



P.- 50.606

Spain Monsanto  
Case 08-12.0207 ASP

Int. Cl.:	C08F

401436

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____

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 METODO PARA HACER UNA MEZCLA POLIMERICA"  
(Clase Internacional C08f)

401436



5 Tal como es bien sabido, las mezclas poliméricas de hule con interpolímeros del tipo de estireno-acrilonitrilo son ventajosas para proveer composiciones que exhiben propiedades convenientes, incluyendo especialmente dureza, resistencia química y buena capacidad de formación. Se ha explorado un número de técnicas para aumentar la dureza, siendo el intento más común el de aumentar el nivel de hule o el tamaño de las partículas de hule, ambos expedientes tendiendo a afectar  
10 adversamente el lustre y las características superficiales así como también el equilibrio de otras propiedades. Anteriormente, se ha propuesto utilizar partículas de hule de un tamaño promedio en la escala de 0,2 a 0,4 micras en un esfuerzo para mejorar las propiedades de impacto, sin afectar indebidamente el lustre y  
15 otras propiedades superficiales. Sin embargo, generalmente los látex de hule tienen una distribución amplia de tamaño de partículas, la cual se ha encontrado ahora que provee dificultades para lograr un equilibrio  
20 óptimo de propiedades.

#### RESUMEN DE LA DESCRIPCION

25 Se ha encontrado ahora que los objetos anteriores y otros relacionados pueden fácilmente alcanzarse en un método para hacer una mezcla polimérica que comprende primeramente polimerizar una formulación emulsificada de monómero diénico, para obtener un látex de polímero similar al hule que tenga un tamaño promedio  
30 ponderado de partículas menor que 0,15 micras. El poli

401436



mero similar al hule del látex es posteriormente aglomera-  
rado para producir un látex de un substrato de hule que  
tiene un tamaño de partículas promedio ponderado dentro  
de la escala de aproximadamente 0,35 a 0,70 micras y en  
5 donde las partículas están substancialmente monodisper-  
sadas en su tamaño, con por lo menos aproximadamente  
70,0% en peso dentro de su tamaño promedio ponderado de  
0,05 micras. Finalmente, se polimeriza aproximadamente  
100 a 250 partes, por cada 100 partes de polímero simi-  
10 lar al hule, de una formulación de monómero polimeriza-  
ble que consiste por lo menos principalmente de un hi-  
drocarburo aromático monovinilidénico y un nitrilo eti-  
lénicamente insaturado, en presencia del hule aglomera-  
do como esencialmente el único componente de hule, y un  
15 regulador de peso molecular. Las condiciones de polime-  
rización y la cantidad de regulador de peso molecular  
son tales que producen el injerto de una parte de la  
formulación monomérica sobre el substrato de hule, pa-  
ra proveer de 15 a 45 x 10<sup>-7</sup> g de superestrato por cen-  
20 tímetro cuadrado de superficie de substrato, cuando el  
substrato es de un tamaño de partículas de aproximada-  
mente 0,35 a 0,50 micras y de aproximadamente 40 a 70 x  
10<sup>-7</sup> g de superestrato por centímetro cuadrado de super-  
ficie de substrato cuando el substrato es de un tamaño  
25 de partículas de aproximadamente 0,50 a 0,70 micras.  
Las condiciones de polimerización también se seleccio-  
nan para producir un interpolímero a partir de la formu-  
lación monomérica, que tenga un peso molecular represen-  
tado por una viscosidad intrínseca de 0,35 a 0,60 en di-  
30 metilformamida a 25°C.

401436



En las modalidades preferidas, el hidrocarburo aromático monovinilidénico es estireno, el nitrilo insaturado es acrilonitrilo, y la formulación de monómero diénico contiene por lo menos 75% en peso de butadieno; y muy convenientemente, la formulación de monómero diénico comprende butadieno y acrilonitrilo. El polímero similar al hule es preferiblemente aglomerado por adición de un anhídrido de ácido orgánico soluble en agua al mismo, y el regulador de peso molecular está convenientemente presente en una cantidad de aproximadamente 1,0 a 1,5 moles por cada 100 moles de la formulación monomérica polimerizable.

