

362053

1er CERTIFICADO DE ADICION
=====

Ref: Your File No. 39360/HP-85.

Memoria Descriptiva



sobre:

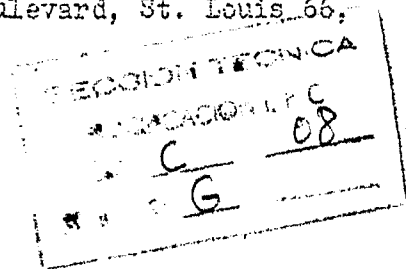
"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 338.292, concedida el 13 de febrero de 1.968, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA POLIMEZCLA".

=====

Solicitante

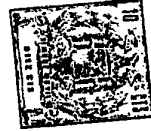
MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Missouri, EE.UU. de A.

=====



EXTRACRO DEL DESCUBRIMIENTO

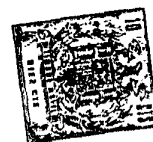
3. Se ha descubierto una nueva polimezcla relativamente transparente que contiene dos polimeros mixtos de injerto por separado caracterizada porque los sobrestratos son interpolimeros de un hidrocarburo



- aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado. La matriz de la composición es también un interpolímero de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado y uno de los polímeros mixtos de injerto tiene un tamaño medio de partícula inferior a 0,25 micras y una relación de sobrestrato a substrato de 50-200:100. El otro polímero mixto de injerto tiene un tamaño medio de partícula de 0,7 a 2,5 micras.
- 5.

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL INVENTO

10. Según es bien sabido, las polimezclas de cauchos con interpolímeros de estireno/acrilonitrilo ofrecen importantes ventajas al proporcionar composiciones de propiedades deseables incluyendo tenacidad y resistencia química al par que poseen una buena capacidad de formación. Dichas composiciones modificadas con caucho tienen, no obstante, la tendencia a mostrar una baja claridad óptica y transparencia, o gran capacidad, por lo que se han encontrado considerables dificultades para poder adaptar tales composiciones a aquellos usos en los que sea conveniente un grado elevado de transparencia.
- 15.
20. Se han realizado numerosos experimentos para obtener composiciones del tipo ABS con un grado razonable de transparencia para diversas aplicaciones como son las envolturas o empaquetados y recubrimientos de papel. Uno de los medios empleados para conseguir dicha transparencia ha sido la utilización de partículas relativamente pequeñas de caucho, v. g., inferiores a unos 0,3 micras, para reducir al mínimo la interferencia de los rayos luminosos que atraviesan el material. No obstante, se han realizado también varios esfuerzos para armonizar el índice de refracción del caucho con el del
- 25.
- 30.



interpolímero y reducir la opacidad que se podría producir aun cuando se emplearan las citadas partículas pequeñas de caucho.

5. Se ha descubierto que los injertos de caucho de partícula pequeña no proporcionan las propiedades óptimas de resistencia al choque y el empleo de partículas de caucho de mayor tamaño con un diámetro medio del orden de 0,7 a 3,0 micras ofrece importantes ventajas en términos de propiedades óptimas de resistencia al choque y tenacidad. No obstante, las composiciones que contienen tales partículas de caucho de gran tamaño suelen ser generalmente opacas.

10. En la solicitud pendiente Nº 338292 presentada el 21 de marzo de 1967 y titulada NUEVA POLIMEZCLA Y PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE LA MISMA, se describe y reivindica una nueva composición compuesta por dos polímeros mixtos de injerto diferentes y una matriz, siendo los cobrestratos de los polímeros mixtos de injerto y la matriz interpolímeros consistentes al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado. Los primeros polímeros mixtos de injerto tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,8 a 2,0 micras y los segundos tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,01 a 0,25 micras. Los dos polímeros mixtos de injerto combinados comprenden de un 1,0 a un 70,0 por ciento del peso de la polimezcla y el segundo polímero mixto de injerto comprende de un 70,0 a un 97,0 por ciento en peso basado en el peso total de los polímeros mixtos de injerto combinados. Se ha averiguado que tales composiciones ofrecen grandes ventajas desde el punto de vista de que proporcionan un equilibrio muy conveniente de propiedades incluyendo una buena re-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

sistencia al choque.

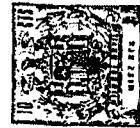
Este invento tiene por objeto proporcionar nuevas polimezclas que contienen polímeros mixtos de partículas de pequeño y gran tamaño con una transparencia relativa para muchas aplicaciones proporcionando al mismo tiempo propiedades convenientes de resistencia al choque.

El invento tiene también por objeto proporcionar dichas polimezclas empleando componentes que se pueden preparar y mezclar fácil y económicamente dentro de ciertos límites para cumplir con las necesidades de la aplicación particular.

Otro objeto del invento es proporcionar procedimientos simples y eficaces para la elaboración de dichas polimezclas relativamente transparentes y relativamente tenaces.

RESUMEN DEL INVENTO

Se ha descubierto ahora que los objetos citados y otros relacionados con los mismos pueden conseguirse con facilidad en una polimezcla del tipo descrito en términos generales y reivindicado en la solicitud mencionada y que comprende: (A) un primer polímero mixto de injerto que tiene un substrato de caucho y un sobrestrato de un interpolímero consistente al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado; (B) un segundo polímero mixto de injerto que tiene un substrato de caucho y un sobrestrato de un interpolímero consistente al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado; y (C) una matriz de un interpolímero consistente al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado. El primer polímero mixto de injerto tiene un tamaño

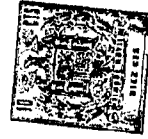


medio de partícula de aproximadamente 0,01 a 0,25 micras y una relación de sobrestrato a substrato de 50-200:100 mientras que el segundo polímero mixto de injerto tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,7 a 2,5 micras.

5. Los substratos de caucho combinados comprenden de un 0,5 a un 20,0 por ciento del peso de la polimezcla y la relación de peso del substrato de caucho del primer polímero mixto de injerto al substrato de caucho del segundo polímero mixto de injerto es de aproximadamente 4,0 - 33,0:1,0.
10. De este modo, se ha descubierto que se pueden obtener composiciones relativamente transparentes del tipo descrito y reivindicado en la solicitud anterior mediante el empleo de polímero de pequeño tamaño de partícula muy injertado en una proporción relativamente elevada con relación a las partículas de gran tamaño y limitando la cantidad total de caucho en la composición.
- 15.

