

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B 29</u>
SUBCLASE <u>a</u>



PATENTE DE INVENCION

Ref: SB.ann.1662/EB.16264.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de polimezclas  
con resistencia al impacto mejorada.

=====378299

*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente  
en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri  
63166, EE.UU. de A.

=====

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se emplean varios polímeros sintéticos en la  
fabricación de recipientes utilizados para el envasa  
do de materiales alimenticios y similares. El poli-  
5. etileno, el polipropileno y el cloruro de polivinilo

- 2 -  
378299



5. se consideran que gozan del mayor empleo actualmente para recipientes moldeados por inyección o por soplado, y materiales laminados formados de poliestireno y sus co polímeros han sido utilizados ámpliamente para termofor- mación en envases.

10. Tal como ha sido reconocido, muchos materiales alimenticios, medicinas y similares tienden a degradarse cuando se almacenan en recipientes formados de una resina que tenga un alto grado de permeabilidad al oxígeno y/o un alto grado de transmisión de vapor de agua. Es sabido que los polímeros de nitrilos etilénicamente insaturados evidencian buenas propiedades de barrera cuando el conte- nido de nitrilo es superior al 50 %. Sin embargo, a medi- da que se incrementa el contenido de nitrilo en un esfuer- zo para mejorar las propiedades de barrera, la procesabi- lidad de la resina es dañada seriamente, de modo que los homopolímeros de nitrilo pueden considerarse prácticos únicamente para procedimientos de fusión en disolvente.

20. Se ha propuesto un número de interpolímeros de ni- trilo en un esfuerzo para combinar las características de procesado deseables con buenas propiedades de barrera. La Standard Oil Company de Ohio ha propuesto fundir con disolvente películas de un interpolímero de acrilonitrilo y un éster acrilato. Además, se ha sugerido formar solu- ciones en disolventes de varios interpolímeros de nitrilo a configuraciones más gruesas y más complejas. En la pa- tente de los Estados Unidos 3.426.102 de Solak y otros, concedida el 4 de febrero de 1969, se ha propuesto la pre- paración de un polímero resistente al impacto, con propie- dades de barrera, injertando un copolímero de acrilonitri

25.

30.

378299



lo y un éster acrilato sobre un substrato similar al caucho formado de dieno conjugado y nitrilo insaturado.

5. El causahabiente del solicitante, Monsanto Company, ha desarrollado un número de polímeros de nitrilo que pueden ser moldeados o conformados satisfactoriamente en material laminar en una condición libre de disolvente.

10. En la solicitud de los Estados Unidos, copendiente, No. de Serie 642.207, presentada el 29 de mayo de 1969, se describen envases que tienen propiedades de barrera mejoradas, que utilizan un recipiente preparado en un procedimiento libre de disolvente utilizando un interpolímero de acrilonitrilo y por lo menos otro monómero de vinilideno; la resina puede incluir un substrato de caucho para lograr una resistencia al impacto mejorada.

15. En la solicitud de los Estados Unidos, No. de Serie 648.223, presentada el 23 de junio de 1967, se describen mezclas poliméricas de injerto formadas de un substrato similar al caucho y un superestrato de injerto de metacrilonitrilo y una alfa-olefina inferior tal como isobutileno.

20. En la solicitud de los Estados Unidos, No. de Serie 776.250, presentada el 15 de noviembre de 1968, se proponen interpolímeros de metacrilonitrilo y estireno. Se han descrito y sugerido otros varios polímeros y mezclas poliméricas de injerto por personal de la Standard Oil Company y de Monsanto Company en un esfuerzo para lograr polímeros deseables para utilizarse en aplicaciones de envasado.

25.

30. Es un objeto de la presente invención proveer nuevas polimezclas que combinen propiedades de barrera extremadamente deseables, características de procesamiento satisfac

378299



torias y resistencia al impacto deseable.

5. Es también un objeto proveer polimezclas tales que exhiban una substancial transparencia para exhibir los contenidos de los recipientes formados de las mismas.

Otro objeto es proveer mezclas tales que puedan transformarse en recipientes en una condición libre de disolvente mediante técnicas convencionales de moldeo por inyección, moldeo por soplado y termoformación.

10. Es aún otro objeto proveer recipientes para materiales alimenticios, medicinas y similares, que actúen como excelentes barreras a la transmisión de oxígeno y al vapor, para proteger sus contenidos.

RESUMEN DE LA INVENCION

15. Se ha encontrado ahora que los objetos anteriores y objetos relacionados pueden lograrse fácilmente en una polimezcla que tenga propiedades de resistencia al impacto y resistencia a la transmisión de vapor de agua y penetración de oxígeno altamente deseables. La polimezcla

20. está constituida de (A) un componente de injerto de polimerización que tiene un substrato similar al caucho formado de un interpolímero de (1) 50 a 90 % en peso de un monómero diénico conjugado, formador de caucho, (2) 5 a 20 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y (3) 5 a 45 % de un nitrilo etilénicamente insaturado.

25. El superestrato resinoso injertado sobre el caucho se forma de un interpolímero de (1) metacrilonitrilo, (2) 5 a 15 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y (3) 5 a 45 % de un monómero de vinilideno polar que

30. tiene un hidrógeno en la posición alfa respecto al doble

378299



5. enlace. El interpolímero de superestrato tiene un contenido de por lo menos 50 % en peso de metacrilonitrilo y por lo menos 60 % en peso, pero no más de aproximadamente 90 % en peso, de contenido total de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado.

10. La polimezcla contiene también (B) un componente de matriz formado de un interpolímero de 50 a 95 % de metacrilonitrilo, 5 a 15 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y 0 a 45 % en peso de monómeros de vinilideno polares teniendo hidrógeno en la posición alfa respecto al doble enlace y teniendo un contenido total en nitrilo etilénicamente insaturado de por lo menos 60 % en peso. El substrato similar al caucho comprende de 3 a 50 % en peso de la polimezcla.

15. Ya que las reacciones de polimerización por injerto no son generalmente eficientes completamente, el componente de injerto de polimerización contendrá normalmente una matriz de interpolímero de metacrilonitrilo no injertado. Ya que el substrato de caucho tenderá a reducir las propiedades de barrera y la resistencia química de la mezcla polimérica, las mezclas preferidas contienen sólo 5 a 20 % en peso de polímero similar al caucho y pueden prepararse mediante el control de los reactivos cargados a la reacción de polimerización por injerto para producir el polímero de matriz o mezclando un componente de injerto de polimerización de contenido en caucho relativamente alto con un interpolímero de metacrilonitrilo no injertado que haya sido preparado separadamente.

