



PATENTE DE INVENCION

Your File No. 38444/HP-59

3A 01

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COPOLIMEROS DE INJERTO"

- - - - -

Solicitante:

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

- - - - -

Procedimiento para la obtención de copolí-
meros de injerto dotados de una relación de superestra-
to a sustrato de 60 a 150:100, en el que un monómero
diénico se polimeriza en emulsión para proporcionar
5. un plímero diénico que tiene un tamaño de partículas



- de 0,06 a 0,20 micras de diámetro aproximadamente. A este latex se le añaden una formulación monómera de hidrocarburo aromático vinilidénico en una proporción controlada y en presencia de un exceso de catalizador durante, por lo menos, la parte inicial de la adición, para producir un elevado grado de iniciación del injerto en las partículas de caucho. Las condiciones de polimerización, la concentración del catalizador y la adición de monómero se controlan además, de tal modo que se produzca la relación deseada de superestrato a sustrato, y las partículas de latex del copolímero de injerto tengan un diámetro de 0,06 a 0,20 micras aproximadamente.

CAMPO DEL INVENTO

15. Como es bien sabido, las polimezclas de caucho son polímeros de hidrocarburos aromáticos monovinilidénicos, tienen notables ventajas para proporcionar composiciones de propiedades deseables incluyendo la rigidez, la facilidad de tratamiento y la resistencia química. Se han sugerido distintos procesos, y se han utilizado también, para la fabricación de estas polimezclas, incluyendo técnicas de polimerización en emulsión y en suspensión, y polimerización en masa, así como combinaciones de las mismas.
- 20.
25. En general, las técnicas de polimerización en emulsión han alcanzado un grado elevado de empleo y han permitido la utilización de látices acuosos previamente preparados del polímero diénico, para proporcionar el medio de reacción. Se han sugerido también
30. que la relación del superestrato de injerto al sustra



to de caucho pueda variarse entre amplios límites, con modificación en las propiedades de los mismos. Sin embargo, los esfuerzos para proporcionar una relación elevada de superestrato a sustrato, tropieza a menudo con inconvenientes y muchas veces da por resultado copolímeros de injerto de propiedades indeseablemente desequilibradas. El solo aumento de la cantidad de monómeros polimerizables añadidos al latex de caucho, no asegura el aumento deseado en la relación de superestrato a sustrato ni el desarrollo de propiedades ventajosas. Además, el tamaño de las partículas del copolímero de injerto, tiene importancia para obtener el equilibrio deseado de propiedades en una mezcla de caucho elevadamente injertada.

5. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar una nueva polimezcla de cauchos con un polímero de hidrocarburo aromático monovinilidénico, dotada de una relación relativamente elevada de superestrato a sustrato y un equilibrio conveniente de propiedades.

10. Es también un objeto el proporcionar un procedimiento para la preparación de dicha polimezcla, en el que se utilicen técnicas de polimerización en emulsión y condiciones fácilmente regulables para conseguir la operación y las propiedades óptimas.

15. Otro objeto es proporcionar un procedimiento de dicha naturaleza que permita la utilización del equipo existente, y proporcione una notable economía.

RESUMEN DEL INVENTO

20. Se ha comprobado que los objetos anterior-

25.
30.



31 ENE 1969

- mente indicados, pueden conseguirse fácilmente en un procedimiento en el que se prepara una emulsión acuosa que contenga una formulación monómera diénica polimerizable, un catalizador y un agente emulsionador.
5. Esta emulsión se somete a condiciones de polimerización durante un período de tiempo suficiente para polimerizar la formulación monómera diénica, por lo menos al 60% en peso de conversión, mientras que se controla el contenido total en agente emulsionador durante el ciclo de polimerización, para producir y mantener las partículas de latex de un diámetro de 0,06 a 0,20 micras aproximadamente.
- 10.

- Después de la polimerización del monómero diénico al grado de conversión deseado, se mezcla con el latex del polímero diénico una formulación monómera de hidrocarburo aromático monovinilidénico polimerizable, catalizador y un regulador del peso molecular. El monómero se añade al latex durante un período de cuatro horas, por lo menos, y en una proporción adecuada para proporcionar en la mezcla no más de alrededor del 10% en peso, sobre la base del peso del polímero diénico, de formulación monómera sin reaccionar en cualquier momento, durante la adición del primer 50% en peso de la formulación monómera. Análogamente, la proporción de adición se regula durante la edición del último 50% en peso del monómero, para proporcionar en la mezcla no más del 20% en peso aproximadamente de monómero sin reaccionar, en cualquier momento. La cantidad total de formulación monómera añadida al latex es de aproximadamente 80 a 300% en peso
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1969

del polímero diénico.