La composición producida comprende una mezcla polimérica de una matriz de un interpolímero que consiste por lo menos principalmente de un hidrocarburo aromático monovinilidénico y un nitrilo etilénicamente insaturado y un copolímero de injerto dentro del mismo. El copolímero de injerto tiene un substrato de hule injertable que contiene un componente de monómero diénico, y un superestrato de un interpolímero que consiste por lo menos principalmente de un hidrocarburo aromático monovinilidénico y un nitrilo etilénicamente insaturado. El substrato de hule tiene un tamaño de partículas promedio ponderado dentro de la escala de 0,35 a 0,70 micras, y sus partículas están substancialmente monodispersas en su tamaño; es decir, por lo menos aproximadamente 70,0% en peso de las partículas yacen dentro de las 0,05 micras de su tamaño promedio ponderado. En el copolímero de injerto, aproximadamente de 15 a 45 x 10<sup>-7</sup> g y de 40 a 70 x 10<sup>-7</sup> g de superestrato se encuen



5 tran presentes por cada centímetro cuadrado de superficie de substrato, cuando las partículas de substrato son de un tamaño de aproximadamente 0,35 a 0,50 y de 0,50 a 0,70 micras, respectivamente. El peso molecular del interpolímero formado por la polimerización de injerto está representado por una viscosidad intrínseca de 0,35 a 0,70 en dimetilformamida a 25° C.

10 El tamaño de partículas del substrato puede ser determinado por varias técnicas que no afectan su tamaño por hinchamiento, aglomeración, encogimiento o similares. Muy convenientemente, el tamaño del substrato de hule aglomerado se determina antes de injertar en el látex acuoso aglomerado, utilizando técnicas turbidimétricas o mediante conteo y medición de fotomicrografías electrónicas de una película delgada del mismo. Alternativamente, el tamaño de partículas puede determinarse en la mezcla polimérica de injerto mediante el uso de un análisis fotomicrográfico electrónico de muestras teñidas con el óxido de osmio de conformidad con la técnica descrita por K. Kato en 9 POLYMER 419.225 (1968).

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

25 Según se ha señalado anteriormente, el procedimiento de la presente invención requiere substratos de hule injertables y formulaciones monoméricas de vinilideno. Además, generalmente se requiere un regulador de peso molecular, y pueden utilizarse varios otros aditivos para obtener los resultados deseados. Estos diversos componentes se discutirán de aquí en adelante en deta-

401436



lle.

El Substrato de Hule

5           Son utilizables varios hules sobre los cuales  
pueden injertarse monómeros durante la polimerización en  
presencia de los mismos, como substratos de los copolí-  
meros de injerto, incluyendo hules de 1,3-dieno conjuga-  
dos, hules de terpolímero de etileno-propileno-dieno,  
hules de interpolímero de acrilato-dieno, y mezclas de  
10       los mismos. En cualquier caso, es importante que el po-  
límero similar al hule que se emplea, tenga un tamaño  
de partículas promedio ponderado menor que 0,15 micras,  
y preferiblemente entre 0,05 y 0,15 micras de diámetro;  
normalmente, las partículas de hule quedarán predomina-  
15       mente dentro de la escala de 0,05 a 0,08 micras. Aún  
cuando pueden injertarse hules saturados, se ha encon-  
trado conveniente incluir por lo menos una pequeña can-  
tidad (por lo menos 1,0% en peso) de un componente de  
monómero diénico tal como el butadieno, el hexadieno o  
20       el octadieno, para facilitar su injerto. Este componen-  
te monomérico diénico normalmente comprenderá de 1 a  
20% en peso y preferiblemente de 2 a 8% en peso del po-  
límero de etileno/propileno/dieno o hule de copolímero  
de acrilato.

25           Los hules preferidos son hules diénicos o mez-  
clas de hules diénicos, es decir, cualesquiera políme-  
ros similares al hule (un polímero que tenga una tempe-  
ratura de transición de segundo orden no mayor que  
-20°C, según se determina por la prueba ASTM D-746-52T)  
30       de uno o más 1,3-dienos conjugados, v.gr, butadieno,