20. DESCRIPCION DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS DE LA

30. INVENCION



JUN 1970

- 6 -  
378299

- Según se indicó anteriormente, las polimezclas de la presente invención incluyen un substrato similar al caucho sobre el cual se injerta un interpolímero de metacrilonitrilo, y pueden incluir cantidades variables de interpolímero de metacrilonitrilo no injertado, dependiendo del procedimiento empleado y de la cantidad de modificador de caucho deseada. La naturaleza de los varios compuestos monoméricos, los componentes de matriz y de injerto, y el procedimiento empleado se discutirán con detalle más adelante.
- 5.
- 10.

#### El Componente Polimérico de Injerto

- Según se indicó previamente, el componente polimérico de injerto tiene un superestrato de interpolímero de metacrilonitrilo y un substrato de caucho diénico. El interpolímero de superestrato contiene un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un monómero de vinilideno polar además del metacrilonitrilo.
- 15.

- Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos de monovinilideno que pueden utilizarse en los interpolímeros, estireno; compuestos monoaromáticos de alfa-alquilmonovinilideno, v.gr, alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metildialquilestirenos, etc.; estirenos alquílicos substituídos en el anillo, v.gr, viniltolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc; halogenoestirenos substituídos en el anillo, v.gr. o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc; estirenos substituídos con alquilo en el anillo, y con halógeno en el anillo, v. gr, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc; vinilnaftaleno; vinilantraceno, etc. Los substituyen
- 20.
- 25.
- 30.



- tes alquilo tienen generalmente de 1 a 4 átomos de carbono y pueden incluir grupos isopropilo e isobutilo. Si se desea, pueden emplearse mezclas de tales monómeros aromáticos de monovinilideno. Se prefieren estireno y estirenos substituídos en el anillo ya que los alfa-alquilestirenos no tienen un hidrógeno en la posición alfa con respecto al doble enlace y de esta manera no son tan efectivos para evitar la despolimerización del interpolímero de metacrilonitrilo. Sin embargo, los alfa-alquilestirenos pueden ser empleados ventajósamente en cantidades relativamente pequeñas desde el punto de vista de proveer propiedades de distorsión térmica mejoradas al interpolímero.
- 5.
  - 10.

- Los monómeros de vinilideno polares que pueden utilizarse para interpolimerizarse con metacrilonitrilo y el hidrocarburo aromático de monovinilideno tienen un hidrógeno alfa adyacente al doble enlace para evitar la despolimerización del componente de metacrilonitrilo primario. Dichos monómeros de monovinilideno polares incluyen nitrilos etilénicamente insaturados diferentes al metacrilonitrilo, tales como acrilonitrilo, etacrilonitrilo, 1-cianopropileno, 1-cianobuteno, dicianoetileno, y dicianobuteno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc; ésteres alquílicos de ácidos insaturados tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, maleato de dimetilo, etc; éteres vinílicos de alquilo en donde el grupo alquilo con tiene de 1 a 18 átomos de carbono tales como éter vinílico de etilo, éter vinílico de butilo, etc; halogenuros de
- 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

378299



vinilo tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, etc; vinilamidas tales como acrilamida, metacrilamida, N-butilacrilamida, etc; anhídridos de ácido insaturados, tales como anhídrido maleico, anhídrido fumárico, etc.

5. Se apreciará que el componente monomérico de vinilideno polar puede ser una mezcla de dos o más de los monómeros anteriormente mencionados con el fin de obtener los beneficios producidos de tal manera. Los monómeros de vinilideno preferidos son ésteres acrilato tales como acrilato de butilo y acrilato de metilo, diferentes a los nitrilos etilénicamente insaturados tales como dicianobuteno-1 o acrilonitrilo, y mezclas de estas dos clases de monómeros.
10. Los interpolímeros pueden contener una cantidad tan pequeña como 50 % de metacrilonitrilo pero contienen preferiblemente por lo menos 65 % del mismo. En todos los casos, el interpolímero debe contener por lo menos 60 % en total de monómeros de nitrilo insaturados que pueden ser provistos en parte por otro nitrilo insaturado además del metacrilonitrilo.
15. Los interpolímeros preferidos contienen por lo menos 75 % en peso en total de monómeros de nitrilo insaturado. Según se indicó anteriormente, el interpolímero puede ser sólo un terpolímero o puede estar constituido de 4, 5 o aún más componentes monoméricos diferentes para lograr un equilibrio ideal de propiedades a un costo atractivo.
20. Según se indicó anteriormente, el interpolímero puede ser sólo un terpolímero o puede estar constituido de 4, 5 o aún más componentes monoméricos diferentes para lograr un equilibrio ideal de propiedades a un costo atractivo.
25. Según se indicó anteriormente, el interpolímero puede ser sólo un terpolímero o puede estar constituido de 4, 5 o aún más componentes monoméricos diferentes para lograr un equilibrio ideal de propiedades a un costo atractivo.

A continuación se establecen dos composiciones in terpoliméricas preferidas:

- 378299



Composición Uno

	<u>Escala Amplia</u>	<u>Preferida</u>
Metacrilonitrilo	90 - 55	85
Estireno	5 - 15	7
5. Acrilato de Metilo	5 - 30	8

Composición Dos

	<u>Escala Amplia</u>	<u>Preferida</u>
Metacrilonitrilo	50 - 80	60
10. Un segundo nitrilo (dicianobuteno o acrilonitrilo)	10 - 30	20
Estireno	5 - 15	10
Acrilato de metilo	5 - 20	10

Naturaleza del Substrato de Caucho

15. Los polímeros similares al caucho, sobre los cuales puede injertarse el polímero durante la polimerización de la mezcla de metacrilonitrilo en presencia de los mismos son cauchos diénicos o mezclas de cauchos diénicos; es decir cualesquiera polímeros similares al caucho (un
20. polímero que tenga una temperatura de transición de segundo orden no mayor que 0°C. preferiblemente no mayor que -20°C., según es determinado por la prueba D-746-52T de la ASTM) de uno o más 1,3-dienos conjugados, formadores de caucho, v.gr., butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Dichos cauchos son interpolímeros de 50 a
25. 90 % de 1,3-dienos conjugados, de 5 a 20 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y de 5 a 45 % en peso de uno o más monómeros de nitrilo etilénicamente insaturado. Los hidrocarburos aromáticos de monovinilideno
30. pueden ser aquellos utilizados para el interpolímero de



- 10 -  
378299

superestrato y se prefiere el estireno. Los monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados son aquellos utilizables para el interpolímero de superestrato, incluyendo metacrilonitrilo; se prefieren acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

5.