- El catalizador se añade al latex en una cantidad y en proporciones suficientes para proporcionar un exceso de catalizador durante el período de adición, de por lo menos el primer 50% en peso de la formulación monómera, y para proporcionar el catalizador para la polimerización de la formulación monómera, a través de prácticamente toda la reacción de polimerización. Dado que cualquier exceso apreciable de catalizador que produzca un residuo de catalizador en el polímero, es normalmente indeseable, a causa del efecto sobre las propiedades, la cantidad total de catalizador necesaria para polimerizar la formulación monómera para la terminación práctica, se determina inicialmente. Normalmente, la adición de todo el catalizador primitivamente, no es conveniente para que este proceso añada convenientemente al latex, solo del 20 al 50%. y con preferencia del 20 al 30% de la cantidad total de catalizador, bien inicialmente o durante la adición de las primeras cantidades de polímero. El catalizador adicional se añade a continuación durante la adición de la formulación monómera, para asegurar que la proporción de catalizador añadida sea, por lo menos, superior en un 10% y con preferencia, por lo menos, alrededor de un 15%, a la proporción de formulación monómera añadida durante, como mínimo, la adición del primer 50% de dicha formulación. Por ejemplo el 25% del catalizador puede añadirse al latex antes de la adición de la formulación monómera, y se añaden incrementos del 10 al 15%. durante la adición de cada
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



10 a 15% en peso de formulación monómera, de tal modo que, por lo menos, el 65% del catalizador se ha a ñadido cuando se ha agregado el 50% de la formulación monómera.

5. Es imperativo que exista un exceso de cata lizador durante la primera mitad de la adición de mo nómero, para asegurar que se favorecerá la reacción de injerto.

10. La adición de agente emulsificador durante la reacción de polimerización de injerto, puede crear nuevas partículas de caucho y por tanto, ha de evi- tarse durante por lo menos la adición del primer 30% de la formulación monómera, y con preferencia del pr imer 50%. El único emulsificador adicional que puede precisarse, será para mantener la estabilidad del la tex, la cantidad ha de limitarse para evitar los efe tos perjudiciales sobre el tamaño de las partículas. De este modo, la reacción de injerto, dará por resu l- tado un latex con partículas de injerto de un diáme- tro de 0,06 a 0,20 micras aproximadamente. La mezcla se somete a condiciones de polimerización para poli- merizar la formulación monómera y producir el injer to de, por lo menos, una parte de ella sobre el polí mero diénico, para proporcionar un copolímero de in jerto con una relación de 50 a 150:100 de superestra- to a sustrato.
- 15.
- 20.
- 25.

FORMULACION MONOMERA DIENICA

- Las formulaciones monómeras diénicas contie- nen uno o mas dienos-1,3 conjugados, tales como buta diano, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Pueden
- 30.



- incluir hasta una cantidad igual en peso de uno o más monómeros copolimerizables, monoetilenicamente insaturados, tales como hidrocarburos aromáticos monovinilidénicos (por ejemplo estireno; un aralquilestireno, tal como el o- m- y p- metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-terc-butilestireno, etc.; un alfa-alquilestireno, tal como alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metilestireno, etc.; vinil-naftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos arhalomonovinilidénicos (por ejemplo los o-, m- y p- cloroestirenos, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-cloroestireno etc.); acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilatos alquílicos (por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.) los metacrilatos alquílicos correspondientes; acrilamidas (por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N-butilacrilamida, etc.); cetonas insaturadas (por ejemplo vinilmetilcetona, metilisopropenilcetona, etc.); alfa-olefinas (por ejemplo etileno, propileno, etc.); piridinas; ésteres vinílicos (por ejemplo acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc.); haluros de vinilo y de vinilideno (por ejemplo los cloruros de vinilo y vinilideno y los cloruros y bromuros de vinilideno, etc.); y similares.
25. La formulación monómera diénica puede contener hasta alrededor de 1,0% en peso de un agente de degradación para producir un grado conveniente de degradación en el caucho. Sin embargo debe evitarse la degradación excesiva ya que puede dar origen a la pérdida de las características del caucho.
- 30.



El agente de degradación puede ser cualquiera de los agentes convencionalmente empleados para degradar cauchos diénicos, incluyendo divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, dia
5. crilatos y dimetacrilatos de alcoholes polihídricos, por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, etc.

Un grupo de cauchos preferidos son los constituidos esencialmente por 75 a 100% en peso de buta
10. dieno y/o isopreno; y hasta 25% en peso de un monómero elegido del grupo formado por hidrocarburos aromáticos monovinilidénicos (por ejemplo estireno), y nitrilos insaturados (por ejemplo acrilonitrilo), o mezclas de los mismos. En la práctica, se ha comprobado
15. que los sustratos especialmente ventajosos son el homopolímero de butadieno y los interpolímeros que contengan del 90 al 95% en peso de butadieno y del 5 al 10% en peso de acrilonitrilo o estireno.