isopreno, piperileno, cloropreno, etc. Tales hules incluyen homopolímeros de 1,3-dienos conjugados e interpolímeros de tales 1,3-dienos hasta con una cantidad igual en peso de uno o más monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados, tales como hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (v.gr, estireno; y aralquilestireno tal como los o-, m-, y p-metilestirenos, 2,4-dimetilestireno, los ariletilestirenos, p-ter-butilestireno, etc., y alfa-alquilestireno, tal como alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-n-metilestireno, etc.; vinilnaftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos arilhalogenomonovinilidénicos (v.gr, los o-, m-, y p-cloroestirenos, 2,4-dibromoestireno, 2-metil-4-cloroestireno, etc.); acrilonitrilo, metacrilonitrilo; acrilatos de alquilo (v.gr, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.), los correspondientes metacrilatos de alquilo; acrilamidas (v.gr, acrilamida, metacrilamida, N-butylacrilamida, etc.); cetonas insaturadas (v.gr, vinilmetilcetona, metilisopropenilcetona, etc.); alfa-olefinas (v.gr, etileno, propileno, etc.); piridinas; ésteres vinílicos (v.gr, acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc.); y halogenuros de vinilo y de vinilideno (v.gr, los cloruros de vinilo y vinilideno y los bromuros de vinilo y vinilideno, etc.); y otros semejantes.

Aún cuando el hule puede contener hasta aproximadamente 2% de un agente entrelazador, con base en el peso del monómero o los monómeros formadores de hule, un entrelazamiento excesivo podría dar como resultado la pérdida de las características del hule. Sin

401436



embargo, el entrelazado del injerto de hule es conveniente para preservar la morfología apropiada de las partículas así producidas. Consecuentemente, es ventajoso cierto entrelazamiento durante la reacción de injerto y puede favorecerse ulteriormente el entrelazado inherente, mediante la variación de las condiciones de polimerización por injerto, tal como es bien sabido en el arte. Así, las partículas de injerto de hule de forma esférica y tamaño apropiado, pueden obtenerse y mantenerse aún durante el procesado mecánico, para lograr su dispersión deseada en la matriz rígida, cuando se emplea tal técnica. El agente de entrelazamiento puede ser cualquiera de los agentes convencionalmente empleados para entrelazar hules 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.

Un grupo preferido de hules son aquellos que consisten esencialmente de 75 a 100% en peso de butadieno y/o isopreno y hasta 25% en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste de hidrocarburos aromáticos de monovinilideno (v.gr., estireno) y nitrilos insaturados (v.gr., acrilonitrilo), o mezclas de los mismos. Son sustratos particularmente ventajosos el homopolibutadieno y copolímeros de 90 a 95% en peso de butadieno con 5 a 10% en peso de acrilonitrilo o estireno, y muy convenientemente el comonómero es acrilonitrilo.

Aglomeración del látex de hule

5 Tal como se ha indicado, un látex de un polí-  
mero similar al hule que tenga un tamaño de partículas  
menor que 0,15 micras (promedio ponderado) se aglomera  
para proveer un tamaño de partículas de aglomerado de  
0,35 a 0,70 y preferiblemente de 0,4 a 0,6 micras (pro-  
medio ponderado). Además, para funcionar satisfactoria-  
mente, las partículas aglomeradas deben ser sustancial-  
10 mente "monodispersas" en su tamaño, por cuyo término se  
pretende representar que por lo menos el 70% en peso de  
las partículas aglomeradas deben estar dentro de las  
0,05 micras de su tamaño promedio ponderado. Aún cuando  
se han propuesto y utilizado diversas técnicas para la  
15 aglomeración de látex de hule, incluyendo congelación-  
descongelación, acidulación, y aglomeración por corte  
o presión (esta última técnica siendo la materia de las  
Patentes Británicas Nos. 976.212; 976.213 y 976.214) el  
proceso de aglomeración que se prefiere para utilizarse  
20 de conformidad con esta invención, utiliza la técnica  
altamente ventajosa de acidulación, de Dalton, Patente  
de Estados Unidos No. 3.558.541.

