

359429

15 DIC



PATENTE DE INVENCION

\*\*\*\*\*

Your File No. 39198/HP-75.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de una polimezcla sintética".

\_\_\_\_\_

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

\*\*\*\*\*

Se ha descubierto una composición de mezclas múltiples que tiene una matriz de un interpolímero de hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado, y un primer y segundo polímeros mixtos injertados que tienen cada uno un substrato de goma y un

5.



- sobreestrato de un interpolimero de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado. El primer y segundo polimeros mixtos injertados son polimeros relativamente muy degradados ó reticulados y relativamente poco degradados ó reticulados, respectivamente. Los polimeros mixtos de injerto combinados comprenden de un 1,0 a un 70 % del peso de la mezcla múltiple, y el primer polimero mixto injertado comprende aproximadamente de un 60,0 a un 95 % del peso de los polimeros mixtos de injerto combinados.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto un procedimiento para la elaboración de dichas mezclas múltiples caracterizadas porque los dos polimeros mixtos de injerto se preparan por/separado y ulteriormente se mezclan, aunque se pueden preparar ambos en un solo reactor a partir de cargas de caucho controladas.
- 15.

Si así se desea, se pueden incluir otros componentes.

#### PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL INVENTO.

- Según es bien sabido, las mezclas múltiples de caucho con interpolimeros del tipo estireno/acrilonitrilo ofrecen la ventaja de producir composiciones con propiedades deseables incluyendo tenacidad y resistencia química, como asimismo una buena capacidad de formación. En general, el aumento de contenido de caucho ofrece la ventaja de aumentar la tenacidad, pero, sin embargo, dicho aumento de contenido de caucho supone una cierta reducción de otras propiedades como es el brillo.
- 20.
- 25.

- El presente invento tiene por objeto proporcionar una nueva mezcla múltiple de caucho con un interpoli-
- 30.



mero que consiste principalmente, por lo menos en un hidrocarburo de monovinilideno y un nitrilo insaturado que exhibe un equilibrio de propiedades altamente conveniente.

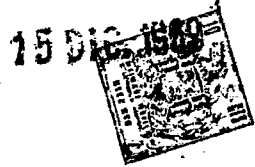
Otro objeto del invento es proporcionar dicha  
5. mezcla múltiple de formulación relativamente fácil y económica y que ofrece la oportunidad de poder discenir con facilidad las propiedades a partir de componentes normales de fácil obtención.

Otra finalidad del invento es proporcionar dicha  
10. mezcla múltiple con una elevada resistencia al choque, buen brillo ó satinado y buenas propiedades de resistencia a la tracción y que proporciona un gardo elevado de versatilidad.

Otro fin del invento es proporcionar un procedimiento fácil y relativamente económico para la preparación  
15. de dichas mezclas múltiples de caucho-interpolímero que permite la utilización del equipo ó maquinaria y técnicas existentes para la preparación de los componentes de goma injertados de las mismas.

#### RESUMEN DEL INVENTO

20. Se ha descubierto actualmente que los objetos y ventajas citados y otros relacionados con los mismos pueden conseguirse fácilmente en una composición que comprende una mezcla múltiple de (A) una matriz de un interpolímero consistente, principalmente por lo menos, en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado;  
25. (B) un primer polímero mixto injertado que tiene un substrato de caucho y un sobreestrato de un interpolímero consistente, principalmente por lo menos, en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado;  
30. y(C) un segundo polímero mixto injertado que tiene un subs-



- trato de caucho y un sobreestrato de un interpolímero consistente, principalmente por lo menos, en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado. Uno de los polímeros mixtos injertados es un polímero relativamente muy degradado ó reticulado, por ejemplo, con un índice de esponjamiento inferior a 15. El otro polímero mixto injertado es un polímero relativamente poco degradado ó reticulado, por ejemplo, con un índice de esponjamiento no inferior a 20. Los dos polímeros mixtos de injerto combinado comprenden de un 1,0 a un 7,0 % del peso total de la mezcla y el polímero mixto muy degradado ó reticulado comprende de un 60,0 % a un 95,0 % del peso total de los polímeros mixtos de injerto combinados.

- El índice de esponjamiento se determina en benceno; (a) manteniendo una mezcla de 0,3 gramos de la goma y 75 ml. de benceno en oscuridad total por espacio de 24 horas a 20°C, (b) filtrando la mezcla a través de un tamiz de acero inoxidable de 100 mallas, (c) lavando la parte insoluble del benceno de la goma, con 10 ml. de benceno y determinando el peso del polímero esponjado en disolvente, insoluble, (d) evaporando una parte alícuota del filtrado hasta la sequedad para determinar el peso de la parte soluble en benceno de la goma, y (e) calculando el índice de esponjamiento (por ejemplo, la relación de disolvente-gel esponjado a gel seco) según la ecuación:

$$\text{Índice de esponjamiento} = \frac{\text{Peso en gramos de polímero esponjado en benceno}}{0,3\text{-peso en gramos de polímero soluble en benceno.}}$$

- La teoría de la operación no se comprende totalmente, pero se cree que las partículas poco reticuladas tienen una tendencia a agruparse ó a arracimarse y simular par-



5. tículas relativamente grandes que proporcionan un elevado grado de tenacidad y después se extienden por medio de las partículas de goma muy degradadas ó retículas que no muestran ésta tendencia. Mediante la combinación debida, los dos componentes injertados actúan conjuntamente de tal modo que las propiedades de brillo ó satinado y resistencia a la tracción de la composición se mantienen a los niveles deseados.

