

384443

27



P.- 45.960

Case B-12-0155

384443

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>E 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,  
Missouri, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS MIXTOS DE  
METACRILONITRILO"

(Clase Internacional C08f)



Se emplean varios polímeros sintéticos en -  
 la fabricación de recipientes utilizados para empacar  
 materiales alimenticios y similares. Se considera que  
 el polietileno, polipropileno y cloruro de polivinilo  
 gozan de la mayor utilización actualmente para reci-  
 pientes moldeados por inyección o por soplado; y ma-  
 teriales de lámina formados de poliestireno y sus co-  
 polímeros se han utilizado ampliamente para termofor-  
 marse a paquetes.

Según se ha reconocido, muchos materiales -  
 alimenticios, medicinas y similares tienden a degra-  
 darse cuando se almacenan en recipientes formados de  
 una resina que tiene un alto grado de permeabilidad -  
 al oxígeno y/o un alto grado de transmisión de vapor -  
 de agua. Se sabe que los polímeros de nitrilos etilé-  
 nicamente insaturados evidencian buenas propiedades -  
 de barrera cuando el contenido de nitrilo es de 50% -  
 o más, Sin embargo, a medida que el contenido de ni-  
 trilo se incrementa en un esfuerzo para mejorar las -  
 propiedades de barrera, la procesabilidad de la resi-  
 na es dañada seriamente de modo que los homopolímeros  
 de nitrilo insaturado pueden considerarse prácticos -  
 únicamente para procedimientos de vaciado con solven-  
 te.

Ha sido propuesto un número de interpolíme-  
 ros de nitrilo insaturado en un esfuerzo para combi-  
 nar características de procesado deseables con buenas  
 propiedades de barrera. La Standard Oil Company de -  
 Ohio ha propuesto una película vaciada con solvente, -  
 de un interpolímero de acrilonitrilo y se ha propuesto



también un éster acrilato. Además, se ha sugerido formar soluciones con solvente de varios interpolímeros - de nitrilo a configuraciones más espesas y más complejas. En la patente de los Estados Unidos (Solak y --  
5 otros) 3.426.102, concedida el 4 de febrero de 1969, se ha propuesto la preparación de un polímero resistente al impacto con propiedades de barrera mediante el injerto de un copolímero de acrilonitrilo y un éster - acrilato sobre una sustancia similar al hule, forma--  
10 da de dieno conjugado y monómeros de nitrilo insaturado.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención provee una polimezcla  
15 que tiene un equilibrio deseable de estabilidad de - color, resistencia al calor, resistencia al impacto y resistencia altamente deseable a la transmisión de -- agua y a la permeación de oxígeno. La polimezcla está constituida de (A) un componente de injerto de polime-  
20 rización que tiene (1) un substrato similar al hule - esencialmente saturado, seleccionado del grupo que -- consiste de polímeros monocolefínicos elastoméricos y polímeros elastoméricos de ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos en donde el grupo alquilo del --  
25 alcohol contiene de 3 a 18 átomos de carbono y en donde el ácido carboxílico contiene de 3 a 18 átomos de - carbono y de 1 a 2 grupos de ácido carboxílico, los - polímeros elastoméricos conteniendo no más de 10% en peso de un comonúmero que tiene insaturación multiole-  
30 fínica. El superestrato resinoso injertado sobre el -



hule se forma de un interpolímero de (1) 50 a 95% en peso de metacrilonitrilo, (2) 0 a 15% en peso de hidrocarburo aromático de monovinilideno y (3) 0 a 50% de monómero de vinilideno polar. El interpolímero de superestrato contiene por lo menos 60% en peso de contenido total de monómero de nitrilo etilénicamente - insaturado.

La polimezcla contiene también (B) un componente de matriz formado de un interpolímero de 50 a 95% de metacrilonitrilo, 0 a 15% en peso de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y 0 a 50% en peso de monómeros de vinilideno polares. El interpolímero - tiene un contenido de nitrilo etilénicamente insaturado, total, de por lo menos 60% en peso. El substrato - similar al hule comprende de 3 a 50% en peso de la polimezcla.

Ya que las reacciones de polimerización de injerto no son generalmente eficientes completamente, el componente de polimerización de injerto contendrá - normalmente una matriz de interpolímero de metacrilonitrilo no injertado. Ya que la insaturación residual en el substrato de hule tenderá a reducir la estabilidad a la luz, las propiedades de barrera, la resistencia al calor y química de la mezcla polimérica, las mezclas preferidas utilizan substratos similares al hule que contienen menos de 3% en peso de un monómero multiolefínico. Las polimezclas pueden prepararse por control de los reactivos cargados a la reacción de polimerización de injerto para producir la cantidad - deseada de polímero de metacrilonitrilo no injertado,



para proveer el polímero de matriz o por mezclado de -  
un componente de polimerización de injerto de conteni-  
do de hule relativamente alto con un polímero de meta-  
crilonitrilo no injertado que ha sido preparado sepa-  
radamente.

5

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS MODALIDADES PRE-  
FERIDAS DE LA INVENCION.

Según se indicó anteriormente, las polimez-  
clas de la presente invención incluyen un substrato -  
similar al hule, sobre el cual se injerta un interpo-  
límico de metacrilonitrilo y puede incluir cantidades  
variables del polímero de metacrilonitrilo no injerta-  
do como una matriz, dependiendo del procedimiento em-  
pleado y de la cantidad de modificador de hule desea-  
da. La naturaleza de los varios compuestos monomé-  
ricos, la matriz y los componentes de injerto, y los pro-  
cedimientos empleados se discutirán con detalle más -  
adelante.

10

15

Componente Polimérico de Injerto.

Según se indicó previamente, el componente -  
polimérico de injerto tiene un superestrato de inter-  
polímico de metacrilonitrilo y un substrato similar -  
al hule, esencialmente saturado. El interpolímico de  
superestrato contiene un hidrocarburo aromático de mo-  
novinilideno y/o un monómero de vinilideno polar ade-  
más del metacrilonitrilo.