- Para determinar el tamaño de partícula, se prepara una dispersión del polímero mixto de injerto y se toma de la misma una microfotografía electrónica. Se deberán medir y contar aproximadamente de 200 a 1000 partículas para obtener un número representativo del término medio.
- 20.

- No se comprende plénamente la teoría de la operación, pero se cree que la gran cantidad de pequeñas partículas de polímero mixto muy injertado proporcionan a la composición un índice de refracción aparente que se aproxima al índice de refracción aparente del polímero ^{mixto} de grandes partículas. En cualquier caso, las partículas de gran tamaño no hacen opaca la composición a pesar de hallarse presentes en la composición en cantidades que la harían opaca en ausencia del polímero mixto muy injertado de partículas de pequeño
- 25.
 - 30.



tamaño. Según las enseñanzas de dicha solicitud anterior, se cree que la pequeña cantidad de partículas de polímero mixto de injerto de gran tamaño dan un grado básico de tenacidad extendido después por las partículas de pequeño tamaño de polímero mixto de injerto de tal manera que el brillo y propiedades de resistencia a la tracción de la composición se mantienen a niveles convenientes. Apparently, las pequeñas partículas llenan los espacios comprendidos entre las partículas de gran tamaño y realzan la tenacidad de la mezcla al par que consiguen una cierta homogeneidad del polímero mixto de injerto en la matriz.

EL INTERPOLIMERO

Los interpolímeros del presente invento de la matriz y de los sobrestratos de injerto consisten al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado, v.g., dichos monómeros comprenden al menos un 50,0 por ciento en peso, preferiblemente al menos un 75,0 por ciento del peso de los interpolímeros. Es más conveniente que tales monómeros comprendan al menos un 85,0 por ciento del peso del interpolímero y las composiciones comerciales normales se encuentran virtualmente comprendidas por estos monómeros aunque pueden comprender pequeñas cantidades, v.g., menos de un 5,0 por ciento en peso de otros componentes como son los agentes de transferencia de cadena, modificadores, etc.

Según se comprenderá, los interpolímeros empleados para los sobrestratos de injerto deberán ser compatibles con el interpolímero de la matriz para obtener buenas propiedades que exigirán la presencia de monómeros relativamente similares. En general los interpolímeros del sobrestrato se

- aproximan en mucho a la composición química del interpolímero de la matriz con el fin de obtener paridad de las propiedades químicas y, por consiguiente, es conveniente que los sobrestratos de ambos polímeros mixtos de injerto se asemejen mucho entre sí. Además, se cree que ^{ese} de modo se obtiene un mayor enlace químico con una correspondiente mejora de las propiedades químicas. No obstante, se comprenderá que para ciertas aplicaciones pueden ser convenientes ciertas desviaciones en la composición de los interpolímeros de la matriz y sobrestratos como, por ejemplo, monómeros y/o proporciones diferentes y que ciertas desviaciones pueden ocurrir inherentemente como resultado de variaciones en el proceso de elaboración.
- 5.
- 10.

- Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos de monovinilideno que se pueden utilizar en los interpolímeros el
15. estireno; compuestos monocromáticos de monovinilideno alfa-alquilo, v.g., alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metil dialquil-estirenos, etc.; alquilestirenos sustituidos en el anillo, v.g., viniltolueno,
20. o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; haloestirenos sustituidos en el anillo, v.g., o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.; estirenos sustituidos en el anillo por alquilo o halógeno, v.g., 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.; vinilnaftaleno; vinilantraceno, etc. Los sustituyentes alquilo tienen generalmente de 1 a 4 átomos de carbono y pueden comprender grupos de isopropilo e isobutilo. Si así se desea, se pueden emplear mezclas de tales monómeros aromáticos de monovinilideno.

30.



La Matriz

Según es bien sabido en la industria del ramo, la polimezcla se produce polimerizando los monómeros en presencia del caucho preformado. En general se acepta que una parte del polímero forme injertos en el caucho preformado puesto que en general no es posible extraer el caucho de la masa polimerizada con los disolventes normales del caucho en los procesos de extracción del caucho empleados tradicionalmente en la industria aunque parte del polímero de caucho no se encuentre combinado químicamente con el polímero.

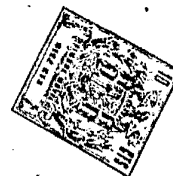
Puesto que no se suele conseguir un 100 por cien de eficacia de injerto, al menos una parte de los monómeros polimerizados en presencia del caucho preformado no combinarán químicamente con el mismo para proporcionar una matriz para los polímeros mixtos de injerto. Esta parte puede aumentar o disminuir dependiendo de la proporción de monómeros respecto al caucho, la formulación particular de los monómeros, la naturaleza del caucho y las condiciones de la polimerización. En general, los interpolímeros preparados sin inclusión de caucho se combinarán o mezclarán con material procedente de las reacciones de polimerización de injerto para obtener la composición deseada.

Para efectuar la polimerización del interpolímero sin injertar se pueden emplear cualquiera de los procedimientos normales de polimerización, v.g., masa, suspensión y emulsión, o combinaciones de los mismos. Dichas técnicas son bien conocidas y también se describen en la presente memoria con relación a las reacciones de polimerización mixta de injerto.



El Substrato de Caucho

- Los cauchos sobre los que se pueden injertar el interpolímero durante la polimerización en presencia de los mismos que han de proporcionar el substrato del polímero
5. mixto de injerto son los cauchos dienos o mezclas de cauchos dienos, v.g., cualquier polímero con característica 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 D-746-52T
10. de las normas ASTM) de uno o más, 1,3-dienos conjugados, v.g., butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Dichos cauchos comprenden homopolímeros e interpolímeros de 1,3-dienos conjugados hasta con una cantidad igual en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados copolimerizables, como son los hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (v.g., estireno; un aralquilestireno, como son los o-, m- y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos, p-ter-butilestireno, etc; un alfa-alquilestireno por ejemplo alfa-metilestireno, alfa-etilestireno,
15. alfa-metil-p-metilestireno, etc.); vinilnaftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos de arhalomonovinilideno (v.g., los o-, m-, y p-cloroestirenos, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-cloroestireno, etc.); acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilatos de alquilo (v.g., acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.), los metacrilatos de alquilo correspondientes; acrilamidas (v.g., acrilamida, metacrilamida, N-butilacrilamida, etc.); cetonas insaturadas (v.g., vinilmetilcetona, metiliscpropenilcetona, etc.); alfa-olefinas (v.g., etileno, propileno, etc.); piridinas; ésteres de vinilo (v.g., acetato de vinilo, estearato de vini
- 20.
- 25.
- 30.



lo, etc.); haluros de vinilo y vinilideno (v.g., los cloruros y bromuros de vinilo y vinilideno, etc.); y otros similares.