EL INTERPOLIMERO

10. Los interpolímeros del presente invento, tanto de la matriz como de los sobreestratos de injerto consisten, principalmente por lo menos, en un hidrocarburo aromático de monoválideno y un nitrilo insaturado, por ejemplo, ta les monómeros comprenden al menos un 50,0 % en peso y preferiblemente un 75,0 %, por lo menos del peso de los interpolímeros. Es aún mas conveniente que dichos monómeros comprendan al menos un 90 % del peso del interpolímero; los compuestos comerciales normales están compuestos de un modo virtualmente completo por tales monómeros aún cuando se pueden incluir menores cantidades, por ejemplo, inferiores al 5, % en peso, de otros componentes como son los agentes de transferencia de cadena, modificadores, etc.

20. Según se comprobará con facilidad, los interpolimeros empleados para los sobreestratos de injerto deberán ser compatibles con el interpolímero de la matriz con el fin de obtener buenas propiedades que exigirán la presencia de monómeros similares. Lo más conveniente es que los interpolímeros del sobreestrato se aproximen mucho a la composición química del interpolímero de la matriz con el fin de obtener propiedades químicas coincidentes y, por con-



- siguiente, es conveniente que los sobreestratos de ambos polímeros mixtos de injerto se aproximen mucho entre sí. Además, se cree que con ello se obtiene una mayor adherencia química con la consiguiente mejora de propiedades químicas. Aún más, con la similitud de ciertos interpolímeros empleados en la matriz y sobreestrato como son lo que contienen acrilato, se puede obtener un grado elevado de translucidez y una virtual transparencia. No obstante, se comprobará que pueden resultar convenientes ciertas desviaciones en la composición de los interpolímeros de la matriz y sobreestratos, como es el empleo de monómeros diferentes y/o diferentes proporciones en algunas aplicaciones y que pueden ocurrir algunas desviaciones de por sí como resultado de las variables en el proceso de elaboración.
5. Se citan como ejemplo de hidrocarburos aromáticos de monovinilideno que pueden emplearse en los interpolímeros: estireno; compuestos monoaromático de alfa-alquil monovinilideno, por ejemplo, alfa-metilestireno, alfa-etil estireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metildialquil-estireno, etc; alquilestirenos sustituidos en el anillo, por ejemplo, viniltolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc; haloestirenos sustituidos en el anillo, por ejemplo, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromo estireno, 2,4-dicloroestireno, etc; estirenos sustituidos por alquilo ó halógeno en el anillo, por ejemplo, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc; vinilnaftaleno; vinilantraceno, etc. Los sustituyentes de alquilo tienen en general de 1 a 4 átomos de carbono y pueden comprender grupos isopropilos ó isobutilos. Si así se desea, se pueden emplear mezclas de dichos monómeros aromáti-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cos de monovinilideno.

Se citan como ejemplo de los nitrilos insaturados los que pueden emplearse en los interpolimeros; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, y las mezclas de los mismos.

5.

Son ejemplos de los monómeros que se pueden interpolimerizar con los hidrocarburos aromáticos monovinilideno y nitrilos insaturados; los 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, etc; ácidos monobásicos alfa- ó beta-insaturados y los derivados de los mismos, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido metacrílico y los ésteres correspondientes de los mismos, acrilamida, metacrilamida; haluros de vinilo como es el cloruro de vino

10.

15.

lo, bromuro de vinilo, etc; cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc; ésteres de vinilo como són el acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc; maleatos ó fumaratos de dialquilo, como son el maleato de dimetilo, maleato de etilo, maleato de dibutilo, los fumaratos correspondientes, etc. Según se sabe bien en la profesión, la cantidad de estos monómeros mixtos que puede incluirse en el interpolimero variará como resultado de diversos factores.

20.

Además, la formulación del monómero en el momento de la polimerización puede incluir un polímero preformado ó un material parcialmente polimerizado como puede ser un hidrocarburo aromático de monovinilideno parcialmente polimerizado ó un interpolimero de los mismos.

25.

Las mezclas de monómero polimerizable tienen al menos un 20 % en peso de monómero aromático de monovinilideno y, preferentemente, al menos un 50 % en peso del mismo.

30.



- También pueden contener un 5%, por lo menos, en peso, de nitrilo insaturado y, preferentemente, al menos un 10 % en peso del mismo. Desde el punto de vista de una práctica comercial altamente ventajosa, las formulaciones de monómeros contienen de un 20 a un 95 %, preferentemente de un 60 a un 85 %, en peso, del hidrocarburo aromático de vinilideno y de un 80 a un 5 %, preferentemente de un 40 a un 15 %, en peso, del nitrilo insaturado.
- 5.

La matriz.