20. FORMULACION POLIMERIZABLE DE HIDROCARBURO AROMATICO MONOVINILIDENICO

Las formulaciones polimerizables a injertar en las partículas de caucho diénico en el latex, pueden variar de composición de acuerdo con el sustrato de caucho y las propiedades finales deseadas en el
25. copolímero injertado. En todos los casos, las formulaciones polimerizables incluyen uno o más monómeros hidrocarburos aromáticos monovinilidénicos solos o en combinación con monómeros copolimerizables.

Los monómeros específicos variarán desde
30. luego con el producto deseado. Sin embargo, el proce



- so se emplea muy ventajosamente en la fabricación de polimezclas tipo estireno; o sea, formulaciones monómeras polimerizables que contengan hidrocarburos aromáticos monovinilidénicos, bien solos o bien en combinación con otros monómeros copolimerizables tales como nitrilos insaturados. Cuando se emplea solamente un monómero tipo estireno, entonces el producto resultante será del tipo conocido como un "estireno de impacto". Cuando en la formulación polimerizable se emplean conjuntamente estireno y monómero tipo acrilonitrilo, el producto resultante será del tipo conocido como "ABS". Desde luego, debe tenerse presente que la composición de la formulación polimerizable puede variar entre amplios límites.
- 5.
- 10.
15. Como ejemplos de monómeros de hidrocarburos aromáticos monovinilidénicos, susceptibles de homopolimerizarse o de interpolimerizarse, pueden citarse el estireno; compuestos alfa-alquil-monovinilidénicos monoaromáticos tales como alfa-metilestireno, alfa-etil
20. estireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metildialquil-estirenos, etc; alquilestirenos de anillo sustituido, por ejemplo, viniltolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc; haloestirenos de anillo sustituido, por ejemplo o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc; al
25. quilos de anillo, estirenos de anillo halo-sustituidos, por ejemplo 2-cloro-4-metilestireno, etc; vinilnaftaleno; vinilantraceno, etc. Los sustituyentes alquílicos, en general, tienen de 1 a 4 átomos de carbono y pueden
30. incluir grupos isopropilo e isobutilo. Si se desea,



pueden emplearse mezclas de dichos monómeros aromáti-
cos monovinilidénicos.

- Constituyen ejemplos de otros monómeros vi-
nilidénicos susceptibles de emplearse o interpolime-
5. rizar con los monómeros aromáticos monovinilidéní-
cos, los nitrilos insaturados, tales como acrilonitri-
lo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y mezclas de
los mismos; dienos-1,3 conjugados, por ejemplo buta-
dieno, isopreno, ácidos alfa- o beta-insaturados mo-
10. nobásicos y derivados de los mismos por ejemplo ácido
acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acri-
lato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido meta-
crílico y los ésteres correspondientes de los mismos,
acrilamida, metacrilamida; haluros vinílicos tales co-
15. mo 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
20. como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato
de dibutílo, los fumaratos correspondientes, etc. Co-
mo es sabido en la técnica, la cantidad de estos co-
monómeros que pueden incluirse en un interpolímero, es
variable.

- Las formulaciones preferidas de monómeros
25. polimerizables, contienen por lo menos el 10% en pe-
so de monómero de hidrocarburo aromático monovinili-
dénico y, con preferencia, 50%, como mínimo, en peso del
mismo. Convenientemente contienen un nitrilo insatura-
do que ha de estar presente en la cantidad del 5% en
30. peso, como mínimo, del mismo y, con preferencia, por



lo menos en un 10%. Desde el punto de vista de los productos tipo "ABS", altamente ventajosos, las formulaciones de monómero contienen del 20 al 95%, y con preferencia pueden contener del 60 al 85% en peso del hidrocarburo aromático monovinilidénico tal como el estireno, y del 80 al 5% y preferentemente, del 40 al 15% en peso del nitrilo insaturado, tal como el acrilonitrilo.

OTROS COMPONENTES

10. Para producir la emulsión deseada de monómero diénico, se emplean agentes emulsionadores en cantidades relativamente pequeñas, dependientes de la efectividad del agente emulsionador, dado que el tamaño de la fase dispersa ha de controlarse como se dará más detalladamente a continuación. Como ejemplos de los agentes emulsionadores de empleo posible, figuran los jabones de ácido graso de metales alcalinos, jabones de metal alcalino o amonio de peso molecular elevado, sulfatos y sulfonatos de alquilo o alcarilo, 15. sales de ácidos minerales de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Para llevar a cabo la emulsificación deseada, pueden incluirse ácidos y sales de dispersión. El oleato sódico, el palmitato sódico, el estearato sódico y otros jabones sódicos, han demostrado 20. ser especialmente ventajosos y en combinación entre sí y con otros emulsionadores y adyuvantes. 25.