25 En el proceso de Dalton, un anhídrido de áci-  
do orgánico se agrega a un látex de hule que utiliza co-  
mo el emulsificador un jabón o una sal de un ácido or-  
gánico que tenga una constante de ionización inferior  
a la del ácido del anhídrido. El anhídrido se dispersa  
antes de que ocurra una hidrólisis de importancia, y la  
mezcla se deja a continuación reposar con mínima agita-  
30 ción hasta que el anhídrido se hidroliza y produce el

401436

-4 ABR



ácido libre, el cual a su vez ataca al agente emulsifi-  
cante para causar la aglomeración de las partículas de  
hule. Se evita una agitación de importancia durante es-  
ta porción del procedimiento, para evitar la coagula-  
5 ción. Después de que se ha obtenido el tamaño deseado  
de partículas, el látex se estabiliza por la adición  
de un agente emulsificador estable a los ácidos, o por  
la regeneración del jabón de ácido graso a través de la  
adición de un compuesto básico tal como los hidróxidos  
10 de metales alcalinos.

Se emplea preferiblemente anhídrido de ácido  
acético, aún cuando los anhídridos de ácido maléico y  
propiónico también han sido utilizados ventajosamente.  
En general, la cantidad de anhídrido empleado será de  
15 por lo menos un décimo del equivalente estequiométrico  
del agente emulsificador (proveyendo una relación molar  
de 1:20 ya que hay dos radicales ácidos). Normalmente,  
la cantidad empleada es por lo menos un cuarto del equi-  
valente estequiométrico y preferiblemente la cantidad  
20 agregada está en exceso de la cantidad estequiométrica  
del agente emulsificador. Las cantidades superiores a  
cinco veces el equivalente no proveen ningún beneficio  
adicional y pueden interferir con la estabilidad del  
látex aglomerado, o con las propiedades del polímero,  
25 introduciendo una acidez excesiva o una acción corrosi-  
va.

El tiempo para la aglomeración variará con  
la temperatura de tratamiento, con las concentraciones  
de anhídrido y con el agente emulsificador, con la ra-  
30 pidez de hidrólisis del anhídrido, con la naturaleza



del polímero similar al hule, con los tamaños iniciales y deseados de las partículas, etc. Pueden emplearse períodos de 5 minutos a 10 horas, siendo normales los períodos de aproximadamente 5 minutos a 2 horas a temperaturas ambiente.

5

Después de que se ha realizado la reacción de aglomeración, el látex generalmente se estabiliza por la adición de un emulsificador estable a los ácidos o por la regeneración del emulsificador de jabón inicial, mediante la adición de un compuesto básico para neutralizar el ácido y proveer un pH alcalino. Se han empleado satisfactoriamente agentes emulsificadores aniónicos tales como sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos de cadena larga y agentes emulsificadores no iónicos tales como octilfenol etoxilado. Puede agregarse un hidróxido de metal alcalino u otro compuesto básico tal como un carbonato para regenerar el jabón de ácido graso; la cantidad agregada normalmente será de por lo menos el equivalente estequiométrico del anhídrido de ácido, aún cuando pueden emplearse cantidades menores con alguna disminución de la estabilidad del látex.

10

15

20

Puede encontrarse información adicional que considera éste procedimiento altamente ventajoso de aglomeración, en la patente anteriormente mencionada de William O. Dalton. Además, el efecto de aglomeración del anhídrido de ácido puede ser potenciado por la adición previa, al látex, de un electrolito inorgánico tal como un halogenuro de metal alcalino. Este procedimiento está descrito en la patente de Estados Unidos Número 3.551.370, de Dalton. Una característica del procedi-

25

30

401436

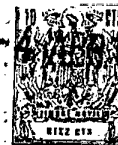


miento de Dalton es la naturaleza monodispersa de los látex de hule así formados, es decir, la estrecha distribución del tamaño de partículas. Esto evita la necesidad de cualquier técnica secundaria de clasificación y separación para obtener el tamaño de partícula monodisperso que aquí se requiere.

Formulaciones de Monómero Vinilidénico Polimerizable.

La formulación de monómero polimerizable, por supuesto, contendrá los monómeros que van a polimerizarse, el iniciador cuando se requiera, y otros componentes deseables tales como estabilizadores, reguladores de peso molecular, etc. Aún cuando los monómeros específicos variarán con el producto deseado y la composición de la formulación polimerizable puede variar ampliamente, el procedimiento es altamente ventajoso cuando se emplea en la manufactura de mezclas poliméricas del tipo de estireno-acrilonitrilo. En tal caso, se emplean monómeros del tipo de estireno y acrilonitrilo conjuntamente en la formulación polimerizable, para producir un producto del tipo conocido como "ABS".