10. Según es bien sabido en la profesión, la mezcla múltiple se produce polimerizando los monómeros en presencia de la goma preformada. Se cree que una parte del polímero formado se injerta en la goma preformada puesto que en general no se puede extraer la goma de la masa polimerizada con los disolventes normales aún cuando algo del polímero de goma puede no hallarse en combinación química real con el polímero.
- 15.

- Puesto que no se suele obtener un 100 % de la eficacia de injertado, al menos una parte de los monómeros polimerizados en presencia de la goma preformada no se combinarán químicamente con la misma proporcionando una matriz para los polímeros mixtos injertados. Esta parte puede aumentar ó disminuir dependiendo de la proporción de los monómeros respecto a la goma ó caucho, la formulación particular del monómero, la naturaleza de la goma ó caucho, y las condiciones de polimerización. En general, los interpolímeros preparados sin la inclusión de caucho estarán compuestos por material procedente de reacciones de polimerización de injerto para obtener la composición deseada.
- 20.
- 25.

30. Se puede emplear cualquiera de los procedimien-



tos normales de polimerización para efectuar la polimerización de la matriz, por ejemplo, suspensión y emulsión, ó combinaciones de las mismas. Tales técnicas son bien conocidas y no precisan ser descritas en la presente memoria en lo que se refiere a las reacciones de polimerización de injertos.

Substrato de la goma.

Se pueden utilizar como substrato del polímero de injerto diversas gomas ó cauchos degradables ó reticula-  
bles en los que se puede injerta el interpolímero durante la polimerización en presencia del mismo, incluyendo gomas de dieno, gomas de acrilato, gomas de polisopreno, y mezclas de las mismas.

Las gomas ó caucho preferidos son las gomas de dieno ó las mezclas de las gomas de dieno, por ejemplo, cualquier polímero con características de goma (un polímero que tenga una temperatura de transición de segundo orden no superior a 0°C, preferiblemente no superior a -20°C, determinada por la prueba ASTM D-746-52T) de uno ó más 1,3 dieno conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Tales gomás ó cauchos comprenden homopolímeros é interpolímeros de 1,3-dienos conjugados con y hasta una cantidad igual del peso de uno ó mas monómeros monoetilénicamente insaturados, copolimerizables, como son los hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (por ejemplo, estireno; un araquilestireno como son los o-, m-, y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-terbutilestirenos, etc; un alfa-alkuilestireno, como es el alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metil estireno, etc; vinilnaftaleno, etc.); hidrocarburos aromá-



5. ticos de arhalo monovinilideno (por ejemplo, los o-, M-, y p-cloroestirenos 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-cloroestireno, etc.); acrilonitrilo, metacrilonitrilo; acrilato de alquilo (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.) los metacrilatos correspondientes de alquilo; acrilamidas, (por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-butilacrilamida, etc.); cetonas no saturadas (por ejemplo, vinilmetilcetona, metilisopropenilcetona, etc.); alfa-olefinas (por ejemplo, etileno, propileno, etc.);
10. piridinas; ésteres de vinilo (por ejemplo, acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc.); haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo, los cloruros y bromuros de vinilo y vinilideno, etc.); y similares. El caucho ó goma utilizado para preparar el polímero mixto de injerto poco degradado ó
15. reticulado deberá tener un contenido de gel no superior al 70 % y, preferentemente, inferior al 60 %. Puesto que es conveniente una cierta reticulación ó degradación en el polímero poco degradado, es conveniente que la goma ó caucho tenga un contenido de gel del 30 % por lo menos.
20. La reticulación ó degradación de la goma puede realizarse incluyendo hasta un 2 %, aproximadamente, en peso, de un agente degradador durante la polimerización de lo monómeros de la goma. Como medida alternativa, se puede efectuar la degradación ó reticulación después de la preparación del substrato con característica de goma mediante ca
25. lentamiento, adición de peróxido y otros agentes degradadores ó de reticulación ó por irradiación. Los agentes degradadores ó de reticulación idóneos para su incorporación con los monómeros de goma están ejemplificados por: divinilben-
30. ceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de



5.- dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrila-  
to y dimetacrilato de alcoholes polhidricos, por ejemplo,  
dimetacrilato de etilenglicol, etc. Aunque la degradación  
ó reticulación del polímero mixto de injerto muy reticula-  
do ó degradado puede efectuarse después de la polimeriza-  
ción de injerto ó como consecuencia de la misma, es conve-  
niente en general efectuar la degradación ó reticulación  
antes de la polimerización de injerto para la obtención de  
un control óptimo.

10. Por consiguiente, cuando se emplea el procedimien-  
to de polimerización de injerto preferido, el substrato de  
goma ó caucho para el polímero mixto de injerto muy reticu-  
lado ó degradado tiene un contenido de gel de un 90 % por  
lo menos y preferentemente, de más del 95 %. Normalmente,  
15. el substrato de goma ó caucho muy degradado tendrá un índi-  
ce de esponjamiento inferior al 15 y, preferentemente, in-  
ferior a 10.