En general, el agente emulsificador se añade durante la polimerización de los monómeros diénicos, en una cantidad inferior al 4%, aproximadamente, 30. en peso, sobre la base del monómero diénico. La cantidad de agente emulsificador presente en cualquier



- momento no ha de ser excesiva para disminuir el tamaño de la partícula dispersada por debajo de 0,06 micras, y ha de ser suficiente para impedir la formación de escamas o costras en las paredes y la aglomeración o aumento en el tamaño de las partículas por encima de 0,2 micras de diámetro aproximadamente.
5. Generalmente, el agente de emulsión añadido durante la polimerización del monómero diénico, será suficiente para emulsionar la formulación monómera de hidrocarburo aromático monovinilidénico. Sin embargo, con objeto de obtener la estabilidad del latex y un mayor control sobre el tamaño de las partículas y la emulsión, pueden añadirse pequeñas cantidades de agente emulsificador, durante la reacción de polimerización del injerto. Sin embargo, esta adición no ha de afectar perjudicialmente el tamaño de las partículas de la fase dispersa.
- 10.
- 15.

- Los catalizadores para la polimerización del monómero diénico y además para la polimerización de injerto son los distintos iniciadores de polimerización de radicales libres solubles en agua, convencionalmente usados, que incluyen los catalizadores peroxi y azóicos. Si así se desea, puede usarse el mismo catalizador para las dos reacciones de polimerización. Como ejemplo de catalizadores peroxi adecuados, pueden citarse los peróxidos de metales alcalinos, los persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos de los mismos y el peróxido de hidrógeno. Si así se desea, los catalizadores pueden activarse para formar sistemas redox. La cantidad de cataliza-
- 20.
- 25.
- 30.



5. dor ha de ser suficiente para realizar la polimerización al grado deseado, del monómero diénico y de la formulación monómera de hidrocarburo aromático monovinilidénico. La cantidad de catalizador añadido dependerá de su actividad, pero ha de controlarse cuidadosamente en la reacción de polimerización del injerto, como se indicará luego más detalladamente.

10. Para controlar el peso molecular y conseguir las propiedades deseadas, se incluyen reguladores de peso molecular en las reacciones de polimerización del monómero diénico, y también en la del monómero de hidrocarburo aromático monovinilidénico. Como ejemplos de dichos reguladores de peso molecular figuran los alquilmertaptanes más elevados y los terpenos, específicamente, el N-dodecilmercaptan, el terc-dodecilmercaptan, el terpinoleno, el d-limoneno, etc.

15. Además, en una o ambas formulaciones de polimerización, pueden incorporarse antioxidantes y estabilizadores para impedir la degradación, tales como los fenoles convencionales alquilados. Si se desea, pueden incorporarse otras sustancias tales como pigmentos y cargas.

20. PROCESO DE POLIMERIZACION DEL CAUCHO

25. La cantidad de agua en la que la formulación de dieno polimerizable se emulsiona, puede variar de acuerdo con el agente emulsionador, las condiciones de polimerización y la formulación monómera particular. Sin embargo, debe tenerse presente que la relación de monómero a agua tenderá a afectar el tamaño de las partículas dispersas. En general, la relación

30.



de agua a monómero con jabones metálicos alcalinos, estará comprendida entre los límites de 80 a 150:100 y con preferencia, será alrededor de 90 a 125:100.

5. La cantidad de agente emulsificador añadido, no debe ser excesiva para que produzca una reducción indebida del tamaño de las partículas dispersadas de monómero, y de polímero resultante. Sin embargo, una proporción demasiado pequeña de agente emulsificador, puede tener como efecto el dar por resultado una inestabilidad del latex o un tamaño elevado.
10. de las partículas, o la disminución debida en el grado de polimerización. Dado que se desea controlar el tamaño de las partículas del latex dentro de los límites de 0,06 a 0,2 micras, la cantidad efectiva de
15. agente de dispersión puede determinarse fácilmente por observación en sencillos ensayos de laboratorio. Utilizando jabones de metal alcalino como agente principal o único de emulsión, se ha comprobado que la adición inicial de alrededor de 0,8 a 2 partes de jabón
20. por 100 partes de formulación monómera resultará generalmente satisfactoria. Durante la polimerización, será generalmente necesario añadir un agente adicional de emulsificación, para mantener la estabilidad del latex y controlar el tamaño de las partículas entre
25. los límites deseados. La cantidad total de jabón de metal alcalino añadida, ha de ser inferior a 4 partes por 100 partes de la formulación monómera diénica y, con preferencia, inferior a 3,5 partes. Consiguientemente, se ha comprobado la ventaja de limitar el jabón
30. adicional a dos cargas de alrededor de 0,5 a 1,5



partes.