20

25

Son ilustraciones de los hidrocarburos aro-  
máticos de monovinilideno que pueden utilizarse en los -  
interpolímeros; estireno; compuestos monoaromáticos -  
de alfa-alquilmonovinilideno, v.gr. alfa-metilestireno,

30



5 alfa-etilestireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metil-  
dialquilestirenos, etc.; alquilestirenos substituidos  
en el anillo, v.gr., viniltolueno, o-etilestireno, -  
p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; halogenoes-  
tirenos substituidos en el anillo, v.gr., o-cloroesti-  
10 tireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroes-  
tireno, etc.; estirenos substituidos con alquilo en el  
anillo, substituidos con halógeno en el anillo, v.gr.,  
2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno,  
15 etc.; vinilnaftaleno, vinilantraceno, etc. Los subs-  
tituyentes alquilo tienen generalmente de 1 a 4 átomos  
de carbono y pueden incluir grupos isopropilo e iso-  
butilo. Si se desea, pueden emplearse mezclas de ta-  
les monómeros aromáticos de monovinilideno. Se prefie-  
15 ren estireno y estirenos substituidos en el anillo, -  
ya que los alfa-alquilestirenos no tienen un hidróge-  
no en la posición alfa con respecto a la doble liga-  
dura y de tal manera no son tan efectivo para evitar  
la despolimerización del interpolímero de metacrilo-  
20 nitrilo. Sin embargo, pueden emplearse ventajosamente  
alfa-alquilestirenos en cantidades relativamente pe-  
queñas desde el punto de vista de proveer propiedades  
de deformación térmicas mejoradas al interpolímero.

25 Los monómeros de vinilideno polares que se -  
prefieren y que pueden utilizarse para interpolimeri-  
zarse con metacrilonitrilo y el hidrocarburo aromáti-  
co de monovinilideno tienen un hidrógeno alfa adya--  
cente a la doble ligadura, a modo de evitar la despo-  
limerización del componente de metacrilonitrilo prima-  
30 rio. Dichos monómeros de vinilideno polares incluyen -



5 nitrilos etilénicamente insaturados diferentes a meta-  
 crilonitrilo, tal como acrilonitrilo, etacrilonitrilo,  
 1-cianopropileno, 1-cianobuteno, dicianoetileno, y -  
 dicianobuteno; ésteres vinílicos de ácidos carboxíli-  
 cos tales como acetato de vinilo, propionato de vini-  
 lo, etc.; ésteres alquílicos de ácidos insaturados ta-  
 les como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acri-  
 lato de butilo, fumarato de dimetilo, fumarato de --  
 dietilo, maleato de dimetilo, etc.; éteres vinílicos -  
 10 de alquilo en donde el grupo alquilo contiene de 1 a  
 16 átomos de carbono, tales como éter vinílico de eti-  
 lo, éter vinílico de butilo, etc.; halogenuros de vini-  
 lo tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo,  
 etc.; vinilamidas tales como acrilamida, metacrilamida,  
 15 N-butilacrilamida, etc.; anhídridos de ácido insatura-  
 do tales como anhídrido maléico, anhídrido fumárico,  
 etc. Sin embargo, pueden emplearse otros monómeros de  
 vinilideno polares que no tengan un hidrógeno alfa -  
 adyacente a la doble ligadura, aunque sin el beneficio  
 20 obtenido con respecto a la desunión. Dichos otros mo-  
 nómeros polares incluyen ácidos alcacrílicos y éste-  
 res de ácidos alcacrílicos tales como metacrilato de  
 metilo, etacrilato de etilo, ácido metacrílico.

25 Se apreciará que el componente de monómero -  
 de vinilideno polar puede ser una mezcla de dos o más  
 de los monómeros anteriormente mencionados, con el fin  
 de obtener los beneficios producidos por ellos. Los -  
 monómeros de vinilideno preferidos son ésteres acрила-  
 to tales como acrilato de butilo y acrilato de metilo,  
 30 otros nitrilos etilénicamente insaturados tales como -



dicianobuteno-1 o acrilonitrilo, y mezclas de estas -  
dos clases de monómeros.

Los interpolímeros pueden contener tan poco  
como 50% de metacrilonitrilo pero contienen preferi-  
blemente por lo menos 65% del mismo. En todos los ca-  
5 sos, el interpolímero debe contener por lo menos 60%  
en total de monómeros de nitrilo insaturados que pueden  
ser en parte provistos por otro nitrilo insaturado -  
además del metacrilonitrilo. Los interpolímeros prefe-  
ridos contienen por lo menos 75% en peso en total de -  
10 monómeros de nitrilo insaturados. Según se indicó an-  
teriormente, el interpolímero puede ser un terpolímero  
o puede estar constituido de 5, 6 ó aún más componen-  
tes monoméricos diferentes para lograr un equilibrio -  
15 ideal de propiedades a un costo atractivo. Las compo-  
siciones interpoliméricas preferidas se establecen en  
seguida:

Composición Uno

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

Composición Dos

25	<u>Escala Amplia</u>	<u>Preferida</u>
Metacrilonitrilo	50 - 80	60
Un segundo nitrilo	10 - 30	20
(dicianobuteno o		
30 acrilonitrilo)		

**384443**



(continuación)

	<u>Escala Amplia</u>	<u>Preferida</u>
Estireno	5 - 15	10
Acrilato de metilo	5 - 20	10

5

Naturaleza del Substrato de Hule

10

Los polímeros similares al hule saturados, - sobre los cuales puede injertarse el interpolímero - durante la polimerización de la mezcla de metacrilonitrilo en presencia de los mismos, son polímeros que - tienen 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.

15

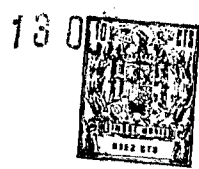
Los polímeros monoolefínicos elastoméricos - consisten por lo menos principalmente de monoolefinas de 2 a 8 átomos de carbono y contienen menos de 10%, y preferiblemente menos de 5% en peso de cualquier monómero que tenga insaturación olefínica múltiple a modo de proveer insaturación residual en el polímero similar al hule. Son monómeros monoolefínicos ilustrativos, etileno, propileno, butileno, isobutileno, y mezclas - de los mismos. Son comonómeros ilustrativos ésteres - vinílicos tales como acetato de vinilo, y propionato de vinilo, ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de ácido alca-crílico tales como metacrilato de metilo, nitrilos -- etilénicamente insaturados tales como metacrilonitrilo y etacrilonitrilo, diolefinas de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> tales como hexadieno, heptadieno y octadieno, y agentes de entre-lazamiento tales como metacrilato de dialilo, maleato de dialilo y divinilbenceno. Los agentes de entrelaza-

25

30

30.9.70

384443



miento pueden ser deseables desde el punto de vista -  
de proveer propiedades óptimas al polímero similar al  
hule dentro de la composición, pero deben utilizarse -  
en cantidades de menos de aproximadamente 2% en peso.  
5 Cuando se emplea etileno como una monoolefina, se co-  
polimeriza deseablemente con otra monoolefina o se -  
halogena para proveer un substrato de polietileno clo-  
rado similar al hule. Son polímeros monoolefínicos --  
elastoméricos, adecuados, poliisobutileno, copolímeros  
10 de etileno/propileno, terpolímeros de etileno/propile-  
no/diolefina que contienen menos de 10% de diolefina,  
terpolímeros de etileno/propileno/carboxilato dialfíli-  
co que contiene menos de 5% del carboxilato dialfílico,  
copolímeros de etileno/acetato de vinilo que contienen  
15 de 15 a 50% en peso del acetato de vinilo y polietile-  
no clorado. Los polímeros olefínicos preferidos son -  
aquellos constituidos de por lo menos 70% en peso de -  
las alfa-monoolefinas de menor peso molecular.