El contenido de gel se determina en benceno:

20. (a) manteniendo una mezcla de 0,3 gramos de la goma ó cau-  
cho y 75 ml. de benceno en oscuridad total por espacio de  
24 horas a 20°C, (b) filtrando el medio a través de una  
empaquetadura de Celite (tierra de infusorio), (c) calen-  
tando 25 ml. del filtrado en un baño de arena a 75°C hasta  
25. la mañana siguiente y después en un horno a 100°C durante  
hora y media para evaporar el benceno y (e) calculando el  
contenido de gel según la ecuación:

$$\text{Contenido de gel} = \frac{100 - \text{peso en gramos de polímero evapo-}}{3 \times 100} \times 100$$

Peso en gramos de la muestra inicial

30. Según se indicó anteriormente, ocurrirá de por sí



15 DIO

un cierto grado de reticulación ó degradación durante la reacción de polimerización de injerto. Así, es importante controlar no sólo el substrato de goma ó caucho sino también las condiciones de la polimerización de injerto regulando los componentes del sobreestrato para evitar una degradación ó reticulación excesiva del polímero mixto de injerto poco reticulado.

Por el contrario, la reacción de polimerización de injerto puede utilizarse para facilitar el desarrollo de polímero mixto de injerto muy reticulado ó degradado mediante la elección de peróxido u otros agentes degradadores, temperaturas, etc. Es evidente que la naturaleza del substrato de goma ó caucho variará con el proceso del polímero de injerto que se emplee y la necesidad de solubilidad ó dispersabilidad de la goma ó caucho.

Así, se pueden utilizar diversas técnicas para la polimerización de los monómeros de goma incluyendo: masa, suspensión y emulsión. Desde el punto de vista de los procedimientos preferidos para la polimerización de injertos por emulsión, la polimerización por emulsión de las gomas producirá un látex que resulta útil como base para la polimerización por emulsión del polímero mixto de injerto. No obstante, se pueden emplear gomas ó cauchos preparados mediante otras técnicas en los procesos de polimerización de injertos por emulsión en tanto que se pueda efectuar una distribución homogénea en el medio de la reacción. Es evidente que resultará difícil disolver el substrato de goma ó caucho muy reticulado ó degradado en la formulación del monómero por lo que no supone una ventaja el empleo de substratos de goma ó cauchos muy reticulados ó degradados

15 DIC 1942

en las técnicas de polimerización por masa.

5. La preparación de los substratos de goma ó caucho poco reticulados ó degradados se efectúa convenientemente evitando la presencia de cualquier agente de reticulación ó degradación ó las cantidades excesivas de catalizadores de peróxido. Es conveniente dar por terminada la polimerización de los monómeros de goma ó caucho antes de la conversión completa, por lo que los antioxidantes pueden ofrecer una cierta ventaja en lo relativo a la demora de la degradación ó reticulación excesiva.

10. Un grupo preferido de gomas ó cauchos es aquel consistente esencialmente en un 75 a 100 %, en peso, de butadieno y/ó isopreno y hasta un 25 % en peso, de un monómero elegido del grupo consistente en hidrocarburo aromático de monovinilideno (por ejemplo, estireno), nitrilos insaturados (por ejemplo, acrilonitrilos), acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), ó mezclas de los mismos. Son substratos particularmente ventajosos el homopolímero de butadieno ó un interpolímero con un 90 a un 95 %, en peso, de butadieno y un 5 a un 10 % en peso de acrilonitrilo ó estireno.

Procedimientos de polimerización por injerto.

25. Los polímeros mixtos de injerto se preparan polimerizando monómeros del interpolímero en presencia del substrato de goma reformada, generalmente según técnicas normales de polimerización por injerto que comprenden polimerización por suspensión, emulsión ó masa, ó combinaciones de las mismas. En tales reacciones de polimerización por injerto, el substrato de goma preformado se disuelve generalmente en los monómeros y se polimeriza esta mezcla para combinar qui
- 30.



micamente ó injertar al menos una parte del interpolimero sobre el substrato de goma. Dependiendo de la relación de monómeros a substrato de goma y condiciones de la polimerización, se puede producir el grado deseado de injertado

5. del interpolimero sobre el substrato de goma ó caucho y la polimerización de interpolimero sin injertar para proporcionar una parte de la matriz al mismo tiempo.

Aunque la cantidad de substrato de interpolimero injertado sobre el substrato de goma ó caucho puede variar

10. de tan solo 10 partes en peso por 100 partes de substrato hasta 200 partes por 100 partes, y aún más, los polímeros mixtos de injerto muy reticulados ó degradados tienen una relación de sobreestrato/substrato de aproximadamente 30-200:100 y, convenientemente 60-150:100, aproximadamente.
15. Los polímeros mixtos de injerto poco degradados ó reticulados tienen una relación de sobreestratos/substratos de 10-50:100, y preferentemente, de 15-40:100.

Para reducir al mínimo las exigencias de utilización de equipo por separado, puede utilizarse convenientemente el mismo proceso de polimerización para preparar ambos tipos de componentes injertados de goma, así como el interpolimero sin injertar ó cristal que se utiliza como matriz cuando es necesario. No obstante, si así se desea,

20. se pueden utilizar diferentes técnicas de polimerización para producir los dos polímeros mixtos injertados con lo que se permiten variaciones adicionales en los polímeros mixtos injertados. En general, la degradación ó reticulación del polímero mixto injertado se variará variando el substrato de goma ó caucho empleado, según se ha indicado
25. anteriormente. Por ejemplo, se puede cremar un látex de
- 30.



goma que tendrá normalmente un tamaño de partícula relativamente pequeño, por ejemplo, inferior a 0,2 micrómetros aproximadamente, mediante el uso de sales de metal polivalente para obtener aglomeración de un número de las pequeñas partículas de goma en una masa mayor. Durante la reacción de injertado, los monómeros polimerizantes se injertarán sobre éste aglomerado y de esta forma proporcionan un polímero mixto injertado de mayor tamaño.