La concentración del catalizador, determinará, desde luego, el grado de polimerización y el último grado de conversión, en elevadas condiciones. Análogamente, el catalizador específico determinará la cantidad del mismo necesaria para conseguir el grado de reacción deseado. En general, la cantidad de catalizador se mantiene convenientemente inferior a 1,0% en peso del monómero, y con preferencia inferior a 0,5% en peso del monómero, prefiriéndose como catalizadores los peróxidos.

Además, la emulsión puede contener varias sales para reducir la concentración de micelas en la fase acuosa, o para reducir la viscosidad. Se incluyen también ventajosamente, adyuvantes de dispersión para impedir la aglomeración de las partículas de latex. Desde el punto de vista de la regulación de peso molecular del caucho, es conveniente incluir en la formulación polimerizable, reguladores de peso molecular tales como los mercaptanos en una proporción limitada para evitar el indevido efecto sobre los grados de polimerización.

La reacción de polimerización del caucho, puede utilizar una variedad de condiciones de polimerización dependientes del sistema catalítico y del ciclo de polimerización deseado. Un proceso que se ha comprobado ser especialmente ventajoso es el que utiliza un catalizador peróxido y una temperatura de reacción de 50 a 70°C, aproximadamente, solo con presiones autógenas. Con este procedimiento, es posible lle



var a cabo una conversión superior al 90% de la formulación monómera diénica dentro de períodos de ciclo de alrededor de 10 a 20 horas.

- Después de la polimerización de la formulación monómera diénica, para el grado deseado de conversión, se separa convenientemente todo monómero diénico sin reaccionar, a fin de evitar cualquier efecto perjudicial sobre la reacción de injerto. Polimerizando hasta la conversión prácticamente completa, este problema puede reducirse al mínimo. El latex resultante ha de tener partículas de un diámetro de alrededor de 0,06 a 0,2 micras y, con preferencia, de 0,08 a 0,15 micras aproximadamente.
5. lación monómera diénica, para el grado deseado de conversión, se separa convenientemente todo monómero diénico sin reaccionar, a fin de evitar cualquier efecto perjudicial sobre la reacción de injerto. Polimerizando hasta la conversión prácticamente completa,
10. este problema puede reducirse al mínimo. El latex resultante ha de tener partículas de un diámetro de alrededor de 0,06 a 0,2 micras y, con preferencia, de 0,08 a 0,15 micras aproximadamente.

PROCESO DE POLIMERIZACION DEL INJERTO

15. Al latex así producido por el proceso de polimerización del dieno se añaden en este momento, los distintos componentes para el proceso de polimerización de injerto. En general, el agente emulsionador ya en el latex, será suficiente para emulsionar la nueva formulación monómera y otros componentes, durante la mayor parte de la polimerización de los mismos.
20. La formulación monómera polimerizable se añade al latex en cantidades relativamente pequeñas, y con preferencia continuamente, durante un período de por lo menos 4 horas para conseguir que la cantidad de formulación monómera sin polimerizar no exceda de alrededor del 10% en peso del polímero diénico en cualquier momento, durante la polimerización por injerto del primer 50% de la formulación monómera. Con preferencia, la cantidad se controla de tal modo que

25. La formulación monómera polimerizable se añade al latex en cantidades relativamente pequeñas, y con preferencia continuamente, durante un período de por lo menos 4 horas para conseguir que la cantidad de formulación monómera sin polimerizar no exceda de alrededor del 10% en peso del polímero diénico en cualquier momento, durante la polimerización por injerto del primer 50% de la formulación monómera. Con preferencia, la cantidad se controla de tal modo que
30. La formulación monómera polimerizable se añade al latex en cantidades relativamente pequeñas, y con preferencia continuamente, durante un período de por lo menos 4 horas para conseguir que la cantidad de formulación monómera sin polimerizar no exceda de alrededor del 10% en peso del polímero diénico en cualquier momento, durante la polimerización por injerto del primer 50% de la formulación monómera. Con preferencia, la cantidad se controla de tal modo que



- se conserve la concentración de monómero sin reaccionar inferior al 5% aproximadamente en peso. Análogamente, el grado de adición de la formulación monómera, se controla durante la adición de la primera mitad, de tal modo que el contenido de formulación monómera sin reaccionar, en cualquier momento sea inferior al 20% en peso aproximadamente del caucho dieno y, con preferencia inferior al 10% aproximadamente. Controlando la cantidad de monómero sin reaccionar, presente en cualquier momento y especialmente durante la polimerización inicial de injerto, se ha comprobado que puede favorecerse el injerto de la formulación monómera en el caucho.
- 5.
- 10.