Aunque el caucho puede contener hasta aproximadamente 2 % de un agente de reticulación, en base al peso del monómero o los monómeros formadores de caucho, una reticulación excesiva es generalmente indeseable y puede presentar problemas en la reacción de polimerización por injerto. Un caso particular es que la reticulación excesiva puede dar como resultado una pérdida de las características de caucho. El agente de reticulación puede ser cualquiera de los agentes empleados convencionalmente para reticular cauchos diénicos, v.gr, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes polihídricos, v.gr, dimetacrilato de etilenglicol, etc.

10.

15.

20.

Un substrato de caucho preferido es aquél que contiene de 50 a 80 % de butadieno, de 15 a 35 % de acrilonitrilo o metacrilonitrilo y de 5 a 15 partes de estireno. Una composición específica es 60 partes de butadieno, 33 partes de nitrilo y 7 partes de estireno.

25.

Se emplean comúnmente varias técnicas para polimerizar los monómeros del caucho, incluyendo polimerización en masa, en suspensión y en emulsión. La polimerización en emulsión puede utilizarse para producir una emulsión de látex que es útil como base para la polimerización en emulsión del componente polimérico de injerto.

30.



- Cuando no se desea transparencia, el tamaño de partícula promedio del substrato de caucho antes del injerto puede variar de una cantidad tan pequeña como 0,01 micras hasta tanto como aproximadamente 10 micras, y preferiblemente de alrededor de 0,08 a 2 micras para beneficio óptimo de las propiedades de impacto. Si se desea una composición transparente, el tamaño de partícula promedio no debe ser mayor que aproximadamente una micra y preferiblemente de alrededor de 0,1 a 0,7 micras. Sin embargo, se apreciará que cantidades menores del substrato de caucho pueden ser de mayor tamaño de partícula aún cuando se desee una composición transparente aunque con una tendencia hacia la turbidez.
- 5.
- 10.

- Cuando se emplea un látex de caucho que tiene un menor tamaño de partícula promedio que el deseado, las partículas pueden aglomerarse a la escala de tamaño de partícula deseada por medios químicos o mecánicos. Se emplean ampliamente para este propósito técnicas de acidulación y congelación-descongelación, y más recientemente se han utilizado comercialmente técnicas de aglomeración a presión.
- 15.
- 20.

#### El Procedimiento de Polimerización por Injerto

- Se emplea comúnmente varias técnicas para polimerizar por injerto los monómeros del superestrato sobre el caucho, incluyendo técnicas de polimerización en masa, en suspensión, en solución y en emulsión, y combinaciones de las mismas. Generalmente, sin embargo, la dificultad para disolver el substrato similar al caucho de la presente invención limita el empleo de las técnicas de masa y de suspensión a menos que se empleen técnicas de disolven
- 25.
- 30.

378299



1970

te. La polimerización en emulsión ha probado ser particularmente útil.

- En el procedimiento de polimerización por injerto en emulsión, los monómeros y el substrato de caucho son emulsificados en un volumen relativamente grande de agua mediante el empleo de agentes emulsificantes adecuados tales como jabones de ácido graso, jabones de metal alcalino o de amonio de sulfatos y sulfonatos alquílicos o alcarílicos de alto peso molecular, sales de ácido mineral de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Los agentes emulsificantes que han probado ser particularmente ventajosos son oleato de sodio, palmitato de sodio, estearato de sodio, laurilsulfato de sodio y otros jabones de sodio. Generalmente, el agente emulsificante se provee en cantidades de alrededor de 1 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de los monómeros, pero la cantidad no debe reducir indebidamente el tamaño de partícula de la fase dispersa. La cantidad de agua en la cual se emulsifican los monómeros y el substrato de caucho puede variar dependiendo del agente emulsificante, las condiciones de polimerización y los monómeros particulares. Sin embargo, debe apreciarse que la relación de monómero a agua tenderá a afectar el tamaño de las partículas dispersadas. Generalmente, la relación de agua a monómero con jabones de metal alcalino caerá dentro de la escala de aproximadamente 80 - 300:100, y preferiblemente de alrededor de 150-250:100.

- Si así se desea, un látex acuoso formado en la polimerización en emulsión del substrato de caucho puede proveer el medio acuoso en el cual se incorporan los monó



meros con o sin agentes emulsificantes adicionales, etc. Sin embargo, el caucho puede dispersarse en los monómeros y la mezcla emulsificarse, o su látex puede prepararse separadamente.

5. Generalmente, el agente emulsificante agregado durante la polimerización de la formulación monomérica diénica para producir un látex de caucho útil para la presente invención, está en una cantidad menor que aproximadamente 4 % en peso, con base al peso de los monómeros.
10. Usualmente, se requerirán agentes emulsificantes adicionales para el procedimiento de polimerización por injerto. Con el interés de obtener estabilidad del látex y mayor control sobre la emulsión y el tamaño de partícula, pueden añadirse continuamente o en incrementos cantidades pequeñas de agente emulsificante durante la reacción de polimerización por injerto. Sin embargo, dicha adición debe controlarse estrechamente a manera de no afectar dañinamente el tamaño de partícula de la fase dispersa.
- 15.
20. Según se apreciará fácilmente, la relación de los monómeros cargados al substrato de caucho puede variar ampliamente y está generalmente dentro de la escala de 0,5 a 2,5 partes en peso de los monómeros por parte en peso del substrato de caucho. Las mezclas de reacción del polímero de injerto preferidas tienen una relación de monómero a caucho de aproximadamente 0,8-1,6:1 para obtener un equilibrio entre la conservación del carácter de similaridad al caucho del substrato de caucho diénico y la adhesión química y transparencia deseadas.
- 25.
30. Aunque puede emplearse radiación actínica y tanto



- 14 -  
378299

5. catalizadores de tipo peróxidico como de tipo perazoico solubles en agua y solubles en el monómero, con o sin agente reductor para formar un sistema redox, para la reacción de polimerización por injerto, se ha encontrado áltamente ventajoso utilizar un sistema redox con un catalizador soluble en el monómero. Los sistemas redox ofrecen la ventaja de permitir el empleo de catalizadores más lentos con períodos de conversión equivalentes.
10. Son ilustraciones de los catalizadores peróxídicos solubles en agua los peróxidos de metal alcalino; los persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos de metal alcalino y de amonio; y peróxido de hidrógeno.
15. Son ilustraciones de los compuestos peroxídicos y perazóicos solubles en el monómero, peróxido de di-ter-butilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dioleilo, peróxido de di-toluido, diperftalato de di-ter-butilo, peracetato de di-ter-butilo, perbenzoato de di-ter-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-ter-butilo, peroxidicarbonato de diisópropilo, 2,5-dimetil-
20. -2,5-di-(ter-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)-hexano-3, hidroperóxido de di-ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de ciclopentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-ter-butilcumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, etc; azo-diisobutiro nitrilo; y mezclas de los mismos.
- 25.