Además, se pueden utilizar técnicas de espolvoreo ó sembradura durante la polimerización de la goma y/o durante la polimerización del polímero mixto injertado para variar el tamaño de las partículas así producidas.

En los procedimientos de polimerización por emulsión preferidos, los monómeros y substratos de goma ó caucho se fusionan en agua mediante el uso de agentes emulsores apropiados como son los jabones de ácido graso, jabones de metal alcalino ó amonio de sulfato y sulfomato de alquilo ó alcalilo de elevado peso molecular, sales de ácido mineral de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Los agentes emulsores que han demostrado ofrecer ventajas particulares son: oleato de sodio, amitato de sodio, estearato de sodio, y otros jabones de sodio. En general, el agente emulsor se suministra en cantidades de, aproximadamente, 1 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de los monómeros, y agua en una cantidad de, aproximadamente, 1 a 4 partes por parte de monómero, y aún mayores proporciones cuando se desea obtener una mayor dilución.

Si así se desea, un látex acuoso formado en una polimerización por emulsión del substrato de goma puede proporcionar el medio acuoso en el que se incorporan los monó-



meros con ó sin agentes emulsores adicionales, etc. No obstante, la goma ó caucho se puede disolver en los monómeros y formarse una emulsión con la mezcla, ó bien prepararse por separado un látex de la misma.

5. Normalmente se suelen usar diversos iniciadores de la polimerización, hidrosolubles, de radical libre, para la polimerización por emulsión del monómero de goma ó caucho incluyendo catalizadores normales peroxi y perazóicos y el látex resultante puede emplearse como medio acuoso con el que se mezclan los monómeros del interpolimero.
10. De este modo, el catalizador para la polimerización de la goma ó caucho puede actuar como un todo ó en parte como catalizador para la polimerización por injerto. No obstante, se puede añadir catalizador complementario en el momento de la polimerización de injerto. Se pueden citar como catalizadores peroxi idóneos: los peróxidos de metal alcalino, persulfato, perboratos, peracetatos y percarbonatos, y el peróxido de nitrógeno. Si así se desea, se pueden activar los catalizadores para formar sistemas de reducción-oxidación. Para los procedimientos de polimerización por masa se emplean catalizadores solubles en aceite. No obstante, además de los citados compuestos químicos, se pueden emplear otras técnicas para generar radicales libres como por ejemplo la radiación actínica.
15. Se pueden incluir convenientemente agentes de transferencia de cadena y otros modificadores de polimerización, suponiendo generalmente una ventaja el incorporar un mercaptán de alquilo superior, como es el mercaptán de dodecilo terciario, que actúa como promotor y como regulador.
20. Además, se pueden añadir antioxidantes y estabilizadores
- 25.
- 30.



como son los fenoles alquilados.

5. La mezcla de emulsión se polimeriza entonces en una atmósfera inerte a temperaturas del orden de 20 a 100°C agitando la mezcla. Se pueden emplear presiones de 0,07 a 7,03 kg/cm<sup>2</sup>, y los monómeros y/o catalizador adicional puede añadirse por incrementos ó de un modo continuo durante una parte del ciclo de la reacción. Se continúa con la polimerización hasta que han reaccionado prácticamente todos los monómeros, por ejemplo, más del 90 %. Después se destilan del látex el resto de los monómeros y otros componentes volátiles, cuyo látex se deshidrata después, se lava y se seca.
- 10.

15. Se puede hacer variar el tamaño de partícula de las partículas de injerto de emulsión mediante espolvoreo ó sembradura, concentración por agente emulsor, agitación, tamaño de las partículas del substrato de goma ó caucho, etc. También se puede emplear la aglomeración de partículas.

Efecto del tamaño de partícula y proporción de injertado.

20. Se ha observado que el tamaño de partícula y la proporción de injertado de los polímeros mixto de injerto tienen también la tendencia de afectar las propiedades de las composiciones del presente invento. De un modo más particular, a medida que aumenta el tamaño de partícula, ocurre en general un cierto aumento en la resistencia al choque de las composiciones mientras que se reducen las propiedades de brillo y resistencia a la tracción.
- 25.

30. Por consiguiente, el tamaño de partícula de los polímeros mixtos de injerto puede variar de tan solo 0,01 micrómetro hasta 2 micrómetros y aún más, pero la composi



ción de nuestra preferencia emplea polímeros mixtos de injerto que tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,05 y 0,6 micrómetros y, preferentemente, entre 0,08 y 0,04 micrómetros.