5. Aunque el caucho puede contener hasta un 2 por ciento, aproximadamente, de un agente de reticulación, basado en el peso del monómero formador del caucho o monómeros formadores del caucho, la reticulación puede presentar problemas al disolver el caucho en los monómeros para la reacción de polimerización de injerto, particularmente para una reacción de polimerización en masa o en suspensión. Además, una reticulación excesiva puede producir una pérdida de las características de goma. El agente de reticulación puede ser cualquiera de los agentes empleados tradicionalmente para reticular cauchos de dieno, v.g., divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes polihídricos, v.g., dimetacrilato de etilenglicol, etc.
- 10.
- 15.

20. Un grupo preferido de cauchos son aquellos que consisten esencialmente en un 75 a un 100 por ciento en peso de butadieno y/o isopreno y hasta un 25 por ciento en peso de un monómero elegido del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (v.g., estireno) y nitrilos insaturados (v.g., acrilonitrilo) o mezclas de los mismos. Son substratos particularmente convenientes un homopolímero de butadieno o un interpolímero compuesto por un 90 a un 95 por ciento en peso de butadieno y de un 5 a un 10 por ciento en peso de acrilonitrilo o estireno.
- 25.

30. Se suelen emplear varias técnicas para polimerizar monómeros de caucho incluyendo la polimerización en masa,



suspensión y emulsión. La polimerización de emulsión puede emplearse para producir una emulsión de látex útil como base para la polimerización por emulsión del polímero mixto de injerto.

5.

Procedimientos de Polimerización de Injerto

- Los polímeros mixtos de injerto se preparan polimerizando monómeros del interpolímero en presencia del substrato de caucho preformado, generalmente según técnicas normales de polimerización de injerto que comprenden polimerización por suspensión, emulsión o masa, o combinaciones de las mismas. En tales reacciones de polimerización de injerto, el substrato de caucho preformado se disuelve generalmente en los monómeros y se polimeriza esta mezcla para combinar químicamente o injertar al menos una parte del interpolímero sobre el substrato de caucho. Dependiendo de la relación de monómeros a substrato de caucho y de las condiciones de polimerización, se puede producir tanto el grado deseado de injerto del interpolímero sobre el substrato de caucho como la polimerización del interpolímero sin injertar para proporcionar al mismo tiempo una parte de la matriz.
- 10.
- 15.
- 20.

Aunque la cantidad de substrato de interpolímero injertado sobre el substrato respecto al polímero mixto de injerto de gran tamaño de partícula puede variar de tan solo 10 partes en peso por 100 partes de substrato hasta 250 partes por 100 partes y aun más, los polímeros mixtos de injerto de pequeño tamaño de partícula deberán estar muy injertados con una proporción de sobrestrato-substrato de por lo menos 50:100 y preferiblemente de por lo menos 70:100, pudiendo alcanzar también una relación de hasta 250:100.

30.

Con el fin de reducir al mínimo las necesidades de



- equipo separado, es conveniente emplear un procedimiento de polimerización por emulsión para la preparación de los componentes de polímeros de injerto de ambos tamaños así como interpolímero sin injertar o cristal que se utiliza como matriz cuando es necesario. Se comprobará que es necesario un procedimiento por emulsión para producir el polímero mixto de injerto de pequeño tamaño de partícula. En general, los tamaños de partícula del polímero mixto de injerto pueden hacerse variar variando el tamaño del sustrato de caucho empleado. Por ejemplo, se puede cremar un látex de caucho que tenga un tamaño de partícula relativamente pequeño, v.g., inferior a aproximadamente 0,2 micras, mediante el empleo de sales metálicas polivalentes, o acidularse, para obtener la aglomeración de una pluralidad de las pequeñas partículas de caucho en mayores masas. Durante la reacción de injerto, los monómeros polimerizantes se injertarán sobre este aglomerado proporcionando así un polímero mixto de injerto de mayor tamaño. Además, se pueden emplear técnicas de espolvoreo o siembra durante la polimerización del caucho y/o durante la polimerización del látex del polímero mixto de injerto para hacer variar el tamaño de las partículas así producidas. Evidentemente, se pueden emplear técnicas de suspensión para producir el polímero mixto de injerto de gran tamaño de partícula.
5. Se comprobará que es necesario un procedimiento por emulsión para producir el polímero mixto de injerto de pequeño tamaño de partícula. En general, los tamaños de partícula del polímero mixto de injerto pueden hacerse variar variando el tamaño del sustrato de caucho empleado. Por ejemplo, se puede cremar un látex de caucho que tenga un tamaño de partícula relativamente pequeño, v.g., inferior a aproximadamente 0,2 micras, mediante el empleo de sales metálicas polivalentes, o acidularse, para obtener la aglomeración de una pluralidad de las pequeñas partículas de caucho en mayores masas. Durante la reacción de injerto, los monómeros polimerizantes se injertarán sobre este aglomerado proporcionando así un polímero mixto de injerto de mayor tamaño. Además, se pueden emplear técnicas de espolvoreo o siembra durante la polimerización del caucho y/o durante la polimerización del látex del polímero mixto de injerto para hacer variar el tamaño de las partículas así producidas. Evidentemente, se pueden emplear técnicas de suspensión para producir el polímero mixto de injerto de gran tamaño de partícula.
10. Se comprobará que es necesario un procedimiento por emulsión para producir el polímero mixto de injerto de pequeño tamaño de partícula. En general, los tamaños de partícula del polímero mixto de injerto pueden hacerse variar variando el tamaño del sustrato de caucho empleado. Por ejemplo, se puede cremar un látex de caucho que tenga un tamaño de partícula relativamente pequeño, v.g., inferior a aproximadamente 0,2 micras, mediante el empleo de sales metálicas polivalentes, o acidularse, para obtener la aglomeración de una pluralidad de las pequeñas partículas de caucho en mayores masas. Durante la reacción de injerto, los monómeros polimerizantes se injertarán sobre este aglomerado proporcionando así un polímero mixto de injerto de mayor tamaño. Además, se pueden emplear técnicas de espolvoreo o siembra durante la polimerización del caucho y/o durante la polimerización del látex del polímero mixto de injerto para hacer variar el tamaño de las partículas así producidas. Evidentemente, se pueden emplear técnicas de suspensión para producir el polímero mixto de injerto de gran tamaño de partícula.
15. No obstante, se pueden utilizar técnicas diferentes de polimerización para producir los dos tamaños distintos de partículas de polímero mixto de injerto confiando en las características inherentes del procedimiento. En la práctica, se ha hallado conveniente utilizar un procedimiento de polimerización por emulsión para formar las partículas de
20. No obstante, se pueden utilizar técnicas diferentes de polimerización para producir los dos tamaños distintos de partículas de polímero mixto de injerto confiando en las características inherentes del procedimiento. En la práctica, se ha hallado conveniente utilizar un procedimiento de polimerización por emulsión para formar las partículas de
25. No obstante, se pueden utilizar técnicas diferentes de polimerización para producir los dos tamaños distintos de partículas de polímero mixto de injerto confiando en las características inherentes del procedimiento. En la práctica, se ha hallado conveniente utilizar un procedimiento de polimerización por emulsión para formar las partículas de
30. No obstante, se pueden utilizar técnicas diferentes de polimerización para producir los dos tamaños distintos de partículas de polímero mixto de injerto confiando en las características inherentes del procedimiento. En la práctica, se ha hallado conveniente utilizar un procedimiento de polimerización por emulsión para formar las partículas de