30. El catalizador se incluye generalmente dentro de la escala de 0,001 a 1 % en peso, y preferiblemente en el orden de 0,005 a 0,5 % en peso del material polimerizable, dependiendo de los monómeros y del ciclo de poli-



378299

merización deseado.

- Son ilustraciones de agentes reductores que pueden emplearse, sulfitos, hidrosulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos y sulfinatos de metal alcalino y de amonio,
5. formaldehidosulfoxilatos de metal alcalino, ácido ascórbico, dioxiacetona, dextrosa, etc. Pueden también emplearse otros varios agentes reductores para los sistemas redox. La cantidad de agente reductor será de aproximadamente 0,001 a 1 % en peso, y preferiblemente del
10. orden de 0,005 a 0,5 % en peso de la formulación monomérica polimerizable, dependiendo del catalizador y de su cantidad.

- Pueden incluirse cantidades diminutas de activadores o promotores tales como sales ferrosas y sales de cobre.
15. Pueden incluirse reguladores de peso molecular en la formulación de emulsión para la reacción de polimerización por injerto para controlar el peso molecular y lograr las propiedades deseadas. Son ilustraciones de tales reguladores de peso molecular los alquilmecaptanes
20. y terpenos superiores, específicamente N-dodecilmercaptan, terdodecilmercaptan, terpinoleno, d-limoneno, etc.

- Las condiciones de polimerización particulares empleadas variarán con la formulación monomérica y el catalizador. Generalmente, la reacción se incrementará
25. con un aumento en la temperatura aunque un factor limitativo es el posible daño en las propiedades del producto y también una tendencia a producir problemas para mantener la estabilidad del látex. Generalmente, se han encontrado adecuadas temperaturas de aproximadamente 30 a 100°C y presiones de aproximadamente 0 a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos para
- 30.

378299<sup>16</sup>



una reacción de polimerización por injerto regularmente eficiente. Si se desea, puede emplearse una atmósfera inerte sobre el látex en polimerización.

- Después de que la reacción de polimerización ha
5. procedido al grado deseado de conversión de los monómeros, que será normalmente de más de 90 %, deben separarse cualesquiera monómeros sin reaccionar. Después de la polimerización por injerto, la mezcla copolimérica de injerto puede recuperarse por varias técnicas de coagulación en
10. la forma de un terrón, o mediante evaporación, y se lava para procesado subsecuente. Alternativamente, el látex puede combinarse con un látex del polímero de matriz y coagularse o secarse por aspersion con el mismo. La cantidad de interpolímeros no injertados producidos por la
15. reacción de polimerización por injerto variará con la eficiencia de la reacción de injerto y la relación de formulación monomérica a substrato de caucho en la carga. Mediante estos factores, la cantidad de interpolímero no injertado variará normalmente dentro de la escala de
20. aproximadamente 10 a 150 partes por 100 partes de caucho injertado, siendo producidas las mayores relaciones por altas cargas de monómero/substrato.

#### El Interpolímero de Matriz

- Según se indicó previamente, la reacción de polimerización por injerto producirá generalmente algo del interpolímero de metacrilonitrilo no injertado y su cantidad variará con la relación de monómero cargado al caucho y las condiciones de polimerización. Generalmente, es ventajoso conducir la reacción de polimerización por injerto
25. bajo condiciones que sean razonablemente eficientes de ma
- 30.

378299

19



- nera que el contenido de caucho del producto de emulsión variará de aproximadamente 25 a 55 % del mismo. Normalmente el contenido de caucho deseado para las polimezclas de la presente invención estará en la escala de 3 a 50 % en peso y preferiblemente de 5 a 20 %.
5. Así, se prefiere preparar un interpolímero de matriz mediante una reacción separada que se mezcla después con el componente polimérico de injerto que puede incluir (y normalmente incluirá) algo de interpolímero no injertado.
10. El interpolímero de matriz contiene de 50 a 95 % de metacrilonitrilo, de 5 a 15 % de hidrocarburo aromático de monovinilideno y de 0 a 45 % de monómeros de vinilideno polares que tienen hidrógeno en la posición alfa con respecto al doble enlace. Puede caracterizarse como un polímero de metacrilonitrilo y es similar al interpolímero del superestrato aunque no necesita contener un monómero de vinilideno polar. Los interpolímeros de matriz preferidos contienen dichos monómeros de vinilideno polares en la cantidad de 5 a 45 % en peso, y preferiblemente los componentes del interpolímero de matriz son iguales a aquellos del interpolímero de superestrato aunque las relaciones pueden variar.
15. En todos los casos, el contenido de monómero de nitrilo total del interpolímero de matriz debe ser por lo menos de 60 % en peso del mismo y preferiblemente de por lo menos 75 % del mismo. Los interpolímeros preferidos contienen por lo menos 65 % en peso de metacrilonitrilo.
20. El método utilizado para preparar el interpolímero de matriz puede ser cualquiera que sea comúnmente prac
- 25.
- 30.

378299



5. ticado en la tecnología; la polimerización puede efectuarse en masa, en solución o con el monómero en una dispersión acuosa como una emulsión o suspensión. Desde el punto de vista de la economía y control de procedimiento, pueden prepararse polímeros altamente adecuados mediante un método en el cual los monómeros son suspendidos en agua ya que la polimerización en emulsión tiende a introducir impurezas de coloración en el polímero debido a las sales utilizadas para la coagulación, los agentes emulsificantes, etc.
- 10.

- Ya que las mezclas transparentes son deseables para aplicaciones de envasado, el índice de refracción del interpolímero de matriz debe aproximarse estrechamente al índice de refracción aparente del componente copolimérico de injerto. Aunque el índice de refracción puede medirse en cada caso, es posible presentar gráficamente los índices de refracción de los varios interpolímeros resinosos similares al caucho y después calcular el índice de refracción para el componente copolimérico de injerto.
- 15.
- 20.

#### Otros Componentes

- Pueden agregarse otros varios materiales opcionales a las composiciones de la presente invención, dependiendo del uso designado y de la naturaleza del mismo, tales como por ejemplo, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, lubricantes, auxiliares de procesado y rellenos. Su cantidad y naturaleza determinará el efecto posible sobre la transparencia de las mezclas. Generalmente, es necesario incorporar estabilizadores y antioxidantes para evitar la degradación del componente po-
- 25.
- 30.