Los polímeros elastoméricos de los ésteres -  
20 alquílicos de ácidos carboxílicos monoinsaturados es-  
tán constituidos de por lo menos 75% en peso del éster  
de ácido carboxílico y pueden contener hasta 25% en -  
peso de uno o más monómeros copolimerizables siempre -  
que los comonómeros no destruyan las características -  
25 de similaridad al hule deseadas. Si se emplea una dio-  
lefina u otro monómero poliinsaturado, debe comprender  
menos de 10%, y preferiblemente menos de 5% del polí-  
mero. Generalmente, los monómeros no elastogénicos de-  
ben comprender menos de 20%, y preferiblemente menos -  
30 de 15% de los interpolímeros. La cadena de carbono en



el grupo alquilo del componente alcohol en el éster -  
contiene de 3 a 18 átomos de carbono y preferiblemen-  
te de 4 a 10; son alcoholes ilustrativos, butanol, -  
pentanol y hexanol. El componente de ácido carboxíli-  
co puede tener uno o dos grupos de ácido carboxílico;  
en el último caso, el monómero será un diéster. La ca-  
dena de carbono del componente de ácido carboxílico  
puede contener de 3 a 18 átomos de carbono y contiene  
preferiblemente de 3 a 10. Son grupos de ácido carbo-  
xílico ilustrativos ácido acrílico, ácido maléico, --  
ácido fumárico y ácido itacónico. El ácido carboxíli-  
co preferido es ácido acrílico, aunque puede ser uti-  
lizado deseablemente en combinación con ésteres elas-  
togénicos de los otros ácidos carboxílicos.

Los comonómeros pueden incluir monómeros -  
monoetilénicamente insaturados tales como los hidro-  
carburos aromáticos de monovinilideno (v.gr., estireno,  
alfa-metilestireno); acrilatos de alquilo (v.gr., -  
metacrilato de metilo; etacrilato de etilo); ésteres  
vinílicos (v.gr., acetato de vinilo, propionato de -  
vinilo); nitrilos etilénicamente insaturados (v. gr.,  
acrilonitrilo, metacrilonitrilo); acrilamidas (v.gr.  
acrilamida, metacrilamida); alfa-olefinas (v.gr., eti-  
leno, propileno); ácidos carboxílicos (v.gr., ácido -  
acrílico, ácido metacrílico); y similares. Los comonó-  
meros incluyen también diolefinas formadoras de hule  
tales como butadieno, pentadieno y hexadieno; y agen-  
tes de entrelazamiento difuncionales o poliinsatura-  
dos tales como divinilbenceno, maleato de dialilo, -  
fumarato de dialilo, acrilato de alilo, dimetacrilato

13 000



de etilenglicol, etc.

Según se indicó previamente, los comonómeros poliinsaturados deben comprender menos de 10% y preferiblemente menos de 5% del polímero similar al hule.

5 Cuando se emplea un monómero de entrelazamiento, debe comprender menos de 5% y preferiblemente menos de 2% del polímero. Cuando el polímero similar al hule va a incluir cualquier cantidad relativamente grande de comonómero (como para coincidencia de índice de refracción), los comonómeros se proveerán en medida principal por los monómeros monoetilénicamente insaturados que pueden ser utilizados en combinación entre sí y con cantidades pequeñas de monómeros poliinsaturados.

10

Son ilustraciones de los polímeros similares al hule de éster carboxílico, los polímeros de acrilato de butilo; acrilato de hexilo, acrilato de octilo; maleato de butilo; itaconato de hexilo; acrilato de butilo/hexadieno; acrilato de hexilo/butadieno; acrilato de octilo/octadieno; acrilato de butilo/acrilato de triciclodecenilo; acrilato de butilo/dimetacrilato de etilenglicol; acrilato de butilo/acetato de vinilo; acrilato de butilo/estireno; acrilato de butilo/metacrilato de metilo; etc. Los polímeros similares al hule de éster carboxílico que se prefieren son aquellos constituidos por lo menos principalmente de ésteres - acrilato de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, muy deseablemente dichos ésteres comprenden por lo menos 80% del polímero.

15

20

25

Debe apreciarse que las dos clases de polímeros similares al hule pueden utilizarse en mezcla entre sí, así como en mezclas de polímeros similares al

30



hule dentro de la clase per se o en mezclas de polímeros similares al hule tanto dentro como fuera de una clase para proveer el substrato para una sola reacción de injerto, o para reacciones de injerto separadas con los productos estando combinados.

Se emplean comúnmente varias técnicas para polimerizar los monómeros del polímero similar al hule, incluyendo polimerización en masa, en suspensión y en emulsión. La técnica particular más ventajosamente seleccionada variará con los monómeros que se están polimerizando, del tamaño de partícula que se desea y la naturaleza del procedimiento de polimerización de injerto subsecuente. La polimerización en emulsión puede utilizarse para producir una emulsión de látex que sea útil como la base para polimerización en emulsión del componente de polímero de injerto o el látex de polímero similar al hule puede suspenderse para una reacción de polimerización en suspensión.

Cuando no se desea transparencia, el tamaño de partícula promedio del substrato de polímero similar al hule antes del injerto puede variar de una cantidad tan pequeña como 0,01 micras hasta una cantidad tan grande como aproximadamente 10 micras, y preferiblemente de alrededor de 0,1 a 2 micras para obtener beneficios óptimos de las propiedades de impacto. Si se desea una composición transparente, el tamaño de partícula promedio no debe ser mayor que aproximadamente 1 micra y preferiblemente de alrededor de 0,1 a 0,7 micras. Sin embargo, se apreciará que cantidades menores del substrato de polímero similar al hule pueden



ser de tamaño de partícula mayor aún cuando se desee una composición transparente aunque con una tendencia hacia la turbidez.