- Sin embargo, la concentración del catalizador ha de controlarse para conseguir el fomento deseado del injerto sobre la polimerización de las partículas de aglomeración. Dado que es imperativo que la reacción de injerto se fomente, ha de hallarse presente un exceso de catalizador durante la adición del primer 50% en peso de la formulación monómera, y preferente durante la adición del primer 75%. Después de haber añadido el 65% de los monómeros el nivel del catalizador ha de ser suficiente para mantener la reacción de polimerización deseada y producir la polimerización de, por lo menos, el 90% y, con preferencia el 98% como mínimo de la formulación monómera total.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los reguladores de peso molecular se incorporan convenientemente en el latex para controlar el peso molecular del polímero resultante dentro de los límites de 15000 a 100.000 aproximadamente y, con pre
- 30.



ferencia, entre los límites de 25.000 a 45.000 aproximadamente (número medio, sobre la base de cromatografía u osmometría por penetración de geles), para obtener las características óptimas de fluencia en el polímero resultante. Dado que la formulación monómera se añade durante un período de tiempo prolongado, el regulador de peso molecular ha de añadirse también en pequeñas cantidades durante, prácticamente todo el período de aquella adición, para evitar todo efecto indebido sobre el peso molecular o sobre la reacción de polimerización. Convenientemente, el regulador de peso molecular se mezcla con la formulación monómera polimerizable para que la adición se realice en las proporciones deseadas. La cantidad de regulador de peso molecular variará desde luego con el regulador elegido y en general estará comprendida entre 0,5 y 2% en peso del monómero polimerizable de hidrocarburo aromático monovinilidénico.

Si es necesario, pueden añadirse pequeñas cantidades de agente emulsionador después de haber avanzado la reacción de polimerización de injerto hasta un grado apreciable. En algunos casos, la adición de 0,5 a 1% en peso, sobre la base del peso del caucho, de agente emulsionador, ha sido beneficiosa para la conversión del 35 al 90% de la formulación monómera.

Las condiciones especiales de polimerización empleadas, variarán desde luego con la formulación monómera y el catalizador. En general, el grado de reacción aumentará con el ascenso de temperatura, aunque



1969

un factor de limitación es el posible deterioro en las propiedades del producto y además el descenso en la relación de injerto, así como la inestabilidad del latex. En general, se han encontrado convenientes las temperaturas de 50 a 100°C y las presiones de 0 a 0,45 kg/cm², para una reacción de polimerización de injerto bastante eficiente. Si se desea, en la polimerización del latex puede utilizarse una atmósfera inerte.

Después de que la reacción de polimerización haya avanzado hasta el grado deseado de conversión de la formulación de monómeros, cualesquiera monómeros sin reaccionar pueden eliminarse si así se desea, coagularse el latex y lavar y recuperar la mezcla completa. La cantidad de aglomerante, variará desde luego con la eficiencia de la reacción de injerto y la relación de formulación monómera a caucho que se ha cargado. Así pues, puede ser conveniente mezclar polímero hidrocarburo monovinilidénico aromático, adicional, con la polimezcla obtenida por este procedimiento, para conseguir la formulación deseada.

POLIMEZCLA

Como ya se indicó, el copolímero de injerto en la polimezcla tendrá un tamaño de partículas del orden de aproximadamente, 0,06 a 0,2 micras y con preferencia del orden de alrededor de 0,08 a 0,15 micras, determinado por detección de la dimensión media mediante valoración en el microscopio electrónico. La relación de injerto o relación de superestrato a sustrato, será del orden de 60 a 150:100 y con preferencia, alrededor de 75 a



125:100. Se comprueba que las polimezclas presentan características convenientes de contracción, brillo elevado y un nivel satisfactorio de resistencia al impacto, así como un equilibrio conveniente de otras propiedades.

5.

DESCRIPCION DE APLICACIONES PREFERIDAS

Para la aclaración y la eficacia de este invento, se incluyen los ejemplos específicos siguientes, en los que todas las partes son en peso salvo indicación en contra.

10.

