada para una amplia variedad de aplicaciones.

EJEMPLO 2 -

- Se repitió sustancialmente el procedimiento



338292

- 5. del Ejemplo 1, con la excepción de que el ritmo de adición de terpinoleno en el procedimiento de la Parte B se varió desde un ritmo de 0,05 parte por hora aproximadamente a 0,2 parte por hora aproximadamente, en una serie de cargas individuales. Al término de unas 5 horas, se había añadido suficiente terpinoleno para proporcionar una adición total del mismo de 0,9 partes.
- 10. El incremento del ritmo de adición de terpinoleno tiende a incrementar el tamaño de partícula del copolímero de injerto. De las polimezclas producidas a partir de las diversas cargas, se prepararon moldeados y se realizaron sobre ellos ensayos de resiliencia Izod. Los datos que indican el efecto de la variación del tamaño de partícula del injerto de caucho de partículas grandes, mientras se mantiene la relación entre el injerto de caucho de partículas grandes y el injerto total, se expone en la figura 1.
- 15. EJEMPLO 3 -
- 20. Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de añadirse una cantidad menor de catalizador y terpinoleno durante el procedimiento de polimerización en emulsión de la parte A. El copolímero de injerto resultante presentaba una relación entre superestrato y substrato de 1,1:1,0 aproximadamente y un tamaño medio de partícula de 0,08 micras aproximadamente.
- 25. Además, el procedimiento de polimerización en masa-suspensión de la Parte B fue ligeramente modi-
- 30.

338292 - 30 -



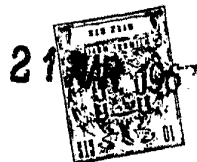
ficado para proporcionar una relación entre estireno y acrilonitrilo en la carga de 74:26. La relación de estireno/acrilonitrilo en el superestrato era de 70:30 aproximadamente.

5. Se preparó una serie de formulaciones utilizando los copolímeros de injerto en diferentes relaciones, y en los cuales se varió también la cantidad total de substrato de caucho presente en las formulaciones, a fin de proporcionar una primera serie en la que el nivel total de caucho fuese del 10,0% en peso de la composición total, una segunda serie en la que el nivel total de caucho fuese del 15,0% en peso y una tercera serie en la que el caucho total fuese del 20,0% en peso. Se determinó el brillo de las composiciones así preparadas y los datos se exponen en la figura 4 de los dibujos.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4 -

- Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo 3, pero se preparó una serie de formulaciones con los dos copolímeros de injerto, en las que el porcentaje de las partículas grandes en el copolímero de injerto total fue incrementado y en las que se varió también el contenido total en caucho de las formulaciones. Los valores Izod sobre impactos de la serie de formulaciones obtenidas se trazan en el gráfico de la figura 3 de los dibujos. A efectos de este gráfico, la línea básica vertical muestra el porcentaje de substrato de caucho en la composición total.
- 20.
- 25.

338292



EJEMPLO 5 -

Se mezclaron los copolímeros de injerto del Ejemplo 3 en un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1, a fin de obtener una composición en la que el substrato de caucho constituyese aproximadamente un 24,0% en peso de aquélla. La relación entre el injerto de caucho de partículas grandes y la cantidad total de injerto de caucho era de 15,0:100,0.

10. Se realizó una serie de ensayos físicos sobre esta composición y los resultados se exponen seguidamente:

	Impacto Izod	0'89 Kilogrametros
	Brillo Hunter (máximo)	60
15.	Contracción	22,5%
	Resistencia tensil a los impactos	4'72 kilogrametros/cm ²
	Resistencia tensil elástica	379'7 Kg/cm ²
	Resistencia tensil a la rotura	282'6 Kg/cm ²
20.	Alargamiento al fallo	43,2 %
	Módulo tensil	0'1792 x 10 ⁻⁵ Kg/cm ²

EJEMPLO 6 -

Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se prepararon y mezclaron los dos copolímeros de injerto en emulsión con el copolímero de injerto en suspensión.

PARTE A.

A 250 partes de un látex de copolímero de butadieno/acrilonitrilo (93:7) que contenía aproximadamente un 45% de sólidos y 3,25 partes de jabón

338292

- 32 -



de reserva de caucho como emulsionador, se añadieron 330,0 partes de agua y 0,3 parte de persulfato potásico.