5 Cuando se emplea un látex de polímero similar al hule 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 técnicas de acidulación y de congelación-descongelación  
10 para este propósito, y muy recientemente se han sugerido para este propósito técnicas de polimerización mecánicas y poliméricas.

El Procedimiento de Polimerización de Injerto.

15 Se emplean comúnmente varias técnicas para polimerizar por injerto los monómeros del superestrato sobre el substrato de polímero similar al hule, incluyendo técnicas de polimerización en masa, en suspensión, en solución y en emulsión, y combinaciones de las mismas. Las técnicas de polimerización en emulsión  
20 y en suspensión han probado ser particularmente útiles.

En el procedimiento de polimerización de injerto en emulsión, los monómeros y el substrato de polímero similar al hule se emulsifican en un volumen  
25 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 alcarfílicos de alto peso molecular, sales de ácido mineral de aminas  
30 alifáticas de cadena larga, etc. Los agentes emulsifi-



cantes que han probado ser particularmente ventajosos  
 son oleato de sodio, palmitato de sodio, estearato de  
 sodio, laurilsulfato de sodio y otros jabones de so-  
 dio. Generalmente, el agente emulsificante se provee  
 5 en cantidades de aproximadamente 1 a 15 partes en pes-  
 so por 100 partes en peso de los monómeros, pero la -  
 cantidad no debe reducir indebidamente el tamaño de -  
 partícula de la fase dispersada. La cantidad de agua  
 en la cual se emulsifican los monómeros y el substrato  
 10 de polímero similar al hule puede variar dependien-  
 do del agente emulsificante, las condiciones de poli-  
 merización y los monómeros particulares. Sin embargo,  
 debe apreciarse que la relación del monómero a agua -  
 tenderá a afectar el tamaño de las partículas disper-  
 15 sadas. Generalmente, la relación de agua a monómero  
 con jabones de metal alcalino caerá dentro de la esca-  
 la de aproximadamente 80-300:100, y preferiblemente -  
 de alrededor de 150-250:100. Si se desea, un látex -  
 acuoso formado en la polimerización en emulsión del -  
 20 substrato de polímero similar al hule puede proveer -  
 el medio acuoso dentro del cual se incorporan los mo-  
 nómeros con o sin agentes emulsificantes adicionales,  
 etc. Sin embargo, el polímero similar al hule puede -  
 dispersarse en los monómeros y la mezcla emulsificar-  
 25 se, o un látex del mismo puede prepararse separadamen-  
 te.

En un procedimiento de polimerización en --  
 suspensión, el polímero similar al hule y los monóme-  
 ros se suspenden en agua por medio de varios agentes -  
 30 de suspensión tales como alcohol polivinílico, hidro-

38447



130

ximetilcelulosa, los interpolímeros de acrilato de 2-  
 etilhexilo y ácido acrílico, etc. La cantidad de los  
 mismos será usualmente de alrededor de 0,1 a 2 partes  
 por 100 partes de monómero, dependiendo del agente -  
 5 particular o sistema de agente de suspensión seleccio-  
 nado. Generalmente, la relación de agua a monómero -  
 puede variar de 0,5-3:1 y es normalmente de alrededor  
 de 1-2,5:1. Según se indicó previamente, el látex de  
 polímero similar al hule puede suspenderse para pro-  
 10 veer el substrato para la reacción de polimerización  
 de injerto en suspensión.

Según se apreciará fácilmente, la relación  
 de los monómeros cargados al substrato de hule puede -  
 variar ampliamente y está generalmente dentro de la -  
 15 escala de 0,5 a 2,5 partes en peso de los monómeros -  
 por parte en peso del substrato del polímero similar -  
 al hule para una reacción de injerto en emulsión. Las  
 mezclas de reacción de polimerización de injerto en -  
 emulsión preferidas tienen una relación de monómero a  
 20 polímero similar al hule de aproximadamente 0,8 - 1,6:1  
 a manera de obtener un equilibrio entre la preserva--  
 ción del carácter de similaridad al hule del substra-  
 to de polímero similar al hule y la adhesión química  
 o transparencia deseadas, cuando se desean. Cuando -  
 25 se emplea una reacción de polimerización de injerto en  
 masa o en suspensión, el polímero similar al hule com-  
 prenderá de 5 a 25%, y muy usualmente de 10 a 20% de -  
 la carga de monómero.

Aunque puede emplearse radiación actínica y  
 30 catalizadores de tipo peroxídico y de tipo perazóico



tanto solubles en agua como solubles en monómero, con o sin un agente reductor para formar un sistema redox, para la reacción de polimerización de injerto, se ha encontrado altamente ventajoso Utilizar un sistema redox con un catalizador soluble en monómero para las reacciones de polimerización en emulsión. Los sistemas redox ofrecen la ventaja de permitir el empleo de catalizadores más lentos con períodos de conversión equivalentes. Para reacciones de polimerización en suspensión, se emplean catalizadores solubles en aceite.

Son ilustraciones de los catalizadores peroxídicos solubles en agua los peróxidos de metal alcalino; los persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos de metal alcalino y de amonio; y peróxido de hidrógeno. Son ilustraciones de los compuestos peroxídicos y perazóticos solubles en monómero, peróxido de di-ter-butilo, peróxido de dibenzofilo, peróxido de dilaurofio, peróxido de diolefio, peróxido de ditolulifio, 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 diisopropilo, 2,5-dimentil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexino-3, hidroperóxido de di-ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de cilopentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-ter-butilcumeno, hidroperóxido de pinano, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimentilhexano, etc.; azo-di-isobutironitrilo; y mezclas de los mismos.

30.9.70

**384443**



13

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 el ciclo de polimerización deseado:

Son ejemplos de los agentes reductores que pueden emplearse, sulfitos, hidrosulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos, sulfinatos de metal alcalino y de amonio, formaldehidossulfoxilatos de metal alcalino, ácido ascórbico, dioxiacetona, dextrosa, etc. Pueden también emplearse otros varios agentes reductores para sistemas redox. La cantidad de agente reductor será de aproximadamente 0,001 a 1% en peso, y preferiblemente del orden de 0,005 a 0,5% en peso de la formulación monomérica polimerizable, dependiendo del catalizador y de su cantidad. Pueden incluirse en los sistemas redox cantidades diminutas de activadores o promotores tales como sales ferrosas y sales de cobre.

Pueden incluirse reguladores de peso molecular en la formulación para la reacción de polimerización de injerto, a manera de controlar el peso molecular y de lograr las propiedades deseadas. Son ilustraciones de tales reguladores de peso molecular los alquilmecaptanos y terpenos superiores, específicamente N-dodecilmercaptano, terdodecilmercaptano, terpinoleno, d-limoneno, etc.