Son ilustrativos de los monómeros aromáticos monovinilidénicos que pueden interpolimerizarse, los siguientes: estireno; compuestos monoaromáticos alquilmonovinilidénicos, v.gr, alfa-metilestireno, alfa-etil-estireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-metildialquilestireno, etc.; alquilestireno substituido en el anillo, v. gr, viniltolueno, o-etilestireno, p-etil



estireno, 2,4-dimetilestireno, etc.; halogenoestirenos  
substituidos en el anillo, v.gr, o-cloroestireno, p-clo  
roestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.;  
estirenos substituidos en el anillo con alquilo y con  
5 halógeno, v.gr, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-  
4-metilestireno, etc.; vinilnaftaleno; vinilantraceno,  
etc. Los substituyentes alquilo generalmente tienen de  
1 a 4 átomos de carbono y pueden incluir grupos isopro  
pilo a isobutilo. Si se desea, pueden emplearse mezclas  
10 de tales monómeros aromáticos monovinilidénicos.

Son ilustrativos de los nitrilos etilénicamen  
te insaturados que pueden interpolimerizarse con los  
monómeros aromáticos monovinilidénicos, los siguientes:  
acrilonitrilo, metacronitrilo, etacronitrilo y mez  
15 clas de los mismos. Otros monómeros que pueden ser in  
cluidos en las formulaciones de monomerovinilidénico  
son los 1,3-dienos conjugados, v.gr., butadieno, isopre  
no, etc., ácidos monobásicos alfa o beta-insaturados y  
sus derivados, v.gr., ácido acrílico, acrilato de meti  
20 lo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de  
2-etilhexilo, ácido metacrílico y sus ésteres corres  
pondientes; acrilamida, metacrilamida; ésteres viníli  
cos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo,  
etc.; maleato de dialquilo o fumarato de dialquilo ta  
25 les como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, ma  
leato de dibutilo, los fumaratos correspondientes, etc.  
Tal como es bien sabido en la tecnología, la cantidad  
de varios de los anteriores materiales útiles como co  
monómeros en un interpolímero, variará.

30 La formulación de monómero vinilidénico de

401436

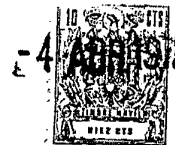


5 La presente invención consiste por lo menos principal-  
mente de un hidrocarburo aromático monovinilidénico y  
un nitrilo etilénicamente insaturado, es decir, tales  
monómeros comprenden por lo menos 50,0% en peso y prefe-  
riblemente por lo menos 75,0% en peso de la formulación.  
Muy convenientemente, tales monómeros comprenden por lo  
menos 90,0% en peso de la formulación y las composicio-  
nes comerciales usuales están sustancialmente de manera  
completa constituidas por tales monómeros, aún cuando  
10 pueden incluirse cantidades menores, es decir, menores  
que 5,0% en peso, de otros componentes tales como agen-  
tes de transferencia de cadena, modificadores, etc.

15 Estas mezclas preferidas monoméricas polimeri-  
zables contienen por lo menos 10% en peso del monómero  
de hidrocarburo aromático monovinilidénico y preferible-  
mente por lo menos 50% en peso del mismo. También contie-  
nen por lo menos 5% en peso del nitrilo insaturado y  
preferiblemente por lo menos 10% en peso del mismo. Des-  
de el punto de vista de la práctica comercial altamente  
20 ventajosa, para producir productos del tipo ABS venta-  
josos, las formulaciones monoméricas contienen de 20 a  
95%, y preferiblemente de 60 a 85% en peso del hidrocar-  
buro aromático monovinilidénico y de 80 a 5%, y preferi-  
blemente de 40 a 15% en peso del nitrilo insaturado.

25 Procedimiento de polimerización por injerto.

El copolímero de injerto se prepara polimeri-  
zando la formulación monomérica en presencia del subs-  
trato de hule aglomerado preformado, generalmente de  
30



conformidad con técnicas convencionales de polimerización de injerto. En la polimerización por injerto, el sustrato de polímero similar al hule preformado, generalmente se mezcla con el monómero y esta mezcla se polimeriza para combinar químicamente o injertar por lo menos una porción del polímero sobre el sustrato de hule. Dependiendo de la relación de monómeros con respecto al sustrato similar al hule, así como de las condiciones de polimerización, es posible producir tanto el grado deseado de injerto del polímero sobre el sustrato similar al hule como la polimerización del polímero no injertado para proveer la cantidad deseada de polímero de matriz al mismo tiempo. Normalmente, la relación de monómeros con respecto al hule cargado a la reacción de polimerización por injerto, es la determinante primaria de la relación de super-estrato/sustrato del copolímero de injerto resultante. Sin embargo, también ejercen cierto efecto las condiciones de polimerización, la constitución química y el tamaño de partículas del hule, las velocidades de adición del monómero, los agentes de transferencia de cadena, etc.