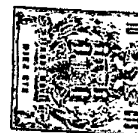


injerto de menor tamaño y un procedimiento de polimerización por masa-suspensión para formar las partículas de mayor tamaño puesto que se producen partículas muy esféricas dentro de unos límites de tamaño relativamente estrechos.

5. En general, la copolimerización de injerto produce inherentemente reticulación que se puede realzar eligiendo las condiciones del proceso de elaboración que aseguren desunión o discontinuidad de las partículas del polímero mixto de injerto.
10. Se comprenderá que ambos componentes de gran tamaño y pequeño tamaño de partícula del polímero mixto de injerto pueden proporcionarse con mezclas de dos o más polímeros mixtos de injerto formados por separado con distintas propiedades para hacer variar aún más los beneficios que ofrece el presente invento. Por ejemplo, el polímero mixto de injerto de pequeño tamaño de partícula puede ser una coagulación conjunta de dos latices diferentes de polímero mixto de injerto con distintas relaciones de sobrestrato a substrato, o bien los polímeros mixtos de injerto de partículas de gran tamaño pueden formarse con dos productos diferentes en suspensión con relaciones variables de sobrestrato a substrato.
- 15.
- 20.

Procedimiento de Polimerización de Masa-Suspensión

25. En un procedimiento conveniente de polimerización de masa-suspensión en combinación, los monómeros, substrato de caucho y catalizador (así como otros componentes a discreción) se cargan en un reactor apropiado y se polimerizan después en masa calentando la mezcla a una temperatura de unos 75 a unos 125^oC en un período de aproximadamente una a cuarenta y ocho horas y a una presión de 0,07 a 7,03 kgs/cm²
- 30.



hasta que se ha polimerizado una parte del monómero, generalmente de un 15,0 a un 50,0 por ciento en peso del mismo con agitación normal para ayudar a la transferencia o cambio de calor durante la reacción. El tiempo para esta

5. polimerización parcial variará dependiendo del catalizador, presiones y temperaturas empleados y los monómeros particulares y proporciones de los mismos. En general, es preferible realizar dicho procedimiento de polimerización previa para convertir aproximadamente de un 20,0 a un 35,0 por

10. ciento en peso del monómero.

Se puede utilizar cualquier catalizador que genere radicales libres incluyendo radiación actínica. Es preferible incorporar un catalizador apropiado para polimerizar el monómero, como por ejemplo los compuestos normales peroxi y

15. perazoicos solubles en monómeros y sistemas de reducción-oxidación. Se citan como ejemplos de catalizadores el peróxido de di-ter-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de oleilo, peróxido de toluilo, diperftalato de di-ter-butilo, peracetato de ter-butilo, perbenzoato de ter-butilo, peróxido de dicumilo, carbonato de isopropilo peróxido de ter-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexi-

20. no-3, hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de ciclopentano,

25. hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-ter-butilcumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-dimetilhexano-2, 5-dihidroperóxido, etc., y mezclas de los mismos.

El catalizador se incluye generalmente dentro de los límites de un 0,001 a un 1,0 por ciento en peso, preferible

30. mente entre un 0,005 y un 0,5 por ciento en peso basado en



el peso del material polimerizable, dependiendo de los monómeros y del ciclo deseado de la polimerización.

- La resina sintética líquida proporcionada por la formulación parcialmente polimerizada se mezcla después con
5. agua en presencia de un agente de suspensión como son los interpolímeros de ácido acrílico-acrilato de la patente estadounidense No. 2.945.013 concedida el 12 de julio de 1960 y la patente estadounidense No. 3.051.682 concedida el 28 de agosto de 1962. También se pueden añadir aditivos secundarios de dispersión para obtener la suspensión deseada de
 10. la resina líquida en el agua. Es conveniente añadir el agente de suspensión al agua aunque se puede añadir a los monómeros ab initio o durante la polimerización inicial. Esta suspensión se somete a agitación y se calienta a una temperatura de aproximadamente 75 a 200°C durante un período de
 15. una a cuarenta y ocho horas para obtener virtualmente una polimerización completa de los monómeros existentes en la misma. De preferencia, dicha polimerización adicional se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 a
 20. 175°C durante un período de una a veinticuatro horas dependiendo del catalizador y de la cantidad que se emplee del mismo. Después de completarse prácticamente la reacción de polimerización, se separan cualesquiera componentes de monómeros sin reaccionar o residuos volátiles y se recuperan
 25. los glóbulos de polímero por centrifugación, lavándolos y secándolos.

- De otro modo, se puede preparar una suspensión en agua de los monómeros y substratos de caucho inicialmente y realizarse toda la reacción de polimerización en suspensión. Con cualquiera de los procedimientos, se pueden intro
- 30.



ducir monómeros, catalizador y otros componentes adicionales en la formulación polimerizable en diversas etapas del proceso de polimerización según se desee.