EJEMPLO 1

En un reactor adecuado se cargan 93 partes de butadieno, 7 partes de acrilonitrilo, 0,3 partes de persulfato potásico, 1,25 partes de un adyuvante para la dispersión (producto de condensación de ácido y aldehído naftaleno-sulfónicos, vendido por la R.T. Vanderbilt Co. con la marca comercial DARVAN), 2 partes de pirifosfato tetrasódico, 0,4 partes de dodecilmercaptanes y 1,25 partes de un jabón de reserva de caucho. El contenido de agua se ajusta para proporcionar un contenido en sólidos del 45%. La mezcla acuosa resultante, se agita para producir una emulsión prácticamente homogénea que se purga con nitrógeno y luego se somete a condiciones de polimerización para convertir más del 95% de los monómeros. Durante el ciclo de polimerización la temperatura varía entre los límites de 50 a 70° y la presión oscila entre aproximadamente 3,15 a 8,40 kg/cm². Tres horas después de iniciarse el ciclo, se agregan dos partes de jabón de reserva de caucho. Al terminar la polime

15.

20.

25.

30.



rización, los monómeros sin reaccionar se expulsan a la atmósfera, y el tamaño de las partículas de latex se comprueba que es de 0,11 micras (número medio) aproximadamente.

5. Al latex de caucho así formado, se le añaden 1,1 partes de persulfato potásico y alrededor de 350 partes de agua. Se prepara una mezcla de tres partes de terpinoleno y una formulación monómera polimerizable, que contenga alrededor de 140 partes de estireno y 60 partes de acrilonitrilo. El reactor se purga con nitrógeno y se somete a las condiciones de polimerización a la vez que la mezcla de la formulación monómera, se añade continuamente al mismo durante un período de seis horas.
10. Durante el ciclo de polimerización, la temperatura se mantiene a unos 60 a 80°C y la presión entre 0 y 1,05 kg/cm² siendo de aproximadamente ocho horas la duración del ciclo total. Al cabo de unas 5 horas y 20 minutos después de iniciarse el ciclo, se añade a la mezcla en polimerización 0,5 partes de jabón de reserva de caucho. Durante el periodo de 90 minutos a 6 horas a partir del ciclo de polimerización, se añaden 1,7 partes de catalizador persulfato adicional.
15. El reactor se abre a la atmósfera, y se añaden los antioxidantes y estabilizadores. El latex se coagula en estas condiciones, se lava y seca para proporcionar una mezcla que contenga copolimero de injerto con una relación de superestrato a sustrato de aproximadamente 75:100 y un tamaño de partículas (nú-
- 20.
- 25.
- 30.



mero medio) de 0,13 micras.

Esta mezcla se moldea a continuación para proporcionar una muestra adecuada para el ensayo. Las muestras moldeadas o probetas se comprueba que tienen

5. las propiedades siguientes:

Satinado, máximo Hunter 100

Contracción, por ciento 6

Capacidad de barnizado & Excelente

Fluencia, cm: && 2-5

10. Impacto Izod, Kg.m/mm. 43,2 x 10⁻³

Incisión 22,8°C. 12,7 x 6,35mm.

Resistencia impacto caída 0,135

flecha a -17,8°C Kg.m (espesor 2,54 mm.)

15. & - En el ensayo de capacidad de barniz, se pulveriza con barniz o laca por ambos lados y se dejan secar, muestras o probetas trapezoidales moldeadas por inyección, de 76,2 milímetros en la parte superior, 127 milímetros en la base, 76,2 mm. de altura y 2,54 mm.

20. de espesor. La superficie opuesta a los pasadores extractores, se examina para la evidencia de grietas y se calcula la superficie de agrietado.

&& - Este ensayo mide la fluencia relativa de distintas mezclas utilizando una máquina de moldeo por inyección, de Fellows, de 88,5 ml, con una matriz normal de una cavidad de 3,81 mm de espesor, 25,4 mm de anchura y 30 cm de longitud. Las condiciones de la máquina se normalizan a 232°C, de temperatura del material 60°C de temperatura de la matriz, y una presión

25. de 70 kg/cm². Se realizan 50 pruebas y se busca la

30.



media de la longitud de las probetas de los últimos 30 ensayos, para determinar la cantidad de llenado de la cavidad, que medirá la capacidad de fluencia del polimero.

5. Así, puede verse que las composiciones de este invento proporcionan un brillo o satinado excelente además de una contracción y una fluencia elevada. Además, se ha visto que ofrecen propiedades textiles altamente ventajosas, a la vez que retienen algún grado de resistencia al impacto. Con estas composiciones es posible obtener propiedades excelentes desde el punto de vista del aspecto, observando a la vez un grado de propiedades mecánicas suficientes para permitir la aplicación del producto a distintos usos en los que el aspecto es de importancia capital.