El iniciador o catalizador generalmente se incluye dentro de los límites de 0,01 a 2,0% en peso, y preferiblemente entre los límites del orden de 0,1 a 1,0% en peso del monómero polimerizable, dependiendo de los monómeros y del ciclo deseado de polimerización. Según será discutido más ampliamente más adelante, el iniciador puede agregarse incrementalmente para facilitar un injerto óptimo.

Es significativo que la reacción de injerto

401436



5 sea controlada para producir un superestrato de injerto que tiene un peso molecular correspondiente a una viscosidad intrínseca de 0,35 a 0,60 según se mide a 25°C. en dimetilformamida, ya que existe una fuerte correlación entre las propiedades de la mezcla polimérica y este valor. Tal control puede asegurarse mediante el control de la temperatura por sí solo durante la reacción de injerto. Sin embargo, generalmente es deseable incorporar un regulador de peso molecular convencional

10 tal como los mercaptanos, halogenuros y terpenos. (v.gr., n-dodecil mercaptano, ter-dodecil mercaptano, terpinoleno), en porcentajes en peso relativamente pequeños. Normalmente los efectos combinados de tales reguladores y de la temperatura serán de los que dependa el control del peso molecular. Cuando se utiliza, el porcentaje de

15 regulador de peso molecular será del orden de 0,001 a 2,5% en peso del monómero polimerizable, dependiendo del regulador particular involucrado. Así, cuando se emplea terpinoleno para este propósito, aproximadamente

20 0,5 a 2,0, y preferiblemente 1,0 a 1,5% molar (con base en la formulación monomérica) del mismo, y una temperatura de aproximadamente 20° a 100°C., producirán resultados convenientes, y se ha observado que la viscosidad intrínseca disminuye en aproximadamente 0,05

25 dcl/g. a medida que aumenta el nivel de terpinoleno. Además, puede ser conveniente incluir cantidades relativamente pequeñas de antioxidantes o estabilizadores tales como los fenoles alquilados convencionales, aún cuando éstos pueden agregarse durante la polimerización

30 o después de ella.

401436



En el procedimiento preferido de polimerización en emulsión, la formulación monomérica y un látex de substrato de hule aglomerado se emulsifican en agua mediante el uso de un agente emulsificador adecuado, tal como un jabón de ácido graso, un jabón de metal alcalino o de amonio de un sulfato o sulfonato de alquilo o alquilarilo de alto peso molecular, etc. Son agentes emulsificantes que han comprobado ser particularmente ventajosos, oleato de sodio, palmitato de sodio, estearato de sodio y otros jabones de sodio, cuando se opera a un pH de neutro a alcalino. Generalmente, el agente emulsificador se provee en cantidades totales de aproximadamente 0,1 a 8,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de la formulación monomérica; y se provee agua en una cantidad de aproximadamente 1,0 a 4,0 partes por parte de formulación monomérica; pueden emplearse inclusive relaciones mayores cuando se desea una mayor dilución; preferiblemente, la relación es de aproximadamente 3:1. El látex acuoso formado en la polimerización en emulsión del substrato de hule, puede proveer el medio acuoso en el cual se incorpora la formulación monomérica, con o sin agentes emulsificadores adicionales, agua, etc. Alternativamente, el hule del substrato puede ser disuelto en la formulación monomérica y la mezcla puede emulsificarse, o un látex de la misma puede separadamente prepararse.