Procedimiento de Polimerización en Emulsión

5. Con el procedimiento de polimerización en emulsión, los monómeros y substratos de caucho se emulsionan en agua empleando agentes emulsores apropiados como son los jabones de ácido graso, jabones de metal alcalino o de amonio de sulfatos y sulfonatos de alquilo o alcarilo de gran peso molecular,
10. sales de ácidos minerales de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Los agentes emulsores que han demostrado ofrecer ventajas particulares son el oleato de sodio, palmítato de sodio, estearato de sodio y otros jabones de sodio. Generalmente, el agente emulsor se proporciona en cantidades comprendidas entre 1 y 15 partes en peso por 100 partes en peso de los monómeros y se proporciona agua en una cantidad comprendida entre 1 y 4 partes, aproximadamente, por parte de monómeros, y aún en mayores proporciones cuando se desee obtener una mayor dilución.
15. Si así se desea, un látex formado en la polimerización de emulsión del substrato de caucho puede proporcionar el medio acuoso en el que se incorporan los monómeros con o sin agentes emulsores adicionales, etc. No obstante, el caucho puede disolverse en los monómeros y emulsionarse la mezcla, o prepararse por separado un látex de los mismos.
20. Se utilizan varios iniciadores de polimerización hidrosolubles de radicales libres para la polimerización en emulsión del monómero de caucho incluyendo catalizadores normales peroxi y perazoicos y el látex resultante se puede emplear como medio acuoso con el que se mezclan los mo-
- 25.
- 30.



- números del interpolímero. De este modo, el catalizador para la polimerización del caucho puede actuar como un todo o en parte como catalizador para la polimerización de injerto. No obstante, se puede añadir catalizador adicional en
5. el momento de la polimerización de injerto. Son ejemplos de catalizadores peroxi apropiados los peróxidos de metales alcalinos, persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos, y peróxido de hidrógeno. Si así se desea, se pueden activar los catalizadores para formar sistemas de reducción-
10. -oxidación. Además, puede suponer una ventaja el incluir un catalizador oleosoluble como los indicados anteriormente para procedimientos de polimerización de masa-emulsión. No obstante, se pueden emplear otros catalizadores generadores de radicales libres como es la radiación actínica.
15. La mezcla de emulsión se polimeriza después en una atmósfera inerte a temperaturas del orden de 20 a 100°C con agitación. Se pueden emplear presiones de 0,07 a 7,03 kg/cm² y los monómeros y/o catalizador adicionales se pueden añadir progresivamente o de una forma continua en el
20. curso de una parte del ciclo de la reacción. La polimerización se continúa hasta que han reaccionado virtualmente todos los monómeros, v.g., más del 90 por ciento. Entonces se destilan del látex los monómeros remanentes y otros componentes volátiles, que después se deshidratan, se lavan y se
25. secan.
- El tamaño de partícula de las partículas de injerto en emulsión puede hacerse variar mediante espolvoreo o siembra, concentración de agente emulsor, agitación, tamaño del caucho, técnicas de coagulación, etc. También se puede emplear
30. aglomeración de las partículas para aumentar el tamaño



de las partículas del látex de caucho o de las partículas de polímero mixto de injerto.

Tamaño de Partícula de Injerto

5. Para los fines del presente invento, el tamaño medio de partícula se basa en el número calculado de las partículas por término medio de los diversos tamaños en cada polímero mixto de injerto. Se obtiene una microfotografía electrónica de una dispersión y se determina el tamaño de 200 a 1000 partículas para obtener un tamaño medio de partícula.
10. Según se indicó anteriormente, un injerto de caucho tiene un tamaño medio de partícula del orden de 0,01 a 0,25 micras y más de un 75 por ciento de las partículas se encuentran comprendidas dentro de los límites de 0,005 a 0,30. Las composiciones preferidas tienen un tamaño medio de partículas del orden de 0,10 a 0,20 micras.
15. El otro injerto de caucho tiene un tamaño medio de partícula del orden de 0,70 a 2,5 micras con más del 75 por ciento de las partículas comprendidas entre 0,6 y 2,6 micras de tamaño. A medida que aumenta el tamaño medio de partícula dentro de los límites indicados, disminuye el porcentaje en peso del injerto de caucho de partícula de gran tamaño necesario para una resistencia al choque comparable pero hay una mayor criticalidad en la relación existente entre los dos componentes de injerto. Aun más, un aumento del tamaño
20. de partícula por término medio superior a 2,0 micras tiende a reducir al mínimo la acción de cooperación altamente efectiva de las partículas de grande y pequeño tamaño y a disminuir con ello excesivamente el brillo y comenzar a perjudicar otras propiedades. A medida que disminuye el tamaño de
25. partícula del polímero mixto de injerto de gran tamaño de
- 30.



- partícula por debajo de 0,9 micras, aumenta rápidamente la cantidad necesaria del mismo para conseguir una resistencia al choque comparable y se hace más difícil mantener el equilibrio óptimo de propiedades. Por consiguiente, las composiciones del presente invento utilizan un polímero mixto de injerto de tamaño grande de partícula con un diámetro por término medio no inferior a unos 0,7 micras. Las composiciones de preferencia utilizan un polímero mixto de injerto de tamaño grande de partícula con un tamaño por término medio de aproximadamente 0,9 a 1,4 micras con más del 75 por ciento de las partículas dentro de los límites de 0,8 a 1,5 micras.
- 5.
- 10.

Formación de la Mezcla

- Los dos polímeros mixtos de injerto pueden mezclarse o combinarse en la matriz de interpolímero sin injertar empleando diversas técnicas. Con las técnicas preferidas, los polímeros de injerto se mezclan por extrusión o laminan en laminadora de rodillos añadiendo o sin añadir el interpolímero sin injertar adicional dependiendo de la cantidad de interpolímero sin injertar en el material de alimentación que proporcionan los injertos de caucho y el contenido total de injerto de caucho que se desee obtener en la mezcla. Alternativamente, se puede preparar un látex mezclado de los injertos de distintos tamaños de partícula y coagularse conjuntamente para proporcionar una corteza que contenga los injertos de caucho de las gamas deseadas de tamaños de partículas en las proporciones deseadas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Generalmente, las mezclas pueden contener de un 0,5 a un 20,0 por ciento en peso de los dos substratos de caucho combinados. Aumentando la cantidad total de substratos
- 30.