5. Si la relación de sobreestrato a substrato del polímero mixto de injerto poco degradado ó reticulado es superior a 50:100 aproximadamente, tiene lugar una eminente reducción en las propiedades de las composiciones que se pueden obtener. Esto puede ser el resultado del hecho de que la proporción elevada de sobreestrato evita el agrupamiento aparente de las partículas de polímero mixto de injerto poco degradado ó reticulado en masas que simulan el efecto de partículas injertadas mayores en términos de resistencia al choque, evitando al mismo tiempo una interferencia indebida en el equilibrio general de propiedades.
- 10.
- 15.

#### Formación de la mezcla

- Los dos polímeros mixtos de injerto pueden mezclarse en la matriz de interpolímero sin injertar empleando diversas técnicas. En las técnicas de nuestra preferencia, los polímeros de injerto se mezclan por extrusión ó se mueven con rodillo con ó sin la adición de interpolímero complementario dependiendo de la cantidad de interpolímero no injertado en las cargas que proporcionan los injertos de goma y del contenido de injerto de goma que se desee obtener en la mezcla. Como medida alternativa, se puede preparar un látex mezclado de los diferentes polímeros mixtos de injerto (e interpolímero según sea necesario) y coagularse para proporcionar una corteza que contenga los injertos de goma de los dos polímeros mixtos del injerto deseados en las proporciones convenientes.
- 20.
- 25.
- 30.



- En general, las mezclas pueden contener de un 1 a un 70 % en peso de los dos injertos de goma combinados. Aumentando la cantidad total de injerto de goma mientras se mantiene la proporción de polímero mixto de injerto muy degradado ó reticulado respecto a la constante total de polímero mixto de injerto se aumenta la resistencia al choque de Izod del compuesto pero aumenta rápidamente la viscosidad de la mezcla y disminuye el esfuerzo de tracción ó carga unitaria a la tracción en el punto de deformación y en el punto de fallo así como el módulo de tracción. Por consiguiente, las mezclas preferidas contienen aproximadamente de un 10 a un 50 % en peso de los injertos de goma combinados, preferentemente, de un 15 % a un 40 % en peso, aproximadamente.
5. Puesto que es conveniente obtener un equilibrio de propiedades y la variación en la cantidad de polímero mixto de injerto poco degradado ó reticulado ejerce en general el efecto más notable sobre las propiedades a un contenido de goma total constante, las composiciones preferidas contienen una elevada proporción de polímero mixto de injerto muy degradado ó reticulado respecto al polímero mixto poco degradado ó reticulado. El porcentaje óptimo en peso del polímero mixto muy degradado ó reticulado basado en el contenido total de polímeros mixtos de injerto se halla comprendido generalmente entre un 75 y un 90 %, aproximadamente, para obtener el equilibrio óptimo de propiedades.
15. Aún cuando se puede injertar simultáneamente substratos de goma ó caucho que tengan los grados deseados perfectamente definidos de reticulación ó degradación, los pro
- 25.
- 29.
- 30.



blemas que lleva consigo el control ó regulación de la eficacia de injertado para obtener las relaciones deseadas de sobreestrato/substrato en las dos gomas ó caucho tenderán en general a oponerse a tal proceso y a favorecer las reacciones de injertado separadas. Un modo posible para acomodar la variación deseada en las proporciones de injerto es la adición retardada del substrato de goma poco reticulada ó degradada en el medio de la reacción.

Se comprenderá fácilmente que se pueden añadir otros componentes a la composición dependiendo del uso a que estén destinados y de la naturaleza de los mismos, como son, por ejemplo, los materiales de relleno y colorantes. En general, es necesario incorporar estabilizadores y antioxidantes para evitar la degradación del polímero mixto injertado y a menudo del interpolímero de la matriz. Aunque los estabilizadores y antioxidantes pueden incorporarse en el momento de realizar la mezcladura final, supone una mayor ventaja en general incorporar estos componentes en los polímeros mixtos de injerto después de haber sido éstos tomados para reducir al mínimo cualquier tendencia hacia la degradación ó oxidación durante el proceso de elaboración y almacenaje.

El procedimiento presente permite la preparación por separado de los dos polímeros mixtos de injerto y del interpolímero de la matriz, pudiéndose almacenar almacenar los diversos componentes durante largos períodos de tiempo y mezclarse sólomente según sea necesario para formar la composición deseada. Así, se puede variar el nivel de goma ó caucho ó el equilibrio de propiedades mediante la elección de porcentajes fácilmente variables



de los diversos componentes.

5. Si así se desea, se pueden mezclar pequeñas cantidades de goma ó caucho sin injertar en las composiciones del presente invento para permitir una cierta reducción en las cantidades de polímero mixto de injerto necesarias, pero no deberán exceder de aproximadamente un 10 % del peso de los polímeros mixtos de injerto combinado para evitar una reducción indeseable en las propiedades del producto.

10. Una muestra de la eficacia del presente invento son los ejemplos específicos que siguen en los que todas las partes son partes en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1.

15. Parte A

Se depositaron en un reactor 370 partes de un látex de goma que contenía un 37 % de sólidos. La goma era un polímero mixto de butadieno y estireno (90:10) y tenía un contenido de gel de aproximadamente 75 y un índice de esponjamiento de aproximadamente 23. El tamaño de partícula de goma era de aproximadamente 0,06 basado en un término medio. Se añadió al látex una parte de divinilbenceno y una parte de persulfato de potasio. La goma se reticuló calentando el látex a una temperatura de aproximadamente 90°C por espacio de unas dos horas.