Las condiciones de polimerización particulares empleadas variarán con la formulación monomérica, el catalizador y la técnica de polimerización. Generalmente, la reacción se incrementará 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 0,035 kg/cm<sup>2</sup> manométricos para una reacción de polimerización de injerto en emulsión regularmente eficiente. Si se desea, puede emplearse una atmósfera inerte sobre el látex en polimerización. Para reacciones de polimerización de injerto en suspensión, se emplean temperaturas de 100 a 200°C.

Después de que la reacción de polimerización ha proseguido al grado deseado de conversión de los monómeros, que será normalmente de más de 80%, cualesquiera monómeros sin reaccionar deben separarse. Después de la polimerización de injerto, la mezcla copolimérica de injerto puede recuperarse de los procedimientos de emulsión mediante varias técnicas de coagulación en la forma de un terrón, o por evaporación, y se lava para procesado subsecuente. Alternativamente, el látex puede combinarse con un látex del polímero de matriz y coagularse o secarse por aspersión con el mismo. En las reacciones de polimerización en suspensión, el producto polimérico se recupera en la forma de perlas que se lavan y se secan. La cantidad de interpolímero no injertado producido por la reacción de polimerización de injerto variará con el tipo y la eficiencia de la reacción de injerto y la relación de formación de monómero a substrato de polímero similar

30.9.70

384443



13 00

al hule en la carga. Mediante estos factores, la cantidad de polímero no injertado en una reacción de emulsión variará normalmente dentro de la escala de aproximadamente 10 a 150 partes por 100 partes de substrato de polímero similar al hule injertado, las relaciones superiores siendo producidas por cargas altas de monómero/substrato. Para reacción de suspensión, la cantidad del polímero no injertado será considerablemente mayor; es decir, de alrededor de 500 a 800 partes por 100 partes de substrato de polímero similar al hule injertado.

El interpolímero de Matriz.

Según se indicó previamente, la reacción de polimerización de injerto producirá generalmente algo de interpolímero de metacrilonitrilo no injertado y su cantidad variará con la relación de monómero cargado a polímero similar al hule y las condiciones de polimerización. Generalmente, es ventajoso conducir la reacción de polimerización de injerto en emulsión bajo condiciones que sean razonablemente eficientes, de manera que el contenido de hule del producto de emulsión variará de aproximadamente 20 a 55% del mismo. La reacción de polimerización en suspensión producirá productos con aproximadamente 5 a 25% del substrato similar al hule, Normalmente, el contenido de substrato similar al hule deseado para las polimezclas de la presente invención estará en la escala de 3 a 50% en peso y preferiblemente de 5 a 20%. Así, se prefiere generalmente preparar un interpolímero de matriz mediante una reacción separada y este interpolímero de matriz es -



después mezclado con el componente de polímero de injerto que puede incluir ( e incluirá normalmente) algo de interpolímero no injertado.

5 El interpolímero de matriz contiene de 50 a 95% de metacrilonitrilo, de 0 a 15% de hidrocarburo aromático de monovinilideno y de 0 a 40% de monómeros de vinilideno polares. Como en el caso del interpolímero de superestrato, los monómeros que tienen hidrógeno en la posición alfa con respecto a la doble ligadura son deseables para disminuir a un mínimo cualquier  
10 tendencia a que las cadenas de metacrilonitrilo se desentrelacen. Puede caracterizarse como un polímero de metacrilonitrilo y es similar al interpolímero de superestrato, aunque no necesita contener un monómero de vinilideno polar. Los interpolímeros de matriz preferidos contienen comonómeros en la cantidad de 5 a  
15 30% en peso, y preferiblemente los componentes del interpolímero de matriz son iguales a aquellos del interpolímero de superestrato, aunque las relaciones pueden variar.  
20

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 por lo menos de 75% del mismo. Los interpolímeros  
25 preferidos contienen por lo menos 65% en peso del metacrilonitrilo.

El método utilizado para preparar el interpolímero de matriz puede ser cualquiera que sea comúnmente practicado en el arte; la polimerización puede efectuarse en masa, en solución o con el monómero en una  
30

13 00



dispersión acuosa como una emulsión o suspensión. Desde el punto de vista de economía y control del procedimiento, pueden prepararse polímeros altamente adecuados mediante un método en el cual los monómeros se suspendan en agua, ya que la polimerización en emulsión  
5      tiende a introducir impurezas de coloración en el polímero debido a las sales utilizadas para la coagulación, a los agentes emulsificantes, etc.

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

Otros Componentes.

20      Pueden agregarse otros varios materiales opcionales a las composiciones de la presente invención, dependiendo del uso pretendido y de su naturaleza tales como por ejemplo, plastificadores, estabilizadores, antioxidantes, lubricantes, auxiliares de procesado y  
25      llenadores. La cantidad y naturaleza de los mismos determinará el efecto posible sobre la transparencia de las mezclas. Generalmente, es necesario incorporar estabilizadores y antioxidantes para evitar la degradación del componente del polímero de injerto. Aunque los  
30      estabilizadores y antioxidantes pueden incorporarse --



130

5 en el momento del mezclado de los componentes para formar la polimezcla final, generalmente es muy ventajoso incorporar estos materiales dentro de los componentes individuales después de que se forman, a modo de disminuir a un mínimo la tendencia a la degradación u oxidación durante el procesado y almacenamiento.

#### Formación de las Mezclas Poliméricas.

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

15 Generalmente, las mezclas poliméricas pueden contener de 3 a 50% en peso de hule provisto por el substrato de hule 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 una muestra moldeada de -- 0,127 cm. de espesor a una longitud de onda de 500 milimicras puede tener un valor de por lo menos 70% y -- generalmente considerablemente mayor. De hecho, los -- polímeros de matriz en suspensión que tienen un matiz amarillo definido pueden llevarse a una mezcla blanca transparente cuando se mezclan con un componente copolimérico de injerto adecuadamente formulado. Para lo-

13 OCT



5 grar 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 de injer-  
to debe ser menor que aproximadamente 0,7 micras. Las  
composiciones transparentes pueden variar de blanco agua  
a ligeramente amarillas, dependiendo del componente --  
polimérico similar al hule y de las impurezas. La co-  
10 loración amarillenta puede neutralizarse por incorpora-  
ción de los colorantes azules apropiados. Sin embargo,  
las mezclas que pueden producirse de conformidad con -  
la invención producen una transparencia significativa-  
mente ventajosa, que permite su aplicación para empaca-  
do, laminación y otros usos, en donde la transparencia  
15 es ventajosa y en donde 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 6,5 cc. de oxíge-  
no para una película de 0,00254 cm. de espesor y 645 -  
20 cm<sup>2</sup> durante un período de 24 horas a una atmósfera --  
(760 mm.) de oxígeno y a 23°C, y una velocidad de trans-  
misión de vapor de agua (TVA) de menos de 8,5 g. para  
dicha película de dimensiones equivalentes durante un  
25 período de 24 horas, mantenida a 38°C y a 95% de hume-  
dad relativa (H.R.). Deseablemente, la permeabilidad -  
al oxígeno es menor que 3 cc. y la permeabilidad al --  
vapor de agua es menor que 3,0 g. El valor de impacto  
Izod debe ser por lo menos de 2,72 kg-cm/cm. de ranu-  
30 ra y es preferiblemente por lo menos de 5,44 kg-cm/cm.