- de caucho mientras se mantiene la proporción de injerto de partícula de gran tamaño respecto a la constante del injerto total se aumenta en general la resistencia al choque de Izod de la composición pero aumenta rápidamente la viscosidad de la mezcla y disminuye la resistencia a la tracción en el límite elástico y en el fallo, así como módulo de tracción. A medida que aumenta la cantidad de caucho en la misma proporción de partículas grandes y pequeñas de polímero mixto de injerto, hay un aumento definido de opacidad,
5. pero una disminución en la proporción para mejorar la opaci-
10. dad se ve contrarrestada por una pérdida en las propiedades de resistencia al choque. La cantidad de caucho que puede contener la composición dependerá de la aplicación a que se destine el producto. En una aplicación por contacto como es
15. el recubrimiento de papel en la que se emplea una delgada capa de la composición, resultan satisfactorias las cantidades más elevadas de caucho, v.g., 10 - 20 por ciento. No obstante, cuando la composición ha de tener varios micróme-
20. tros de grosor y/o cuando no se emplea por contacto, son convenientes los niveles de caucho inferiores al 10 por cien-
- to para alcanzar una transparencia satisfactoria dentro de unos límites de proporciones de partículas de tamaño grande y pequeño óptimos para las propiedades de resistencia al choque. Por consiguiente, las mezclas de preferencia contie-
25. nen aproximadamente de un 2,0 a un 10,0 por ciento en peso de substrato de caucho.

Puesto que es conveniente obtener un equilibrio de propiedades y el tamaño de las partículas grandes es el que produce el efecto más importante sobre las propiedades dentro de un contenido constante de caucho, las composiciones

30.



preferidas contienen una menor proporción de injerto de partículas grandes respecto al injerto de partículas pequeñas a medida que aumenta el tamaño de las partículas grandes.

5. En general, los polímeros mixtos de injerto se encuentran presentes en una proporción que variará algo con el grado de transparencia deseado y la cantidad total de caucho en la formulación así como con el tamaño del polímero mixto de injerto de partícula de gran tamaño. Según se
10. indicó anteriormente, la relación de peso del substrato de caucho del polímero mixto de pequeño tamaño de partícula respecto al substrato de caucho del polímero mixto de injerto de gran tamaño de partícula estará comprendida dentro de los límites de 4,0 a 32,0:1,0. A medida que aumenta
15. la cantidad de caucho en la composición, es conveniente que la proporción aumente hacia el límite superior de la escala con el fin de mantener una transparencia satisfactoria. Las composiciones de preferencia emplean una relación o proporción de aproximadamente 15,0 a 30,0:1,0.
20. Se comprenderá que se pueden añadir otros componentes a discreción en la composición dependiendo del uso a que esté destinada y de la naturaleza de los mismos, como son los colorantes y pigmentos o tintes. En general es necesario incorporar estabilizadores y antioxidantes para evi
25. tar la degradación del polímero mixto de injerto y con frecuencia del interpolímero de la matriz. Aunque los estabilizadores y antioxidantes pueden incorporarse en el momento de la mezcladura final, supone en general una mayor ventaja el incorporar estos componentes en los polímeros mixtos de
30. injerto después de haberse formado para reducir al mínimo



cualquier tendencia hacia la degradación u oxidación durante la elaboración y almacenamiento.

5. El procedimiento presente permite que los dos polímeros mixtos de injerto se preparen por separado y que se prepare también por separado el interpolímero de la matriz, pudiéndose almacenar los diversos componentes durante largos períodos de tiempo y mezclarse solamente cuando es necesario formar la composición que se desee. De este modo, el nivel de caucho, transparencia y equilibrio de propiedades
10. puede hacerse variar eligiendo los porcentajes fácilmente variables de los diversos componentes.

DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERENTES DEL INVENTO

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

EJEMPLO UNO

Parte A

20. Se añadieron 330,0 partes de agua, 1,0 parte de jabón con reserva de caucho y 0,3 partes de persulfato de potasio a 250,0 partes de un látex de polímero mixto de butadieno/acrilonitrilo (93:7) que contenía un 45,0 por ciento de sólidos y aproximadamente 3,25 partes de jabón con reserva de caucho como emulsor.
25. 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 de una forma continua en un período de aproximadamente seis horas mientras se sometía el reactor a condiciones de polimerización.
30. Durante el ciclo de polimerización, se mantuvo la



- temperatura a unos 65 a 80^o C y la presión a aproximadamente 0 a 1,05 kg/cm² relativos siendo el ciclo total de aproximadamente ocho horas. Se añadieron cantidades iguales de jabón con reserva de caucho de 0,5 partes cada una a la mezcla polimerizante a las tres horas y a las cuatro horas de haber comenzado el ciclo. Se añadió catalizador de persulfato adicional en cinco cantidades iguales de 0,13 partes cada una al cabo de unos períodos de una, dos y cuarto, tres y media, cuatro y tres cuartos y seis horas. Se averiguó que el látex contenía un polímero mixto de injerto que tenía una relación de sobrestrato a substrato de aproximadamente 80:100 y un tamaño de partícula (por término medio) de 0,13 micras.
- 5.
- 10.

Parte B

15. Se preparó un segundo látex de polímero mixto de injerto utilizando un substrato de caucho de butadieno/estireno (90:10). A un látex que contenía 100,0 partes de caucho y aproximadamente 6,0 partes de jabón y 0,2 partes de persulfato de potasio se añadieron 50,0 partes de una mezcla de monómeros de estireno y acrilonitrilo (80:20) en un período de aproximadamente una hora y media. Durante el ciclo de polimerización, la temperatura alcanzó de 50 a 70^o C y la presión alcanzó de 0 a 1,05 kg/cm² relativos. Después de haber finalizado la polimerización, se averiguó que el polímero mixto de injerto tenía una relación de sobrestrato a substrato de aproximadamente 37:100 y que tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 0,05 micras (por término medio).
- 20.
- 25.