5. Se preparó una mezcla de 112,0 partes de estireno, 48,0 partes de acrilonitrilo y 1,3 partes de terpinoleno, que se añadió a la emulsión continuamente durante un período de 6 horas aproximadamente, mientras se sometía el reactor a condiciones de polimerización.
10. Durante el ciclo de polimerización, la temperatura se mantuvo aproximadamente entre 65 y 80°C y la presión entre 0 y 1,05 Kg/cm² manométricos, siendo el ciclo total de 8 horas aproximadamente. Se efectuaron adiciones iguales de jabón de reserva
15. de caucho, 0,5 parte cada una, a la mezcla en polimerización a las 3 y 4 horas después de iniciarse el ciclo. Se agregó catalizador persulfato adicional en cinco cantidades iguales de 0,13 parte cada una, después de períodos de una, dos y cuarto, tres y
20. media, cuatro y tres cuartos y seis horas. Se observó que el látex contenía un copolímero de injerto que presentaba una relación entre superestrato y substrato de 80:100 aproximadamente y un tamaño de partícula (promedio numérico) de 0,13 micras.
25. PARTE B
- Se preparó un segundo látex copolímero de injerto utilizando un substrato de caucho de butadieno/estireno (90:10). A un látex que contenía 100,0
30. partes de caucho y aproximadamente 6,0 partes de jabón y 0,2 parte de persulfato potásico, se añadieron

338292



- 50,0 partes de una mezcla de monómeros de estireno y acrilonitrilo (80:20) durante un período de 1,5 horas aproximadamente. Durante el ciclo de polimerización, la temperatura osciló entre 50 y 70°C y la presión varió entre 0 y 1,05 kilos/cm² manométricos. Después de completarse la polimerización, el copolímero de injerto resultó con una relación entre superestrato y substrato de 37:100 aproximadamente y con un tamaño de partícula de 0,05 micras aproximadamente (promedio numérico).

PARTE C

- Se mezcló el látex de la Parte A con el látex de la Parte B en una relación de 943:57 y el látex combinado fue coagulado, lavado y secado para recuperar una masa de caucho.

- Seguidamente, se mezclaron 55,0 partes de la masa anteriormente producida con 18,5 partes de un copolímero de injerto en suspensión producido de manera sustancialmente igual a como se indica en la Parte B del Ejemplo 1 y 26,5 partes de copolímero de estireno/acrilonitrilo (70:30). Se prepararon moldados por inyección a partir de la polimezcla resultante y se efectuaron ensayos sobre ellos para determinar sus propiedades físicas, que se exponen en la siguiente tabla:

Impacto Izod	0,92 Kilogrametros
Brillo Hunter (máximo)	84
Contracción	17,3%
Resistencia tensil elástica	5.200
Temperatura distorsión por calor	83°C
Indice de amarilleamiento	47,4

338292



- Así, puede verse por la anterior descripción y por los ejemplos específicos, así como por los dibujos adjuntos, que la presente invención proporciona una composición dotada de propiedades que
5. pueden variarse fácilmente mediante variación de las cantidades relativas de los dos componentes de injerto y la cantidad total de los componentes de injerto combinados en la composición. Seleccionando valores óptimos, las composiciones exhiben un equilibrio extremadamente conveniente de propiedades. Puede verse
 10. que la presente invención ofrece la oportunidad de una fácil adaptación de propiedades a partir de componentes standard fácilmente almacenados, que pueden mezclarse entre sí y con interpolímero sin injertar
 15. que proporciona la matriz, a fin de ofrecer una amplia variedad de composiciones. Como se comprenderá fácilmente, puede emplearse el equipo existente para preparar los componentes de injerto de caucho y la matriz interpolímera y mediante una adecuada variación
 20. en los materiales de alimentación y/o en los procedimientos de polimerización y/o de recuperación, es posible obtener los copolímeros de injerto de ambos tamaños con el mismo equipo. En consecuencia, los procedimientos y composiciones de la presente invención
 25. son relativamente económicos y fáciles de emplear.

Es evidente que pueden realizarse muchas variaciones en los procedimientos expuestos, sin apartarse del espíritu y ámbito de esta invención.