Las botellas redondas tipo Boston de 113, 4 g. deben tener una altura de caída media estimada de por lo menos 91,5 cm. sobre una prueba de caída sobre el fondo utilizando el método de prueba D 2463-65T de la ASTM.

5

El alto contenido de metacrilonitrilo de los polímeros provee las propiedades de barrera excelentes mientras que al mismo tiempo provee interpolímeros que pueden ser procesados satisfactoriamente en equipo convencional en una condición libre de solvente. El hidrocarburo aromático de monovinilideno imparte al interpolímero una procesabilidad mejorada, estabilidad del color, estabilidad al calor, deformación térmica 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 tenga hidrógeno en la posición alfa respecto a la doble ligadura, 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 secuencia de cadena. La selección apropiada de los monómeros de vinilideno polares facilitará también la procesabilidad.

10

15

20

25

Las polimezclas de la presente invención pueden formarse en equipo de procesado convencional, incluyendo aparatos de moldeo por inyección, aparatos de moldeo por soplado y aparatos de exturbación. Además, las polimezclas pueden moldearse por compresión

30

30.9.70



si así se desea. La procesabilidad de las polimezclas es satisfactoria para utilizarse en equipo convencional sin la necesidad de emplear solventes, lubricantes u otros modificadores de flujo. La mejora en la procesabilidad de los polímeros de metacrilonitrilo - provista por los componentes monoméricos adicionales es muy significativa y el impedimento de la degradación de los polímeros de metacrilonitrilo de alto contenido es particularmente significativo para aplicaciones de empaçado de alimento. Además, no se imparte color a la resina durante el procesado, mientras que un polímero de metacrilonitrilo de alto contenido, no modificado, podría tender a asumir un color rojo oscuro durante el procesado, quizá debido a degradación.

Los materiales de lámina para empaçado pueden prepararse de la polimezcla mediante exturbación, prensado, calandriado, vaciado y por otros medios -- bien conocidos para aquellos expertos en la tecnología. Pueden hacerse botellas y recipientes por cualquiera de los métodos convencionales tales como exturbación por soplado, moldeo por inyección, formación al vacío, vaciado, etc. Cuando los materiales laminados de las polimezclas de esta invención se someten a orientación uniaxial o biaxial, se observan mejoras adicionales en la permeabilidad al vapor de agua. Cuando las películas son 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 una rapidez de -- por lo menos aproximadamente 2000% por minuto. La ve-



locidad de estiramiento preferida varía de 10.000-  
20.000% por minuto.

El estiramiento biaxial puede efectuarse -  
en una operación individual o en una operación conti-  
nua. En la operación individual, puede utilizarse con  
5 ventaja un estirador transversal del tipo de espigas  
flojas, mientras que en las operaciones del tipo con-  
tinuo pueden utilizarse las técnicas ya sea de basti-  
dores de estiramiento transversal del tipo tendedor o  
10 técnicas de exturbación por soplado. Cuando se utili-  
zan los bastidores tendedores, la diferencial en la  
velocidad entre los rodillos frontal y posterior desa-  
rolla estiramiento longitudinal, mientras que simul-  
táneamente, la separación lateral del bastidor desa-  
15 rolla estiramiento transversal de manera que el mate-  
rial laminado es estirado biaxialmente en ambas direc-  
ciones. Aunque las polimezclas de la presente inven-  
ción han sido indicadas como estando formadas por un  
solo componente de polimerización de injerto, se apre-  
20 ciará que el componente de injerto de polimerización  
no necesita ser homogéneo. Puede estar constituido de  
dos o más componentes de injerto de polimerización pa-  
ra beneficios que pueden ser obtenidos de tal manera.  
Según se describe en las solicitudes copendientes del  
25 causahabiente del solicitante, las polimezclas que con-  
tienen una partícula de hule altamente injertada y una  
partícula de hule injertada en forma relativamente li-  
gera, y/o una partícula injertada, relativamente gran-  
de y una partícula injertada, relativamente pequeña, -  
30 ofrecen ciertas ventajas significativas en términos de

30.9.70



equilibrio de propiedades. Tales 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 multimodal o distribuido ampliamente.

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 resinas de policarbonato, de cloruro de polivinilo y de polisulfona; generalmente, tales polímeros polares pueden ser incluidos en cantidades hasta de 30% en peso de la mezcla mecánica total.

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

##### Parte A

A 200 partes de agua desionizada conteniendo



do 2 partes de jabón de reserva de hule y 0,3 partes -  
de persulfato de potasio, se les cargan 5 partes de -  
butadieno, 20 partes de estireno, 75 partes de acrilato  
to de butilo y 0,3 partes de n-dodecilmercaptano. El  
5 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. El látex se aglomera por acidulación para incrementar el tamaño de partícula a aproximadamente --  
10 0,25 micras y se diluye a aproximadamente 25% de sólidos.

#### PARTE B

15

A 1600 partes del látex polimérico similar al hule preparado en la Parte A anterior y conteniendo 400 partes de sólidos, se les añaden 500 partes de agua y 3 partes de laurilsulfato de sodio para proveer  
20 estabilidad del látex. Se agregan después 0,012 partes de sulfato ferroso, 0,015 de sal disódica de ácido -- etilendiaminotetracético y 1,5 partes de formaldehidossulfoxilato de sodio. El látex se calienta a 65°C -- bajo atmósfera de nitrógeno y se añaden al mismo, continuamente, durante un período de 8 horas, una mez--  
25 cla de emulsificador/activador y una mezcla de catalizador y monómero.