Parte C

30. Se disolvieron 12,5 partes de un caucho de butadieno soluble en 26,5 partes de acrilonitrilo y 61,0 partes de es-



tireno. Se añadió a esta mezcla una mezcla de 0,07 partes de paracetato de butilo terciario, 0,05 partes de peróxido de butilo diterciario y estabilizadores. Se calentó la mezcla a unos 100°C con agitación. Se añadió terpinoleno como agente de transferencia de cadena.

5.

Al 30,0 por ciento de conversión de los monómeros, se preparó una dispersión con la resina líquida parcialmente polimerizada en 120,0 partes de agua a la que se añadió 2,0 partes de estireno, como agente de suspensión, 0,3 partes de un interpolímero de 95,5 moles por ciento de ácido acrílico y 4,5 moles por ciento de acrilato de 2-etilhexilo que tenía una viscosidad específica de aproximadamente 4,0 determinada en una solución al 1,0 por ciento en agua a 25°C. La suspensión resultante se agitó y calentó para polimerizar el resto del monómero, se enfrió, centrifugó, se lavó y secó para recuperar el polímero mixto de injerto en forma de pequeños glóbulos esféricos. La relación de sobrestato a substrato era de aproximadamente 0,9 a 1,0:1,0 y el tamaño de partícula fue de aproximadamente 1,0 micras.

10.

15.

20.

Parte D

El látex de la Parte A se mezcló con el látex de la Parte B en una relación de 943:57 y se coaguló el látex combinado, se lavó y se secó para recuperar una corteza. Este látex combinado proporciona ciertas ventajas con relación a resistencia al choque al proporcionar un polímero mixto de injerto en emulsión relativamente poco injertado con el material de injerto elevado.

25.

Parte E

La corteza de los latices combinados de la Parte D, el producto globular de la Parte C y polímero mixto de cris

30.



5. tal de estireno/acrilonitrilo (67:33) se mezclaron en cantidades variables para obtener una serie de composiciones de niveles diferentes de caucho. Con estos productos se preparó una serie de muestras moldeando por inyección granza de un grosor de 1,44 mm (A), y moldeando por compresión placas de 0,38 de grosor (B).

10. Se midió entonces la opacidad de estas muestras (ASTM D 1003) y su legibilidad. En la prueba de legibilidad se utilizó impresión de aproximadamente 4,76 mm en colores negro y rojo. Una tarjeta con la impresión se movió en dirección de la superficie de la muestra moldeada desde el lado opuesto al examinador hasta que se pudo leer claramente y se midió la distancia desde la superficie opuesta a la cara de la tarjeta. Los resultados obtenidos con las diversas composiciones en las pruebas se exponen en la Tabla 1 que sigue.
- 15.



T A B L A 1

Mues tra	Látex combinado (Parte D)	Glóbulos en suspensión (Parte C)	Cristal SAN	Caucho % en peso	Opacidad %		Legibilidad milímetros
					A	B	
1	10	-	90	4	47,1	20,0	59,69
2	17,5	-	82,5	7	66,4	27,5	34,79
3	25	-	75	10	75,5	29,0	22,09
4	8	6,4	85,6	4	64,0	32,5	44,45
5	16	11,2	72,8	7	80,1	42,1	19,05
6	20	16	64	10	87,1	45,5	7,87
7	-	32	68	4	90,6	60,5	6,35
8	-	56	44	7	97,0	63,7	0
9	-	80	20	10	98,7	68,5	0
10	*	-	-	5	94,1	70,5	0

* Esta es una formulación del látex de la Parte B y cristal SAN mezclada a un nivel del 5 % de caucho.

Según se puede ver por los datos de las pruebas expues-
tos anteriormente, el látex muy injertado de la Parte D es
muy transparente en estado sin diluir pero pierde transparen-
cia al mezclarse con un polímero mixto cristal de estireno/
5. acrilonitrilo virtualmente con la misma composición para re-
ducir el nivel de caucho al de los productos empleados en la
mayoría de las aplicaciones a empaquetamientos. Por el con-
trario, la suspensión de polímero mixto de injerto con gran
tamaño de partícula es esencialmente opaca aún a un nivel del
10. 4,0 por ciento en peso de caucho y el polímero mixto de bajo
injerto de pequeño tamaño de partícula es opaco a un nivel
del 5,0 por ciento de caucho. No obstante, cuando se combina



- injerto de gran tamaño de partícula con el polímero mixto muy injertado según se ha indicado anteriormente, se obtienen composiciones relativamente transparentes muy apropiadas para la mayoría de las aplicaciones en el campo del empaquetamiento o envase puesto que permiten la vista del producto y el que se puedan apreciar en su plenitud los colores del mismo. Como el polímero mixto muy injertado en sí no ofrece propiedades satisfactorias de resistencia al choque, esto permite que se puedan calcular las composiciones según las necesidades del uso a que se destinen proporcionando una transparencia relativa.
- 5.
- 10.

EJEMPLO DOS

- Con el fin de demostrar el equilibrio de propiedades de las composiciones del presente invento y el efecto producido al variar la relación de caucho de los polímeros mixtos de injerto de grande y pequeño tamaño de partícula, se preparó una serie de composiciones mezclando los polímeros mixtos de injerto de las Partes A, B, C, y D del Ejemplo Uno con un polímero mixto de cristal de estireno/acrilonitrilo con dos pesos moleculares diferentes, teniendo el primero un peso molecular de aproximadamente 100 - 120000 y el segundo un peso molecular de aproximadamente 50 - 60000, ambos por término medio. Varias composiciones se extruyeron en láminas de un grosor de 0,76 mm y de 0,33 mm; una composición se moldeó por compresión en una placa de un grosor de 0,76 mm.
- 15.
- 20.
- 25.

Los resultados de las pruebas realizadas con las diversas composiciones se indican en la Tabla 2 que sigue.