Se utilizan convencionalmente varios iniciadores de polimerización de radicales libres, solubles en agua, para la polimerización en emulsión de los monómeros de hule, incluyendo catalizadores convenciona-

401436 r4 ABR 1958



les peroxi y azo, y puede utilizarse el látex resultante que contiene iniciador residual, como el medio acuoso con el cual se mezclan los monómeros del interpolímero. Dentro de este contexto, el iniciador para la polimerización del hule puede funcionar en todo o en parte como el iniciador para la polimerización por injerto. Sin embargo, puede agregarse iniciador adicional en el momento de la polimerización por injerto. Son ilustrativos de catalizadores peroxi adecuados, los peróxidos, persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos de metales alcalinos, así como el peróxido de hidrógeno y, si se desea, el iniciador puede ser activado para formar un sistema de óxido-reducción. Además, puede ser ventajoso incluir un iniciador soluble en aceite, tal como el peróxido de di-ter-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de oleílo, peróxido de toluílo, diperftalato de di-ter-butilo, peracetato de ter-butilo, perbenzoato de ter-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de butilo terciario, peroxidicarbonato de isopropilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)-hexano-3, hidroperóxido de butilo terciario, 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-dimetil-hexano, etc., o una mezcla de los mismos. Además, pueden emplearse otros medios de catálisis por radicales libres, tales como la radiación actínica.

El látex del polímero similar al hule y las



5 formulaciones monoméricas, se polimeriza en una atmósfera inerte a temperaturas dentro de la escala de 20 a 100°C. con agitación, y pueden emplearse presiones manométricas de 0 a 7 kg por cm<sup>2</sup>. La polimerización se continúa hasta que sustancialmente todos los monómeros, es decir, más de 90% de ellos, han sido polimerizados, y el ciclo normalmente variará de 2 a 10 horas y preferiblemente de 4 a 8 horas. Después de lo anterior, la formulación monomérica remanente u otros componentes volátiles generalmente se destilan del látex, que es deshidratado, lavado y secado. El látex puede deshidratarse mediante secado por aspersión, por coagulación a través de la adición de sales, o por otros medios.

10 La cantidad total de formulación monomérica que debe agregarse, normalmente alcanzará de 100 a 250 partes de monómero por 100 partes de polímero total similar al hule, y preferiblemente de alrededor de 125 a 175 partes por cada 100 partes de polímero similar al hule total. La cantidad real de formulación monomérica agregada dependerá de la eficiencia de injerto de la reacción, y de la relación deseada de superestrato a substrato para los copolímeros de injerto formados. Aún cuando toda la cantidad de la formulación monomérica puede encontrarse presente en el momento en que comienza la polimerización, generalmente es preferible agregar la formulación monomérica ya sea continuamente o en incrementos, durante la mayor porción del ciclo de polimerización, añadiéndose por lo menos algo de la formulación monomérica después de que el látex de hule aglomerado ha sido introducido a la mezcla de políme-

401436 -4 AER

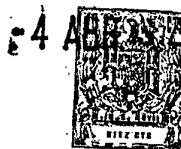


5 rización. Por ejemplo, la formulación monomérica puede agregarse durante aproximadamente 1/3 a 5/6 del total del ciclo de polimerización y, aún cuando esta adición puede tomar la forma de incrementos de tamaño variante, la técnica preferida utiliza la adición substancialmente continua a una rapidez relativamente constante durante 1/2 a 3/4 del ciclo. Normalmente, se agrega más iniciador incrementalmente o continuamente durante aquella porción del ciclo en la cual se está agregando la formulación monomérica.

10 Puede lograrse un control particularmente deseable de una reacción injertadora en emulsión, de conformidad con el método en donde se mezcla con el látex del polímero diénico, la formulación monomérica polimerizable de hidrocarburo aromático monovinilidénico, el catalizador y el regulador de peso molecular. El monómero se agrega al látex durante un período de por lo menos 4 horas y a una velocidad tal que provea en la mezcla no más de aproximadamente 10% en peso, con base en el peso del polímero diénico, de formulación monomérica sin reaccionar en cualquier momento durante la adición del primer 50% en peso de la formulación monomérica. Similarmente, la velocidad de adición es controlada durante la adición del último 50% en peso del monómero, de modo que provea en la mezcla no más de aproximadamente 20% en peso de monómero sin reaccionar en cualquier momento.