- NOTA -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del

21 MAR 1967

338292

- invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patente presentadas en Norteamérica, con fechas 21 de marzo de 1966, y 9 de enero de 1967, bajo los números 535.962 y 519.488, respectivamente, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA POLIMEZCLA"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de una polimezcla, caracterizado porque comprende: (A) la polimerización de una primera mezcla polimerizable que contiene una formulación monómera y un caucho prepolimerizado para injertar por lo menos, una porción de los monómeros en polimerización sobre el citado caucho y proporcionar un primer copolímero de injerto de un tamaño medio de partícula, basado en un promedio numérico, de 0,8 a 2,0 micras aproximadamente, teniendo el primer copolímero de injerto referido, por lo menos un 75,0% de sus partículas de un tamaño del orden de 0,7 a 2,1 micras, consistiendo la citada formulación monómera, por lo menos, principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado; (B) la polimerización de una segunda mez-
- 5.
- 10.
- 20.
- 25.
- 30.

338292



1967

- que tiene un tamaño medio de partícula, basado en un promedio numérico de 0,9 a 1,2 micras aproximadamente, teniendo el primer copolímero de injerto referido, por lo menos, un 75,0% de sus partículas
5. de un tamaño del orden de 0,8 a 1,4 micras; (C) la polimerización de una segunda mezcla polimerizable que contiene una formulación monómera y un caucho prepolimerizado para injertar, por lo menos, una porción de los monómeros en polimerización sobre el citado caucho, consistiendo dicha formulación monómera,
10. por lo menos, principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado; (D) la recuperación, de la segunda reacción de polimerización, de un segundo copolímero de injerto que tienen
15. un tamaño medio de partícula, basado en un promedio numérico, de 0,10 a 0,20 micras aproximadamente, teniendo el segundo copolímero de injerto, por lo menos, un 75,0% de sus partículas de un tamaño del orden de 0,05 a 0,25 micras; y el mezclado del primero
20. y segundo copolímero de injerto para proporcionar una polimezcla en la que los referidos copolímeros de injerto comprenden del 10,0 al 50,0% en peso de la misma y en la que el segundo copolímero de injerto comprende aproximadamente del 80,0 al 96,0% del peso total del
25. primero y segundo copolímeros de injerto referidos.

3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático monovinilideno de las citadas formulaciones monómeras es estireno.

30. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicacio-

338292³⁸ -

21 MAR. 1967

nes 1ª y 2ª, caracterizado porque el citado nitrilo insaturado de dichas formulaciones monómeras es acrilonitrilo.

5. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el caucho de la primera y segunda mezclas mencionadas es seleccionado entre el grupo consistente en homopolímeros de caucho dienos e interpolímeros elásticos que contengan, por lo menos, un 75,0% en peso de un dieno conjugado.
10. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el hidrocarburo aromático monovinilideno y el nitrilo insaturado mencionados comprenden, por lo menos, un 75,0% en peso de las formulaciones monómeras de la primera y segunda mezclas mencionadas.
15. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el primero y segundo copolímeros de injerto mencionados, presentan una relación entre superestrato y substrato de 50,0 a 200,0:100,0.
20. 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el primer copolímero de injerto citado tiene un tamaño medio de partícula de 0,9 a 1,4 micras aproximadamente y en el que el segundo copolímero de injerto referido tiene un tamaño medio de partícula de 0,10 a 0,20 micras aproximadamente.
25. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque dichos copolímeros
- 30.



338292

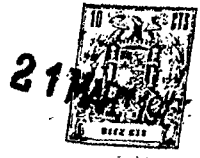
de injerto comprenden aproximadamente del 10,0 al 50,0% en peso de la citada polimezcla.

- 5. 10^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque el primer copolímero de injerto referido tiene un tamaño medio de partícula y se encuentra presente en la composición como sigue:

<u>Tamaño medio de partícula</u>	<u>Porcentaje del injerto total</u>
1.2 - 2.0 Micras	3 - 14
1.0 - 1.2 Micras	4 - 16
- 0.9 Micra	5 - 20
- 0.8 Micra	8 - 30

- 15. 11^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque se añade un interpolímero sin injertar, consistente, por lo menos principalmente, en un hidrocarburo aromático monovinilideno y un nitrilo insaturado, a dichos copolímeros de injerto primero y segundo y se mezcla con ellos durante la citada operación de mezclas.