Muestra	Lámina de 0,76 mm	Lámina de 0,76 mm	Lámina de 0,33 mm	Lámina de 0,33 mm	Placa mol- deada de 0,76 mm
Injerto elevado (Parte A)	21,4 [≠]	14,3 [≠]	18,2	9,7	17,35
Injerto bajo (Parte B)	-	-	1,0	0,5	-
Injerto en suspen- sion (Parte C)	3,5	2,3	12,0	8,0	4,35
Cristal SAN (Eleva do peso molecular)	75,1	83,4	-	-	-
Cristal SAN (Bajo peso molecular)	-	-	68,7	81,3	78,3
Caucho, % en peso	7,5	5,0	5,0	7,5	7,5
Relación-Caucho de pequeño tamaño de partícula/gran tamaño de partícula	94/6	94/6	84/16	80/20	92/8
Resistencia a la tracción en el lími te aparente de elas ticidad, kg/cm ²	600,4	641,9	492,2	752,3	619,4
Resistencia a la tracción en el pun to de rotura, kg/ cm ²	556,1	610,1	527,3	752,3	536,4
Alargamiento a la tracción, %	22,2	10,2	7,8	4,4	14,9
Resistencia al cho que Izod, kgm/m de entallaçura	2,14	2,14	-	-	3,75
Resiliencia traccio nal, kgm/m	235,7	226,6	-	-	-
Opacidad, %	39	33	51,0	41,1	63,8

[≠] Este polímero mixto muy injertado contenía solamente un 33 por ciento de caucho.



EJEMPLO TRES

Se preparó una mezcla combinando 21,4 de un látex de injerto de partícula de pequeño tamaño muy injertado que contenía un 33 por ciento de caucho con 3,5 partes del polímero mixto de injerto en suspensión de la Parte C del Ejemplo UNO y 75,1 partes del polímero mixto SAN de bajo peso molecular del Ejemplo DOS. La composición resultante contenía un 7,5 por ciento en peso de caucho y tenía una relación de partícula de pequeño tamaño a partícula de gran tamaño del caucho de 94:6.

Esta composición se extruyó en una lámina de un grosor de 0,63 mm y el material laminar resultante se formó al vacío en vasos de 455 ml y 10 gramos de peso. Se determinó que el grosor de pared fuera de 0,38 mm. Los vasos resultantes eran transparentes con una apariencia lechosa y las impresiones podían leerse a través de los mismos a grandes distancias. Cuando se depositaron productos alimenticios de color en los mismos, mantenían su atractivo y el color del contenido era totalmente visible a través de las paredes de los envases.

De este modo se observará por lo expuesto en la memoria y en los ejemplos específicos que el presente invento proporciona polimezclas de novedad que contienen polímeros mixtos de partículas de tamaño grande y pequeño, de injerto, que muestran una transparencia relativa y sirven para muchas aplicaciones al par que poseen propiedades convenientes de resistencia al choque que las hacen idóneas para envasado y otros muchos usos. Los componentes de las mismas pueden elaborarse de un modo fácil y económico y mezclarse dentro de los límites definidos para cumplir con las necesidades del uso particular a que se destinen,



por un procedimiento de fácil realización.

- 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,

5. cerse 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 2 de enero de 1968, bajo
10. el número 694.800, 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 1er. CERTIFICADO DE ADICION, en España, sobre: "Mejoras introducidas en el objeto de la
15. Patente principal nº 338.292, concedida el 13 de febrero de 1968, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA POLIMEZCLA"; caracterizándose por lo siguiente:
 20. 1a.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 338.292, concedida el 13 de febrero de 1968, por: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA POLIMEZCLA, caracterizadas porque comprenden las etapas de polimerizar en emulsión una primera mezcla polimerizable que contiene una formulación monómera y un caucho prepolimerizado para
 25. injerter, al menos una parte de los monómeros en polimerización sobre dicho caucho y proporcionar un primer copolímero de injerto con un tamaño medio de partícula, basado en el término medio calculado, de aproximadamente 0,01 a 0,25 micras, teniendo dicho primer copolímero de injerto al menos
 30. un 75,0 por ciento de las partículas de un tamaño dentro de los límites de 0,005 a 0,30 micras, consistiendo dicho

7 JUL 1970

- formulación de monómero al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovilideno y un nitrilo insaturado, siendo la relación de sobrestreto a sustreto de dicho primer copolímero de injerto de 50 - 200:100, polimerizar una segunda mezcla polimerizable que contiene una formulación
5. monómera y un caucho prepolymerizado para injertar al menos una parte de los monómeros en polimerización sobre dicho caucho y proporcionar un segundo copolímero de injerto que tiene un tamaño medio de partícula, basado en el término medio calculado, de aproximadamente 0,7 a 2,5 micras, cuyo segundo copolímero de injerto citado tiene al menos un 75,0 por ciento de las partículas de un tamaño dentro de los límites de 0,7 a 2,1 micras, consistiendo dicha formulación monómera al menos, principalmente, en un hidrocarburo aromático de monovilideno y un nitrilo insaturado; y mezclar o combinar dichos
10. primer y segundo copolímeros de injerto con interpolímero adicional de matriz consistente al menos principalmente en un hidrocarburo aromático de monovilideno y un nitrilo insaturado para proporcionar una polimezcla en la que los cauchos de dichos copolímeros de injerto comprenden de un 0,5 a un 20,0 por ciento del peso de la misma y en la que la relación del peso del caucho de dicho primer copolímero de injerto con relación al caucho de dicho segundo copolímero de injerto es de 4,0 - 32,0:1,0.
15. 20. 25.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho hidrocarburo aromático de monovilideno de las citadas formulaciones monómeras y dicho interpolímero de la matriz es estireno.

30. 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho nitrilo insaturado de dichas formulaciones monó-



meras y dicho interpolímero de la matriz es acrilonitrilo,

5. 4ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el caucho de dichas primera y segunda mezclas se elige del grupo consistente en homopolímeros de caucho dieno e interpolímeros con características de caucho que contienen al menos un 75,0 por ciento en peso de un dieno conjugado.

10. 5ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho hidrocarburo aromático de monovinilideno y nitrilo insaturado comprenden al menos un 75,0 por ciento del peso de las formulaciones monómeras de dichas primera y segunda mezclas y de dichos interpolímero de la matriz.

6ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho primer copolímero de injerto tiene una relación de sobrestrato a sustrato de 70,0 a 200,0:100,0.

15. 7ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho segundo copolímero de injerto tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,9 a 1,4 micras y dicho primer copolímero de injerto tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,10 a 0,20 micras.

20. 8ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación en peso de dichos sustratos de caucho es de 15,0 a 30,0:1,0 y dichos sustratos de caucho comprenden de un 2,0 a un 10,0 por ciento del peso de la polimezcla.

25. 9ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.292, concedida el 13 de febrero de 1968



por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA POLIMEZCLA",
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
Memoria.

5. Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

1 JUN 1970

Madrid
MONSANTO COMPANY
L. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
No. 1. Firmado: F. Hernández Ruiz