378299



limérico de injerto. Aunque los estabilizadores y anti-oxidantes pueden incorporarse en el momento de mezclado de los componentes en la polimezcla final, es generalmente muy ventajoso incorporar estos materiales en los componentes individuales después de que se forman, a manera de disminuir a un mínimo la tendencia a la degradación u oxidación durante el procesado y el almacenamiento.

5.

Formación de las Mezclas Poliméricas

Las mezclas poliméricas finales pueden prepararse mezclando sus componentes en cualquiera de las formas acostumbradas, incluyendo mezclado en un molino, mezclado por extrusión, etc. Cuando el polímero de matriz se prepara mediante un procedimiento de polimerización en emulsión, su látex puede mezclarse con el látex de la mezcla copolimérica de injerto y el látex mezclado secarse o coagularse, lavarse y secarse.

10.

15.

Generalmente, las mezclas poliméricas pueden contener de 3 a 50 % en peso de caucho provisto por el substrato de caucho de la mezcla copolimérica de injerto, y las composiciones preferidas contendrán normalmente de aproximadamente 5 a 20 %. Las mezclas poliméricas producidas de conformidad con la presente invención pueden ser substancialmente transparentes, es decir, la transmitancia a través de la muestra moldeada de un espesor de 0,0127 cm a una longitud de onda de 500 milimicras es por lo menos de 70 % y generalmente es considerablemente mayor. Para lograr este resultado, los índices de refracción de la mezcla copolimérica de injerto y el polímero de matriz deben hacerse coincidir estrechamente, y el tamaño de partícula promedio del componente copolimérico

20.

25.

30.

378299



1970

- de injerto debe ser menor que aproximadamente 0,7 micras. Las composiciones transparentes pueden variar de claro agua a ligeramente amarillas, dependiendo de los componentes de caucho y las impurezas. La coloración amarillenta puede neutralizarse por incorporación de los colorantes azules apropiados. Sin embargo, las mezclas producen transparencia significativamente ventajosa, permitiendo su aplicación para envasado, laminación y otros usos en los cuales es ventajosa la transparencia y en los cuales el equilibrio restante de las propiedades ofrece ventajas significativas.

#### Propiedades y Procesado de las Polimezclas

- Las polimezclas de esta invención exhiben permeabilidad al oxígeno de menos de 39,6 cc de oxígeno para una película de 1 mm de espesor y 100 cm<sup>2</sup> durante un periodo de 24 horas a una atmósfera (760 mm) de oxígeno y a 23°C y a un régimen de transmisión de vapor de agua, (TVA) de menos de 51,9 g para dicha película de dimensiones equivalentes durante un periodo de 24 horas, mantenida a 38°C y a una humedad relativa (HR) de 95 %. Deseablemente, la permeabilidad al oxígeno es menor que 18,35 cc y la permeabilidad al vapor de agua es menor que 18,35 g. El valor de impacto Izod debe ser por lo menos de 0,0271 kg-m por cm de ranura y es preferiblemente por lo menos de 0,0543 kg-m. Botellas redondas Boston de 113,4 g deben tener una altura de caída media, estimada, de por lo menos 0,914 m sobre una prueba de caída hasta el fondo utilizando el método de prueba D-2463-65T de la ASTM.
- El alto contenido de metacrilonitrilo de los poli-



378299

- meros provee las excelentes propiedades de barrera mientras que al mismo tiempo suministra interpolímeros que pueden ser procesados satisfactoriamente en equipo convencional y en una condición libre de disolvente. El hidrocarburo aromático de monovinilideno imparte al interpolímero procesabilidad, estabilidad del color, estabilidad al calor, mejoradas, de formación calorífica mejorada y módulo mejorado. Aunque tiende a evitar o limitar la despolimerización de las secuencias de metacrilonitrilo, tiene un efecto dañino sobre las propiedades de barrera. Incluyendo un monómero de vinilideno polar que tiene hidrógeno en la posición alfa con respecto al doble enlace, las propiedades de barrera del interpolímero pueden mantenerse substancialmente mientras que al mismo tiempo se disminuye a un mínimo la tendencia a la despolimerización por interrupción de la secuencia de cadena. La selección apropiada de los monómeros de vinilideno polares, facilitará también la procesabilidad.
- Las polimezclas de la presente invención pueden formarse en equipo de procesamiento convencional que incluya aparatos de moldeo por inyección, aparatos de moldeo por soplado y aparatos de extrusión. Además, las polimezclas pueden moldearse por compresión si así se desea. La procesabilidad de las polimezclas es satisfactoria para utilizarse en equipo convencional sin la necesidad de emplear disolventes, lubricantes u otros modificadores de flujo. La mejora de procesabilidad de los polímeros de metacrilonitrilo provista por los componentes poliméricos adicionales es muy significativa y el impedimento de la degradación de los polímeros de metacrilonitrilo superiores es
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



378299

- particularmente significativo para aplicaciones de envasado de alimentos. Además, no se imparte color a las resinas durante el procesado, mientras que un polímero de metacrilonitrilo superior, no modificado, tendería a asumir un color rojo oscuro al procesado, quizá debido a la despolimerización.
- 5.

- Los materiales laminados de envasado pueden prepararse de la polimezcla mediante extrusión, prensado, calandrado, vaciado y por otros medios conocidos por aquellos expertos en la tecnología. Pueden hacerse botellas y recipientes mediante cualquiera de los métodos convencionales tales como extrusión por soplado, moldeo por inyección, formación al vacío, vaciado, etc. Cuando los materiales laminados de las polimezclas de esta invención son sometidos a orientación uniaxial o biaxial, se observan mejoras aún adicionales en la permeabilidad al vapor de agua. Cuando las películas están orientadas de tal manera, se prefiere que sean estiradas por lo menos aproximadamente 300 % en una o ambas direcciones. Se prefiere además que el estiramiento sea realizado a un régimen de por lo menos aproximadamente 2000 % por minuto. El régimen de estiramiento preferido varía de 10.000 a 20.000 % por minuto.
- 10.
- 15.
- 20.

- Puede efectuarse un estiramiento biaxial en una sola operación o una operación continua. En la operación individual, pueden utilizarse un estirador transversal de tipo de espigas flojas con ventaja, mientras que en las operaciones de tipo continuo pueden utilizarse ya sea bastidores de estiramiento transversal de tipo de tendedor o técnicas de extrusión por soplado. Cuando se utili
- 25.
- 30.



zan bastidores tendedores, la diferencia en la velocidad entre los rodillos delantero y posterior desarrolla estiramiento longitudinal, mientras que simultáneamente, la separación lateral de los bastidores desarrolla estiramiento transversal de manera que el material de lámina es biaxiálmente estirado en ambas direcciones.