- 20. 12^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático monovinilideno de las citadas formulaciones monómeras es estireno y en el que el referido nitrilo insaturado de tales formulaciones es acrilonitrilo y en el que el estireno y acrilonitrilo referidos comprenden, por lo menos, un 75% en peso de los interpolímeros de los superestratos de injerto de los



338292

mencionados copolímeros de injerto.

13ª.- "Procedimiento para la fabricación de una polimezcla"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

5.

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

Madrid, 21 MAR 1967
MONSANTO COMPANY,

J. G. ... Y MODEI

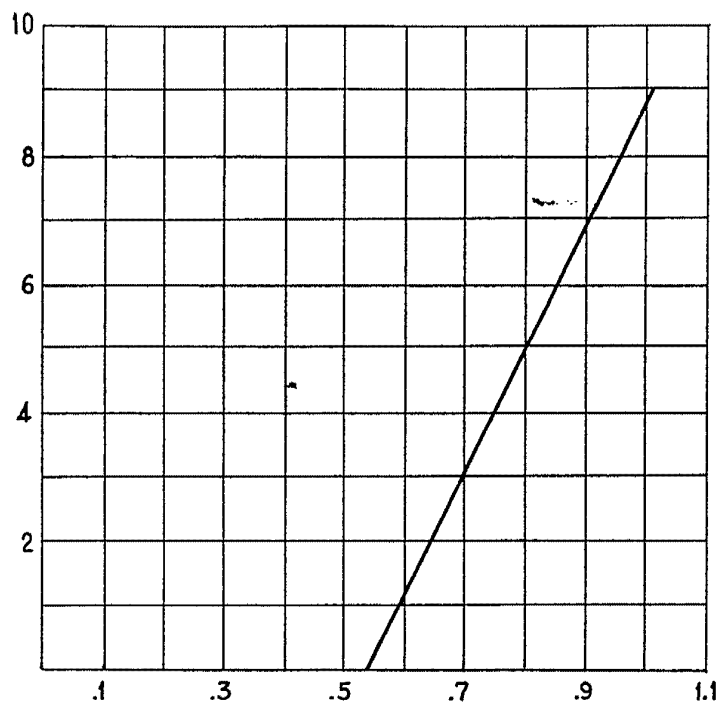


FIG. 1

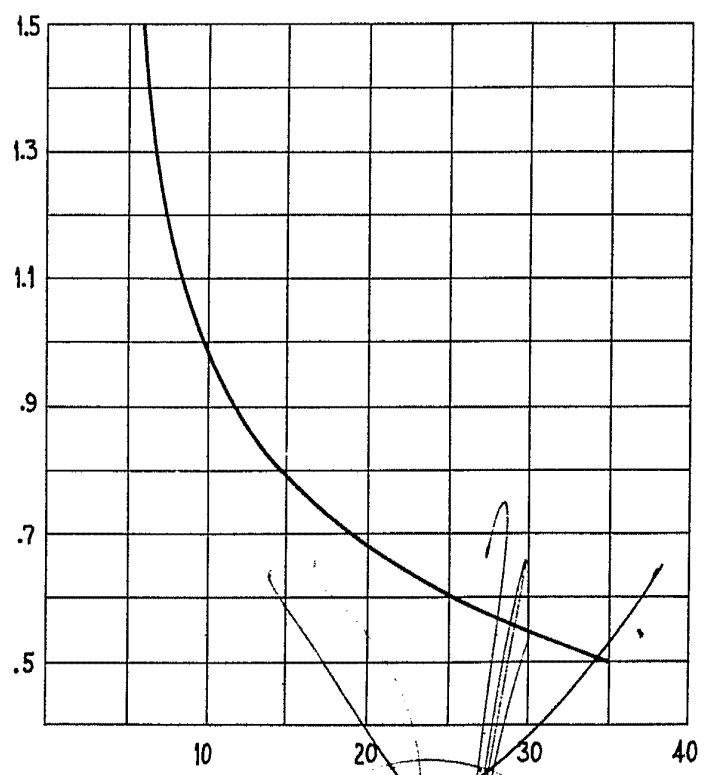


FIG. 2

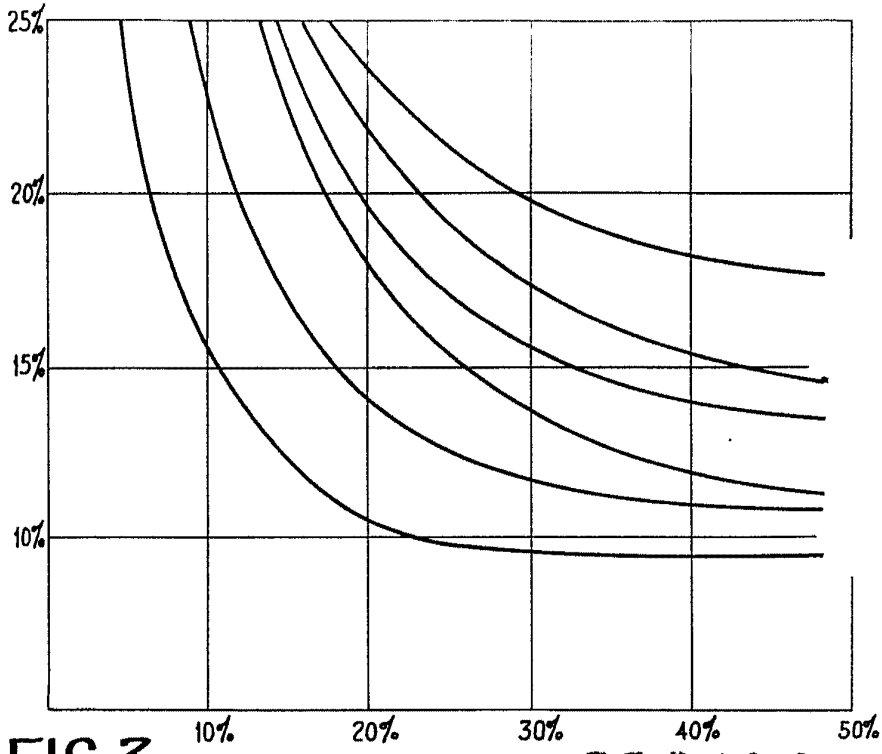


FIG. 3

338292 550 A

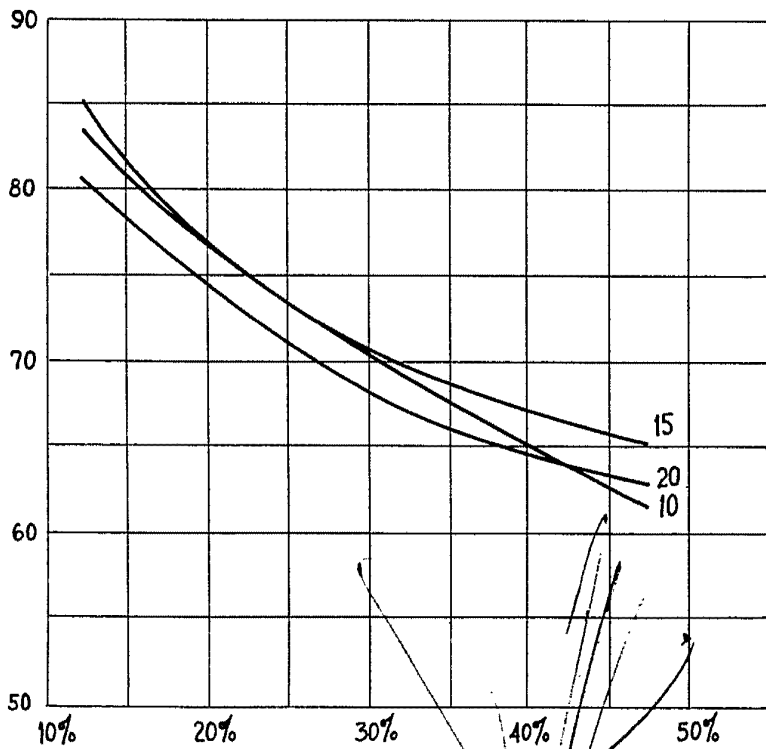


FIG. 4