La mezcla de emulsificador/activador está -- constituida de 500 partes de agua, 6 partes de laurilsulfato de sodio, 0,004 partes de sulfato ferroso, --  
30

30.9.70

- 29 -

**384443**

130



0,005 partes de sal disódica de ácido etilendiamino-  
tetracético y 0,5 partes de formaldehidosulfoxilato  
de sodio. La mezcla de monómero/catalizador contiene  
360 partes de metacrilonitrilo, 40 partes de estireno,  
5 4 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de -  
diisopropilbenceno y 2,4 partes de terpinoleno. Ade-  
más, se añaden 0,25 partes de perpivalato de ter-bu-  
tilo en cinco incrementos a intervalos de 1,5 horas.

El látex se agita y se mantiene a 65°C du-  
10 rante el período de adición de monómero y por aproxi-  
madamente 3 horas después. El látex polimerizado se -  
enfria y se estabiliza por 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 utili-  
15 zando sulfato de aluminio, se lava y se seca.

### PARTE C

A 220 partes de agua se les añaden 180 par-  
20 tes de metacrilonitrilo, 8 partes de estireno, 0,2 -  
partes de di-ter-butil-paracresol, 1,2 partes de sul-  
fato de sodio, 0,44 partes de peróxido de di-ter-bu-  
tilo y 0,1 partes de ter-pinoleno. Esta mezcla se -  
calienta a 130°C durante un período suficiente para -  
25 producir una conversión a polímero de aproximadamente  
25% de los monómeros inicialmente agregados; en este  
punto se añaden como un agente de suspensión, 14 par-  
tes de una solución al 2,5% de un interpolímero de -  
4,5% de acrilato de 2-etilhexilo y 95,5% de ácido --  
30 acrílico. La suspensión se calienta después a aproxi-



madamente 140°C. en un periodo de aproximadamente 2 horas y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas para completar la polimerización. Durante el ciclo de polimerización, se agregan 12 partes de monómero -  
 5 de estireno continuamente durante un periodo de aproximadamente las últimas 5 horas.

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 aproximadamente 2,18 kg-cm/cm de ranura.  
 10

#### PARTE D

15

Se prepara una mezcla de 300 partes de la mezcla polimérica de injerto producida en la parte B y 700 partes de la resina producida en la parte C para proveer aproximadamente 10% en peso del contenido de polímero similar al hule. Los dos componentes se mezclan por exturbación a 196°C. para producir pastillas que posteriormente se moldean por inyección a muestras de prueba. Después de prueba física, se obtienen los siguientes resultados:

25                    Esfuerzo de tensión, g/cm<sup>2</sup>

Al relajamiento	646.000
A la falla	511.000
Alargamiento a la tensión, %	15
Impacto Izod, kg-cm/cm. de ranura	
30	7,61

30.9.70

384443

13 00



Se encuentra que la mezcla es relativamente -  
transparente con una apariencia casi blanca. Exhibe -  
procesabilidad satisfactoria en el exturbador, y el -  
impacto Izod se mejora significativamente respecto del va-  
5 lor de aproximadamente 2,18 kg-cm/cm. para la resina -  
no modificada. Las botellas Boston redondas moldeadas  
de la mezcla provee recipientes altamente deseables -  
para materiales alimenticios, medicinas y similares, -  
y exhiben excelentes propiedades desde los puntos de  
10 vista de transmisión de agua, pruebas de caída, permea-  
bilidad al oxígeno y transparencia.

#### EJEMPLO DOS

15

#### PARTE A

El polímero similar al hule producido de -  
conformidad con la parte A del ejemplo 1 se suspende  
para la reacción de injerto. En un perol conteniendo -  
20 1300 partes de agua se añaden 4 partes de sulfato de -  
magnesio, 2,7 partes del interpolímero de acrilato de  
2-etilhexilo y ácido acrílico, 0,9 partes de hidrox-  
metilcelulosa, y 3 partes de terpinoleno. Después, -  
la mezcla monomérica de 810 partes de metacrilonitrilo  
25 y 90 partes de estireno, se añade seguida por 300 par-  
tes del látex de la Parte A del ejemplo Uno.

El catalizador es provisto por 3 partes de  
peróxido de di-ter-butilo y los contenidos del perol  
se calientan gradualmente a 140°C durante un período -  
30 de 2,5 horas, a cuya temperatura se mantienen los con-



tenidos por otras 3 paras. La carga se enfría y los -  
 monómeros residuales se destilan por arrastre con va-  
 por. El producto en forma de perlas se recupera, se -  
 lava y se seca. La conversión se encuentra que es de -  
 5        aproximadamente 85% de la carga de monómero.

PARTE B

El producto de perlas de la parte A se mez-  
 10        cla después con el interpolímero de la parte C del -  
 ejemplo Uno, para proveer un producto que contiene --  
 10% del substrato de polímero similar al hule. Se ob-  
 tienen las propiedades físicas siguientes después de  
 prueba:

. 15

	Esfuerzo de tensión, g/cm <sup>2</sup>	
	Al relajamiento	632.000
	A la falla	597.000
	Impacto Izod, kg-cm/cm de la	
20	ranura	3,26

El producto tiene una coloración amarillenta pero es -  
 aún substancialmente transparente. El valor de impacto  
 Izod relativamente bajo indica que las condiciones de  
 25        injerto no fueron óptimas para proveer una partícula -  
 bien injertada.

EJEMPLOSTRES

30

PARTE A

**384443**

30.9.70

130



5 Se prepara una mezcla de polimerización -  
de 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 hule se provee por medio de una  
mezcla de 300 partes de metacrilonitrilo y 100 par-  
tes de estireno.

#### PARTE B

10

Se prepara un interpolímero de matriz subs-  
tancialmente de conformidad con el procedimiento de -  
la parte C, ejemplo Uno. Sin embargo, el monómero -  
cargado está constituido de 150 partes de metacrilo-  
nitrilo y 50 partes de estireno.

#### 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 polímero similar al hule de -  
10%. Se encuentra que el impacto Izod es de aproxima-  
damente 6,52 kg-cm/cm de ranura.

25

#### EJEMPLO CUATRO

30 Se repiten substancialmente los procedimien-  
tos de las partes A y B del ejemplo uno, pero la mez-  
cla de injerto está constituida de 60 partes de meta-  
crilonitrilo, 25 partes de acrilonitrilo y 10 partes



de estireno por cada 58 partes de sólidos de hule. -  
Cuando se mezclan con el interpolímero de matriz de -  
la misma composición que el superestrato, se encuentra  
que la mezcla exhibe buena resistencia al impacto, -  
5 resistencia substancial a la permeación de vapor de -  
agua y oxígeno y propiedades de impacto aceptables.