5. Aunque las polimezclas de la presente invención han sido indicadas como estando formadas por un solo componente de injerto de polimerización, se apreciará que el componente de injerto de polimerización no necesita ser homogéneo. Puede estar constituido por dos o más componentes de injerto de polimerización para beneficios que pueden obtenerse de lo mismo. Según se describe en las solicitudes copendientes del causahabiente del solicitante, las polimezclas que contienen una partícula de caucho altamente injertado y una partícula de caucho relativamente injertado ligeramente, y/o una partícula injertada en un grado relativamente alto y una partícula injertada en un grado relativamente pequeño, ofrecen ciertas ventajas significativas en términos de equilibrio de propiedades. Dichas partículas injertadas de diferente morfología pueden prepararse en reacciones separadas, o en la misma reacción, por selección apropiada de los componentes. Así, aunque el polímero de injerto de la presente invención tendrá una relación de superestrato a substrato de 20-200:100 y preferiblemente de 25-100:100, una partícula puede tener una relación de 20-45:100 y otra puede tener una relación de 55-150:100 con sus cantidades siendo variadas. Similarmente, el tamaño de las partículas puede ser de modos múltiples o distribuido ampliamente.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



378299

- Además, las polimezclas de la presente invención pueden mezclarse mecánicamente con otros polímeros polares para formar "aleaciones" que ofrecen ciertas propiedades ventajosas, para aplicaciones dadas o para facilitar la laminación. Entre tales polímeros polares se encuentran policarbonato, cloruro de polivinilo y resinas de polisulfona. Generalmente, dichos polímeros polares pueden incluirse en cantidades hasta de 30 % en peso de la mezcla mecánica total.
- 5.
10. Son composiciones ilustrativas de la presente invención los siguientes ejemplos específicos, en donde todas las partes son partes en peso excepto cuando se indique otra cosa.
- EJEMPLO UNO
15. Parte A
- En 200 partes de agua desionizada conteniendo 2 partes de jabón de reserva de caucho y 0,3 partes de persulfato de potasio, se cargan 60 partes de butadieno, 7 partes de estireno, 33 partes de metacrilonitrilo y 0,4 partes de n-dodecilmercaptan. El látex se calienta a aproximadamente 55°C durante aproximadamente 19 horas con agitación, para producir una conversión esencialmente completa de los monómeros. El látex interpolimérico resultante contiene 33 % de sólidos y tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,07 micras según se determina por el método turbidimétrico. El látex se aglomera por acidulación a un tamaño de partícula de aproximadamente 0,25 micras y se diluye a aproximadamente 25 % de sólidos.
- 20.
- 25.



Parte B

- A 1600 partes de látex de caucho preparado en la parte A anterior y conteniendo 400 partes de sólidos, se añaden 500 partes de agua y 3 partes de laurilsulfato de sodio para proveer estabilidad del látex. Se añaden entonces 0,012 partes de sulfato ferroso, 0,015 partes de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético y 1,5 partes de formaldehído-sulfoxilato de sodio. El látex se calienta a 65°C bajo atmósfera de nitrógeno, y después se añaden al mismo, continuamente, durante un periodo de aproximadamente 8 horas, una mezcla de emulsificador/activador y una mezcla de monómero/catalizador.
- 5.
- 10.

- La mezcla de emulsificador activador está constituida de 500 partes de agua, 6 partes de laurilsulfato de sodio, 0,004 partes de sulfato ferroso, 0,005 partes de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético y 0,5 partes de formaldehidosulfoxilato de sodio. La mezcla de monómero/catalizador contiene 360 partes de metacrilonitrilo, 180 partes de dicianobuteno-1, 60 partes de estireno, 6 partes de una solución al 50 % de hidropéroxido de diisopropilbenceno y 2,4 partes de terpinoleno. Además, se añaden 0,25 partes de pivalato de ter-butilo en cinco incrementos a intervalos de 1,5 horas.
- 15.
- 20.

- El látex se agita y se mantiene a 65°C durante el periodo de adición de monómero y durante aproximadamente 3 horas después. El látex polimerizado se enfría y se estabiliza mediante la adición de 0,3 partes de 2,6-di-ter-butil-p-cresol y 0,7 partes de fosfito de tris-nonilfenilo. El látex se coagula después utilizando sulfato de aluminio, se lava y se seca.
- 25.
- 30.

378299



Parte C

- A 15000 partes de agua se les añaden 10 partes de laurilsulfato de sodio, 0,02 partes de sulfato ferroso, 0,02 partes de sal disódica de ácido etilendi-aminotetraacético y 2 partes de formaldehidosulfoxilato de sodio. Después de calentar la mezcla a 65°C, se añaden a la misma continuamente, durante un periodo de aproximadamente 8 horas, una mezcla de monómero/catalizador y una mezcla de emulsificador/activador. La mezcla de monómero/catalizador contiene 600 partes de metacrilonitrilo, 300 partes de dicianobuteno-1, 100 partes de estireno y 10 partes de una solución al 50 % de hidroperóxido de diisopropilbenceno. La mezcla de emulsificador/activador contiene 500 partes de agua, 20 partes de laurilsulfato de sodio, 0,01 partes de sulfato ferroso, 0,01 partes de sal disódica de ácido etilendi-aminotetraacético y 1 parte de formaldehidosulfoxilato de sodio. Además, se añaden 1,5 partes de pivalato de ter-butilo en cinco incrementos a intervalos de 1,5 horas. Después de completar la adición de monómero, el látex se mantiene a 65°C durante un periodo adicional de 3 horas con agitación; después se enfría y se coagula mediante el empleo de sulfato de aluminio, se lava y se seca.

25.

Parte D

- Se prepara una mezcla de 180 partes de la mezcla polimérica de injerto producida en la parte B y 330 partes de la resina producida en la parte C para proveer aproximadamente 15 % en peso de contenido de caucho. Los dos componentes se mezclan por extrusión a 196°C para

30.



producir pastillas que después se moldean por inyección a muestras de prueba. Mediante prueba física que se obtienen los siguientes resultados:

Resistencia a la tracción kg/cm<sup>2</sup>

5.	Al límite elástico	584
	A la rotura	506
	Alargamiento a la tracción, %	18
	Impacto Izod, kg-m/cm de muesca	0,0864
	Permeabilidad al oxígeno, cc	8,55

10. Se encuentra que la mezcla es transparente y exhibe procesabilidad satisfactoria en el extruder. El impacto Izod es significativamente mejorado respecto del valor de 0,0162 kg-m para la resina no modificada. Las botellas Boston redondas moldeadas de la mezcla proveen

15. recipientes altamente deseables para materiales alimenticios, medicinas y similares y exhiben excelentes propiedades desde los puntos de vista de la transmisión del agua, pruebas de caída, permeabilidad al oxígeno y transparencia.