20. Se añadieron al látex de goma reticulada 50 partes de una mezcla de monómero de estireno y acrilonitrilo (70:30) en el transcurso de tres horas junto con 0,75 partes de un mercaptán de dodecilo y 0,6 partes de persulfato de potasio y 75 partes de agua. La reacción de polime

30.



rización se llevó a cabo a un temperatura de aproximadamente 70°C y se mantuvo a ésa temperatura por espacio de media hora después de haber terminado de añadir toda la mezcla de monómeros.

5.

Parte B

Se preparó un segundo látex de injerto a partir de la goma no reticulada de la parte A añadiendo 370 partes del látex, 20 partes de una mezcla de monomero de estireno y acrilonitrilo (70:30) en el transcurso de una hora aproximadamente junto con 0,36 partes de persulfato de potasio y 30 partes de agua. La reacción de polimerización se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 60°C, y se mantuvo a esa temperatura durante media hora después de haber terminado de añadir la mezcla de monómero.

10.

15.

Parte C

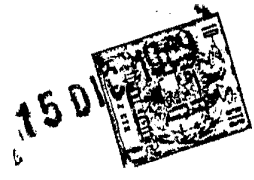
Se sacaron muestras de los latex de las partes A y B y se mezclaron por separado con látex de polímero mixto de estireno/acrilonitrilo (80:20) a un nivel de goma del 35 % y se coagularon estos látices por separado. Ulteriormente la corteza de goma de los dos látices se mezcló con polímero mixto de estireno/acrilonitrilo (72:28) a un contenido de goma del 26 % y se prepararon muestras.

20.

25.

Después se mezcló el látex de la parte A con el látex de la parte B en una relación de 70 partes a 30 partes y con un látex de polímero mixto de estireno/acrilonitrilo (80:20) para proporcionar un látex que contenía un 35 % de goma. Este látex mezclado se coaguló después, se lavó y se secó. Luego se mezcló la corteza con polímero mixto de estireno/acrilonitrilo (72:28) a un contenido de goma del 26 % y se prepararon muestras.

30.



Después de someter a experimentación las muestras producidas por el injerto de goma no reticulada, el injerto de goma muy reticulada y la mezcla de los dos injertos de goma, se descubrió que los dos injertos tenían las propiedades siguientes.

5.

<u>Muestra.</u>	Resistencia al choque Izod. Kilogrametros por metro con escotadura.	<u>Brillo de Hunter</u>
Injerto de goma muy reticulada.	0,0302 kilogrametros /m.	85,8
Injerto de goma poco reticulada.	0,2642 id.	0
Mezclas de injerto de gomas poco reticulada y muy reticulada.	0,1525 id.	55

Además, se descubrió que la mezcla de polímeros de injertos muy reticulados y poco reticulados mostraba un encogimiento térmico relativamente bajo si se compara con el componente poco reticulado.

20.

EJEMPLO 2

Parte A

Se añadieron en un reactor 93 partes de butadieno, 7 partes de acrilonitrilo, 0,4 partes de agente de transferencia de cadena de mercaptán de dodecilo, 3,0 partes de jabón de la reserva de goma, 97 partes de agua, 0,3 partes de persulfato de potasio y 0,68 partes de cloruro de potasio. La mezcla de la reacción se calentó durante 16 horas a 50°C aproximadamente para producir un látex que contenía aproximadamente un 23 % de sólidos con una conversión de

25.

30.



monómero aproximadamente el 60 %. Se añadió en el látex 0,4 partes de divinilbenceno y 0,4 partes de persulfato de potasio. Después se calentó el látex por espacio de una hora a 55°C para efectuar la reticulación de la goma.

5. El contenido de gel era de 90,9 y el índice de esponjamiento de 9,9.

A 420 partes del látex se añadieron 50 partes de una mezcla de monómero de estireno/acrilonitrilo (70:30), 1,5 partes de un agente de transferencia de cadena, 1,5 partes de persulfato de potasio, realizándose la adición del monómero en un período de aproximadamente 5 horas.

10. Se mantuvo la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 55°C, durante la adición de los monómeros y por espacio de una hora aproximadamente después de finalizada esta adición. La conversión de monómero fue del 94 % aproximadamente.

- 15.

#### Parte B

Se repitió prácticamente el procedimiento de la Parte A para producir el látex de goma inicial añadiendo una parte de terpinoleno. Después de finalizado el ciclo de finalización, se averiguó que el látex contenía aproximadamente un 20,7 % de sólidos evidenciando un 51 % de conversión de los monómeros. Se averiguó que el contenido de gel era del 36 por ciento y el índice de esponjamiento del 49,3.

- 20.
- 25.

A este látex se añadieron 50 partes de una mezcla de monómero de estireno/acrilonitrilo (70:30) y 1,5 partes de persulfato de potasio y 1,5 partes de terpinoleno. La mezcla de monómero se añadió en un período de aproximadamente 5 horas y se mantuvo la temperatura a 55°C du-

- 30.



rante la adición de la mezcla de monómero y por espacio de una hora después de dicha adición para producir aproximadamente un 100 % de conversión de la mezcla de monómero.