10. Además, mezclando las composiciones de este invento con otros copolímeros de injerto dotados de un grado inferior de injerto, incluso en cantidades muy pequeñas, pueden obtenerse composiciones de resistencias al impacto relativamente elevadas, con aspectos muy deseables.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 12 de enero de



1967, Ser. Nº. 608.724; acogiéndose por 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

5. Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COPOLIMEROS DE INJERTO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para obtener copolímeros de injerto, caracterizado porque en una primera etapa,
10. se prepara una emulsión acuosa a base de una formulación monómera diénica polimerizable, preferentemente con, por lo menos, 75% en peso de 1,3-dieno conjugado, un catalizador y un agente emulsionador; en una segunda etapa, dicha emulsión se somete a condiciones de
15. polimerización durante un período de tiempo suficiente para polimerizar dicha formulación monómera diénica hasta, por lo menos, el 60%, preferentemente hasta, por lo menos, el 80% en peso de conversión, mientras se controla el contenido total de agente emulsio-
20. nador durante la polimerización, para producir y mantener partículas de latex entre 0,06 y 0,2, preferentemente entre 0,08 y 0,15 micras de diámetro aproximadamente; en una tercera etapa, se mezcla con el latex de polímero diénico, una formulación monómera de
25. hidrocarburo aromático monovinilidénico, polimerizable, catalizador y regulador del peso molecular; en una cuarta etapa, dicha formulación monómera polimerizable se añade durante un periodo de, por lo menos, cuatro horas, en cantidad tal que proporcione en la
30. mezcla no más del 10% en peso, aproximadamente, res-



- pecto al peso del polímero diénico, de formulación monómera sin reaccionar, en cualquier momento, durante la adición del primer 50% en peso de la formulación monómera y no más del 20% en peso, aproximadamente, durante la adición del último 50% en peso de la formulación monómera, hallándose comprendida la cantidad total de formulación monómera añadida al latex entre 80 y 300% en peso del polímero diénico, y añadiéndose el citado catalizador en una cantidad y proporciones suficientes para proporcionar un exceso de catalizador durante el período de adición de, por lo menos, el primer 50% de la formulación monómera, y proporcionar catalizador para la polimerización de la formulación monómera a través de prácticamente toda la reacción de polimerización, y en una quinta etapa, la citada mezcla se somete a condiciones de polimerización para polimerizar dicha formulación monómera y producir el injerto de, por lo menos, una parte del mismo en el mencionado polímero diénico, con una relación de superestrato a sustrato de 60-150:100, manteniéndose a la vez el tamaño de las partículas del latex entre 0,06 a 0,2 preferentemente entre 0,08 y 0,15 micras de diámetro.
- 2a.- Procedimiento según la reivindicación
25. 1a, caracterizado porque el agente emulsionador en dicha emulsión acuosa de formulación monómera diénica, que preferentemente es un jabón de metal alcalino, se mantiene a un nivel inferior al 2% en peso, respecto al peso de los monómeros diénicos, durante
30. la polimerización inicial de los mismos, añadiéndose



cantidades adicionales durante su polimerización, de manera que la cantidad total añadida durante la polimerización de la formulación monómera diénica sea inferior al 4% en peso, aproximadamente, de la formulación monómera diénica.

5. 3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la formulación monómera ^{de} hidrocarburo aromático monovinilidénico, polimerizable, consiste, por lo menos, principalmente en una mezcla de hidrocarburo aromático monovinilidénico y monómeros nitrilos insaturados.

10. 4a.- Procedimiento según la reivindicación 3a, caracterizado porque la mencionada formulación monómera de hidrocarburo aromático monovinilidénico, polimerizable, es una mezcla de estireno y acrilonitrilo.

20. 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el catalizador para la polimerización de la formulación monómera de hidrocarburo aromático monovinilidénico, polimerizable, se añade en una cantidad comprendida entre 0,1 y 3% en peso de la formulación monómera con, por lo menos, 25% del catalizador añadido al principio de la polimerización.

25. 6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se añade agente emulsionador adicional durante la polimerización de dicha formulación monómera de hidrocarburo aromático monovinilidénico, polimerizable.

30. 7a.- Procedimiento según la reivindicación



1ª, caracterizado porque el regulador de peso molecular se añade al latex de polímero diénico, durante un período prácticamente igual al período de adición de dicha formulación monómera polimerizable.

5. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de formulación monómera sin reaccionar que se añade al latex de polímero diénico, no es superior al 5% en peso, aproximadamente, del polímero diénico, en cualquier momento, durante la adición del primer 50% en peso de la formulación monómera y no es superior al 10% en peso, aproximadamente, del polímero diénico durante la adición del último 50% en peso de la formulación monómera.

15. 9ª.- Procedimiento para obtener copolímeros de injerto; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,
MONSANTO COMPANY.

31 ENE 1969

A. GOMEZ ARIAS Y MODET
Firmado: E. Hernández Pita