20. EJEMPLO DOS

Parte A

A 220 partes de agua se les añaden 193 partes de metacrilonitrilo, 8 partes de estireno, 0,4 partes de fosfito de tris-nonilfenilo, 1,2 partes de sulfato de sodio, 0,44 partes de peróxido de di-ter-butilo y 0,1 partes de terpinoleno. Esta mezcla se calienta a 130°C durante un periodo suficiente para producir conversión al polímero de aproximadamente 25 % de los monómeros inicialmente añadidos; en este punto se agregan como un agente de suspensión 14 partes de una solución al 2,5 % de

25.

30.



un interpolímero de 4,5 % de acrilato de 2-etilhexilo y 95,5 % de ácido acrílico. La suspensión se calienta después a aproximadamente 140°C en un período de aproximadamente 2 horas y se mantiene a esta temperatura

5. durante 3 horas para completar la polimerización. Durante el ciclo de polimerización, se agregan 12 partes de monómero de estireno continuamente durante un período de aproximadamente las últimas 5 horas.

10. Al final del ciclo de polimerización, los monómeros sin reaccionar se separan y la suspensión se centrifuga para recuperar las perlas de interpolímero. El valor de impacto Izod de la resina se encuentra que es de 0,0216 kg-m por cm de muesca.

Parte B

15. La mezcla polimérica de injerto de la parte B del ejemplo uno se mezcla con la resina producida en la parte A anterior para producir un nivel de hule de 15 %. Se encuentra que las muestras de prueba moldeadas de esta mezcla tienen las siguientes propiedades físicas.

20.

Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	
Al límite elástico	612
A la rotura	506
Alargamiento a la tracción, %	15,8
Impacto Izod, kg-m/cm de muesca	0,0702

25. Así, puede verse que la mezcla resultante ha mejorado en gran medida las propiedades de impacto; además, la incorporación de la mezcla polimérica de injerto mejora la procesabilidad de la resina. La permeabilidad al oxígeno y la transmisión de vapor de agua de la mezcla se encuentra que son muy satisfactorias y las bote-
- 30.



llas moldeadas de la misma se encuentra que son transparentes y funcionan muy bien en la prueba de caída.

EJEMPLO TRES

Parte A

- 5. Se prepara una mezcla de polimerización por injerto substancialmente de conformidad con el procedimiento de las partes A y B del ejemplo uno. Sin embargo, el interpolímero injertado sobre el substrato similar al caucho se provee mediante una mezcla de 456 partes de metacrilonitrilo, 90 partes de acrilato de n-butilo y 54 partes de estireno.

Parte B

- 15. Se prepara un interpolímero de matriz substancialmente de conformidad con el procedimiento de la parte C del ejemplo uno. Sin embargo, el monómero cargado está constituido de 760 partes de metacrilonitrilo, 90 partes de estireno y 150 partes de acrilato de n-butilo,

Parte C

- 20. El compuesto polimérico de injerto de la parte A se mezcla con el compuesto de matriz de la parte B a un nivel de hule de 15 %. Las propiedades físicas se determinan sobre muestras preparadas de los mismos y sus resultados se establecen enseguida.

Resistencia a la tracción, kg/cm<sup>2</sup>

	Al límite elástico	520
25.	A la rotura	478
	Alargamiento a la tracción, %	30
	Impacto Izod, kg-m/cm de muesca	0,0972
	Permeabilidad al oxígeno, cc	21,3

- 30. Puede verse que la polimezola es deseable desde el punto de vista de los recipientes en vista del equilibrio



- de las propiedades físicas y el nivel de impacto deseable de 0,0972 kg-m en comparación con el valor de 0,0351 kg-m para el polímero de matriz no modificado. Las mezclas son transparentes y exhiben buena resistencia a la transmisión de vapor de agua y las botellas formadas de las mismas funcionan bien en la prueba de caída.
- 5.

Parte D

- El compuesto polimérico de injerto de la parte A se mezcla con el interpolímero de metacrilonitrilo/estireno formado en la parte A del ejemplo dos a un nivel de hule de 15 %. Las muestras moldeadas del mismo se encuentra que son transparentes, exhiben buena resistencia a la transmisión de vapor de agua y funcionan deseablemente en la prueba de caída. Se determinan las propiedades físicas siguientes con respecto a las mismas:
- 10.
- 15.

Resistencia a la tracción, kg/cm<sup>2</sup>

Al límite elástico 555

A la rotura 506

Alargamiento a la tracción, % 28

20. Impacto Izod, kg-m/cm de muesca 0,0756

Permeabilidad al oxígeno, cc 12,2

- Puede verse que el alto contenido de metacrilonitrilo del polímero de matriz presenta mejor a la resistencia a la penetración de oxígeno en comparación con el polímero de matriz de la parte B.
- 25.

EJEMPLO CUATRO

- Se repite el procedimiento de la parte A del ejemplo tres, excepto que el substrato de caucho emplea acrilonitrilo en lugar de metacrilonitrilo. Cuando se mezcla con el interpolímero de metacrilonitrilo/estireno co
- 30.



mo en la parte D del ejemplo tres, se encuentra que las mezclas son transparentes, exhiben alta resistencia a la transmisión de vapor de agua y funcionan satisfactoriamente en la prueba de caída. Las propiedades físicas determinadas con respecto a las mismas son como sigue:

5.	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	
	Al límite elástico	562
	A la rotura	506
	Alargamiento a la tracción, %	23
10.	Impacto Izod, kg-m/cm de muesca	0,0702
	Permeabilidad al oxígeno, cc	11,0

EJEMPLO CINCO

Se repite el procedimiento de la parte D del ejemplo tres, excepto que los compuestos de resina y polímero de injerto se mezclan a un nivel de caucho de 10 %. Las mezclas son transparentes, exhiben buena resistencia a la transmisión de vapor de agua y funcionan satisfactoriamente en la prueba de caída. Las propiedades físicas determinadas con respecto a las mismas son como sigue:

20.	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	
	Al límite elástico	612
	A la rotura	548
	Alargamiento a la tracción, %	30
25.	Impacto Izod, kg-m/cm de muesca	0,0432
	Permeabilidad al oxígeno, cc	0,55

EJEMPLO SEIS

Parte A

Se repiten substancialmente los procedimientos de las partes A y B del ejemplo uno, excepto que la mez

- 32 378299



5. ola de injerto está constituida de 80 partes de metacrilonitrilo, 25 partes de éter vinílico de ter-butilo y 15 partes de estireno para cada 58 partes de sólidos de caucho. En este caso, la conversión durante el ciclo de polimerización indicado es sólo de un grado de aproximadamente 65 % en lugar del 90 % o más como en los ejemplos anteriores.