#### EJEMPLO CINCO

10 Se repite substancialmente el procedimiento  
de las partes B, C y D del ejemplo uno, excepto que -  
el polímero similar al hule es un terpolímero de 50 -  
partes de etileno, 45 partes de propileno y 5 partes  
de dicitopentadieno. Se preparan polimezclas que tie-  
15 nen contenidos de polímero similar al hule que varían  
de 10 a 20%, a partir del mismo, y se encuentra que -  
exhiben satisfactoria transparencia, resistencia a la  
transmisión de vapor de agua, resistencia a la permea-  
ción de oxígeno y propiedades de impacto altamente -  
20 deseables. Las botellas formadas de las mezclas funcio-  
nan en una forma extremadamente ventajosa en la prue-  
ba de caída y proveen recipientes atractivos para me-  
dicinas, materiales alimenticios y similares.

25

#### EJEMPLO SEIS

Se repiten substancialmente los procedimien--  
tos de las partes B, C y D del ejemplo uno, utilizando  
como el substrato polimérico de hule un copolímero de  
30 70 partes de etileno y 30 partes de acetato de vinilo.

30.9.70



Se encuentra que las mezclas con concentraciones de -  
hule variables se procesan fácilmente, para exhibir -  
excelente resistencia a la transmisión de vapor de -  
agua y a la permeación de oxígeno y para funcionar -  
5 ventajosamente en la prueba de caída cuando se trans-  
forman en botellas.

Según se indicó previamente, las mezclas de  
la presente invención se consideran altamente útiles  
para aplicaciones exteriores debido a su estabilidad -  
10 a la luz y al oxígeno. El substrato de hule saturado  
con su insaturación residual baja o no existente pro-  
duce poca susceptibilidad a la oxidación y no dismi-  
nuye las propiedades de barrera de la resina de ma--  
triz. Obviamente, el alto contenido de monómero de -  
15 nitrilo de los polímeros del superestrato de injerto  
y de la matriz produce excelentes propiedades de ba-  
rrera, mientras que los comonómeros mejoran su proce--  
sabilidad . Mediante el empleo de los comonómeros po-  
lares que tienen un hidrógeno en la posición alfa -  
20 respecto a la doble ligadura, pueden incluirse canti-  
dades regularmente grandes de un comonómero polar pa-  
ra mejorar la procesabilidad y disminuir a un mínimo  
la tendencia a la despolimerización de las cadenas de  
metacrilonitrilo mientras que al mismo tiempo se evita  
25 cualquier efecto dañino substancial sobre las propie-  
dades de barrera de la resina.

De tal manera, puede verse que la presente  
invención provee polimezclas que son extremadamente -  
útiles para empaqueo de materiales alimenticios, me-  
30 dicinales y similares. Las mezclas exhiben excelente

13 OCT.



resistencia a la transmisión de vapor de agua y a la -  
permeación de oxígeno y proveer propiedades de impac-  
to altamente deseables. Las mezclas pueden moldearse  
o transformarse utilizando técnicas de moldeo por in-  
yección o por soplado convencionales, o formarse a -  
material laminado por exturbación y posteriormente --  
termoformarse o formarse en frío a la configuración  
deseada. Las mezclas pueden procesarse satisfactoria-  
mente sin solventes y son capaces de producir transpa-  
rencia altamente deseable para exhibir los recipien-  
tes o contenidos de los mismos.

La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 15  
de Octubre de 1.969, bajo el número 866.733, se acoge  
a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto  
sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

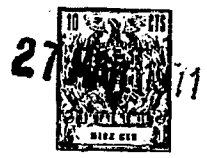
25

Los puntos de invención propia y nueva, que  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de  
Patente de Invención en España por VEINTE años, son los

30.9.70

- 37 -

384443



siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar polímeros mixtos de metacrilonitrilo que tienen un color deseable y propiedades de estabilidad a la luz y de resistencia al impacto y resistencia mejorada a la transmisión de vapor de agua y a la permeabilidad al oxígeno, caracterizada porque comprende: (A) un componente de injerto de polimerización que tiene (1) un substrato similar al caucho esencialmente saturado, seleccionado del grupo que consiste de polímeros monoolefínicos elastoméricos y polímeros elastoméricos de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos monoinsaturados, en donde el grupo alquilo del alcohol contiene de 3 a 18 átomos de carbono y en donde el ácido carboxílico contiene de 3 a 18 átomos de carbono y hay de uno a dos grupos de ácido carboxílico, dichos polímeros elastoméricos conteniendo no más de 10% en peso de un comonomero que tiene insaturación multiolefínica, y (2) un superestrato resinoso formado de un polímero que contiene de 50 a 95% en peso de metacrilonitrilo, de 0 a 15% en peso de hidrocarburo aromático de monovinilideno y de 0 a 40% en peso de monómero de vinilideno polar, el contenido total de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, de dicho interpolímero, siendo por lo menos de 50% en peso del mismo; y (B) un componente matriz formado de un polímero de 50 a 95% en peso de metacrilonitrilo, de 0 a 15% en peso de hidrocarburo aromático de monovinilideno y de 0 a 40% en peso de monómeros de vinilideno polares, el contenido de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado total siendo por lo menos de 60% en peso, el substrato similar al caucho del compo-

17.3.71

30

27



nente de injerto de polimerización (A) comprendiendo de 3 a 50% en peso de la polimezcla, dicha polimezcla teniendo una permeabilidad al oxígeno de menos de 6,5 -- cc./645 cm<sup>2</sup> 24 horas atmósfera-000254 cm. a 25°C. y a --  
5 una transmisión de vapor de agua de menos de 8,5 g/24 -- horas 645 cm<sup>2</sup>-0,00254 cm. a 30°C. y 95% de H.R.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho interpolímero componen  
te matriz es substancialmente de la misma composición --  
10 química que el superestrato resinoso del componente de injerto de polimerización, y contiene de 5 a 20% de estireno.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho interpolímero del sub-  
strato y dicho interpolímero del componente matriz con-  
15 tiene de 5 a 25% de monómero de vinilideno polar, el monómero de vinilideno polar teniendo un átomo de hidróge-  
no en la posición alfa respecto a la doble enlace.

4.- Un procedimiento para preparar polímeros --  
20 mixtos de metacrilonitrilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que --  
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas --  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

25

Madrid, 27 MAR. 1971

P.A.

Alberto de   
Por Poder

17.3.71/RTA.-

- 39 -

384443