Parte C

5. El látex de la Parte A se mezcló con el látex de la Parte B en una proporción de 70:30 y con un látex de polímero mixto de estireno/acrilonitrilo (80:20) a un nivel de goma del 24 %. El látex mezclado se coaguló después, se lavó y se secó y se prepararon mezclas de la corteza así recuperada. El valor de resistencia al choque de Izod era de 0,2114 kilográmetros por metro lineal, el valor de brillo de Hunter era de 34 y el encogimiento térmico era relativamente bajo comparado con el polímero mixto injertado poco reticulado, lo cual indicaba un equilibrio conveniente de propiedades.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3.

- Se preparó un látex de un polímero mixto injertado utilizando un substrato de butadieno/estireno (90:10) y un sobreestrato de estireno/acrilonitrilo (80:20) con una relación de sobreestrato a substrato de aproximadamente 50 partes por cien partes.
- 20.

Una parte del látex se reticuló a 95°C por espacio de unas 3 horas empleando divinilbenceno y persulfato de potasio.

35. Parte de los látices de los copolímeros injertados reticulados y relativamente poco reticulados se mezclaron cada una con látex de polímero mixto de estireno/acrilonitrilo (80:20) a un nivel de goma del 35 % y se coagularon. La corteza de goma recuperada del proceso de coagulación se mezcló después con polímero mixto de estireno/acri-
- 30.



- lonitrilo (72:28) a un nivel de goma del 16 %. Se averiguó que las muestras producidas del polímero mixto injertado relativamente poco reticulado tenían un valor de resistencia al choque de Izod de 0,2227 kilogrametros por metro lineal de escotadura, un brillo de Hunter del 12 por ciento y un valor de encogimiento de 36. Se averiguó que las muestras producidas del polímero mixto injertado muy reticulado tenían un valor de resistencia al choque de izod de tan sólo 0,0211 kilogrametros por metro lineal de escotadura, un valor de brillo de Hunter de 69,9 y un valor de encogimiento del 27,4 %.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 23 de octubre de 1967, bajo el número Ser. No. 681.953, acogándose 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA POLIMEZCLA SINTETICA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de una polimezcla sintética, caracterizado porque comprende: polimerizar una primera mezcla polimerizable que contiene una formulación de monómero y una goma prepolimerizada, para in-



- jertar al menos una parte de los monómeros polimerizantes sobre dicha goma y para proporcionar un primer polímero mixto injertado, cuya formulación de monómero consiste, principalmente por lo menos, en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado, teniendo dicha goma un índice de esponjamiento inferior a 15 y un contenido de gel superior a 90; polimerizar una segunda mezcla polimerizable que contiene una formulación de monómero y una goma prepolimerizada para injertar al menos una parte de los monómeros polimerizantes sobre goma y para proporcionar un segundo polímero mixto injertado, consistiendo dicha formulación de monómero, principalmente por lo menos en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado, teniendo dicha goma un índice de esponjamiento no inferior a 20 y un contenido de gel no superior a 70; mezclar dichos primer y segundo polímeros mixtos injertados para proporcionar una mezcla múltiple en la que dichos polímeros mixtos injertados comprenden de un 1 a un 70 % en peso de los mismos y en la que dicho primer polímero mixto injertado comprende aproximadamente de un 60 a un 95 % en peso basado en el peso total de los polímeros mixtos de injerto combinado.
- 5.
- 10.
- 25.
- 20.

25. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático de monovinilideno de las citadas formulaciones de monómero, es estireno.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho nitrilo insaturado de las citadas formulaciones de monómero, es acrilonitrilo.

30. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca



racterizado porque la goma de dichas primera y segunda mezcla se eligen del grupo consistente en homopolímeros de goma de dieno e interpolímeros con características de goma que contienen al menos un 75 % en peso de un dieno conjugado.

5.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático de monovinilideno y nitrilo insaturado comprenden por lo menos un 75 % del peso de las formulaciones de monómeros de dichas primera y segunda mezclas.

10.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho primer polímero mixto injertado tiene una relación de sobreestrato a substrato de aproximadamente 30 a 200:100 y porque dicho polímero mixto injertado tiene una relación de sobreestrato a substrato de aproximadamente 10 a 50:100.

15.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la goma de dicho primer polímero injertado tiene un índice de esponjamiento inferior a 10 y un contenido de gel de por lo menos 95 y porque la goma de dicho segundo polímero mixto injertado tiene un índice de esponjamiento de por lo menos 30 y un contenido de gel no superior al 60 y porque dichos polímeros mixtos injertados se mezclan para proporcionar dicho primer polímero mixto injertado en una cantidad de aproximadamente un 75 a un 95 % del peso de los polímeros mixtos de injerto combinados.

20.

25.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla polimerizable de dichas etapas de polimerización es una emulsión de la goma prepolimerizada y formulación de monómero.

30.



9.- Procedimiento para la obtención de una polimerización sintética; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

15 DIC. 1969

MONSANTO COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

En presencia de E. Hernández Rute