Parte B

10. El compuesto polimérico de injerto de la parte A se mezcla con el interpolímero de metacrilonitrilo/estireno del ejemplo dos a un nivel de caucho de 15 %. La mezcla no es transparente y sus propiedades físicas no son tan altas como se anticipó, indicando que el nivel de injerto no es suficiente para producir compatibilidad óptima. Las pruebas físicas conducidas sobre la mezcla producen los siguientes datos:
- 15.

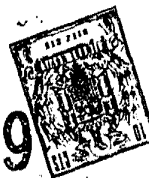
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	633
Alargamiento a la tracción, %	15
Valor de Impacto Izod, kg-m/cm de muesca	0,0378

20.

EJEMPLO SIETE

- Se repiten substancialmente los procedimientos del ejemplo uno, excepto que la mezcla monomérica de injerto está constituida de 60 partes de metacrilonitrilo, 20 partes de dicianobuteno-1, 10 partes de estireno y 10 partes de acrilato de metilo. El polímero de matriz se prepara de una mezcla monomérica que tiene la misma relación de compuestos.
- 25.

30. De las mismas se preparan polimezclas que tienen contenidos de caucho que varían de 10 a 20 %, y se encuentra que exhiben deseable transparencia, resistencia



a la transmisión de vapor de agua, resistencia a la penetración de oxígeno y propiedades de impacto altamente deseables. Las botellas formadas de las mezclas funcionan de manera extremadamente ventajosa en la prueba de caída y proveer recipientes atractivos para medicinas, materiales alimenticios y similares.

5.

EJEMPLO OCHO

Se repiten substancialmente los procedimientos del ejemplo uno, utilizando como mezcla monomérica para la reacción de injerto y para la reacción de polímero de matriz, mezclas que contienen 85 % de metacrilonitrilo, 75 % de estireno, y 8 % de ter-butylacrilamida. Las mezclas con concentraciones de caucho variables se encuentra que son transparentes, que exhiben excelente resistencia a la transmisión de vapor de agua y penetración de oxígeno y que funcionan ventajosamente en la prueba de caída cuando se transforman en botellas.

10.

15.

Así, puede verse que la presente invención provee polimezclas que son extremadamente útiles para el envasado de materiales alimenticios, medicinas y similares. Las mezclas exhiben excelente resistencia a la transmisión de vapor de agua y penetración de oxígeno y proveen propiedades de impacto altamente deseables. Las mezclas pueden moldearse o formarse utilizando técnicas convencionales de moldeo por inyección y soplado o transformarse en material laminado mediante extrusión y posteriormente termoformarse o formarse en frío a la configuración deseada. Las mezclas pueden procesarse satisfactoriamente sin disolventes y son capaces de producir transparencia altamente deseable para exhibir los

20.

25.

30.



recipientes o contenidos de los mismos.

- NOTA -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 7 de abril de 1969, bajo el número 814.154, accogiéndose 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:
15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEZCLAS CON RESISTENCIA AL IMPACTO MEJORADA; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de polimezclas con resistencia al impacto mejorada, y una resistencia altamente deseable a la transmisión de vapor de agua y a la penetración de oxígeno, caracterizado porque comprende mezclar: (A) un componente de injerto de polimerización que tiene un substrato similar al caucho formado de un interpolímero de (1) 50 a 90 % en peso de un monómero diénico conjugado, formador de caucho, (2) de 5 a 20 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y (3) de 5 a 45 % de un nitrilo etilénicamente insaturado, y un superestrato resinoso formado de un interpolímero de (1) metacrilonitrilo, (2) 5 a 15 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno,

30.

- 35 -  
378299



- y (3) 5 a 45 % de un monómero de vinilideno polar que tiene un hidrógeno en la posición alfa con respecto al <sup>teniendo</sup> doble enlace, /dicho interpolímero de superestrato por lo menos 50 % en peso de metacrilonitrilo y por lo menos 60 % en peso, pero no más de aproximadamente 90 % en peso, de contenido total de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado; con (B) un componente de matriz formado a partir de un interpolímero de 50 a 95 % en peso de metacrilonitrilo y 5 a 15 % en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno, y de 0 a 45 % en peso de monómeros de vinilideno polares que tienen hidrógeno en la posición alfa con respecto al doble enlace, teniendo dicho interpolímero un contenido total de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado de por lo menos 60 % en peso.
- 5.
- 10.
- 15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho interpolímero componente de matriz es substancialmente de la misma composición química que el superestrato resinoso del componente de injerto de polimerización.

20.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático de monovinilideno en el substrato y el superestrato del componente de injerto de polimerización y en el interpolímero de matriz es estireno.

25.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de superestrato a substrato en el componente de injerto de polimerización es de 20-200:100.

30.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado porque dicho interpolímero de componente de matriz contiene 5 a 45 % de los monómeros de vinilideno polares.

5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos monómeros de vinilideno polares del componente de injerto de polimerización del componente de matriz se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos alquílicos, nitrilos etilénicamente insaturados y mezclas de los mismos.

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático de monovinilideno en el substrato y el superestrato del componente de injerto de polimerización y en el interpolímero de matriz es estireno.

15. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho metacrilonitrilo comprende por lo menos 65 % en peso de los interpolímeros de los componentes de injerto de polimerización y de matriz y porque el contenido total de nitrilo insaturado de dichos interpolímeros es por lo menos de 75 %.

20. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el índice de refracción aparente de dicho componente de injerto de polimerización es substancialmente igual que el índice de refracción de dicho componente de matriz para proveer una polimezcla transparente.

25. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el tamaño de partícula promedio de las partículas de caucho injertadas en dicho componente de injerto de polimerización es de aproximadamente 0,1 a

378299 19 JUN



0,7 micras.

11ª.- Procedimiento para la obtención de poli-  
mezclas con resistencia al impacto mejorada, tal y co-  
mo queda sustanciálmente descrito en la presente Memo-  
ria.

5.

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máqui-  
na por una sola cara.

Madrid 19 JUN. 1970

MONSANTO COMPANY

GOMEZ ACEBO Y MOYER  
c. de Ferrnador, F. Hernández Rulo