25 El catalizador se agrega al látex en una cantidad y a velocidades suficientes para proveer un exceso de catalizador durante un período de adición de

30



5 por lo menos el primer 50% en peso de la formulación monomérica y para proveer catalizador para la polimerización de la formulación monomérica substancialmente durante toda la reacción de polimerización. Ya que cualquier exceso significativo de catalizador que produzca un residuo de catalizador en el polímero, es normalmente indeseable debido a su efecto sobre las propiedades, la cantidad total de catalizador requerida para polimerizar la formulación monomérica a reacción substancialmente completa, convenientemente se determina desde el principio. Normalmente la adición de todo el catalizador inicialmente no es conveniente, de modo que deseablemente sólo el 20 al 50%, y preferiblemente de 20 a 10 30% de la cantidad total de catalizador se carga ya sea inicialmente o durante la adición de las primeras cantidades de polímero. Después se agrega más catalizador durante la adición de la formulación monomérica, para asegurar que la proporción de catalizador agregada es por lo menos 10% mayor, y preferiblemente por lo menos alrededor de 15% mayor, que la proporción de formulación monomérica agregada durante por lo menos la adición del primer 50% de la formulación monomérica. Por ejemplo, puede agregarse 25% del catalizador al látex antes de 15 la adición de la formulación monomérica, y se agregan incrementos de 10 a 15% durante la adición de cada 10 20 a 15% en peso de la formulación monomérica, de modo que por lo menos el 55% del catalizador habrá sido agregado para el tiempo en que se haya agregado el 50% de la formulación monomérica. Se considera importante que exista 25 30 un exceso de catalizador durante la primera mitad de

401436



La adición de monómero, para asegurar el favorecimiento de la reacción de injerto en tal solución del problema.

Tal como se ha especificado anteriormente, la relación de injerto es de particular importancia para el éxito de la presente invención y, para evitar cualquier ambigüedad que pudiera surgir debido a la variación del tamaño de partículas, se ha expresado la relación de injerto en términos del peso de injerto (es decir, 15 a 70 x 10<sup>-7</sup> g) por centímetro cuadrado de la superficie del hule. La relación para la escala más pequeña del tamaño de partículas de 0,35 a 0,50 micras es de 15 a 45 x 10<sup>-7</sup> g/cm<sup>2</sup>, mientras que la relación para el mayor tamaño de partículas de 0,50 a 0,70 micras de escala, es de 40 a 70 x 10<sup>-7</sup> g/cm<sup>2</sup>. Para determinar el peso de injerto por unidad de área superficial de substrato de hule, primeramente debe determinarse el peso de superestrato y de substrato en una cantidad determinada de la mezcla de polimerización. Esto se logra extrayendo la matriz no injertada de la mezcla para determinar el peso del copolímero de injerto que permanece. También es conveniente asegurar que el interpolímero ocluido en las partículas de hule sea también extraído. El conocimiento de la cantidad de hule cargado permite una determinación rápida de la cantidad de superestrato y substrato, substrayendo el peso de esta carga del peso del copolímero de injerto. El área total en centímetros cuadrados del hule, puede determinarse aplicando la siguiente fórmula:

$$\text{Área total (cm}^2\text{)} = \frac{\text{Peso de hule (g)}}{\text{Densidad del hule (g/cc)}} \times \frac{\text{Área de la partícula (cm}^2\text{)}}{\text{Volumen de la partícula (cc)}}$$

30

Densidad del hule  
(g/cc)

Volumen de la partí  
cula (cc)



La densidad del hule es una cantidad conocida y el diámetro promedio ponderado del substrato se utiliza para determinar el área y el volumen de las partículas. Utilizando el peso medido de superestrato y el área calculada del substrato, es posible expresar la relación de injerto en términos del peso de injerto por centímetro cuadrado de superficie de hule.

La relación de injerto preferida para el copolímero de injerto variará en cierto modo con la naturaleza del substrato de hule y con el equilibrio de propiedades finalmente deseado. Sin embargo, generalmente los copolímeros de injerto más convenientes tienen una densidad de injerto por centímetro cuadrado de superficie de hule de aproximadamente  $25$  a  $45 \times 10^{-7}$  g para la escala más pequeña de  $0,35$  a  $0,50$  micras, y de aproximadamente  $45$  a  $60 \times 10^{-7}$  g para la escala mayor de  $0,50$  a  $0,70$  micras.

#### La Mezcla Polimérica

Según se apreciará ahora, el contenido de hule de la mezcla polimérica producida por el procedimiento de polimerización por injerto de la presente invención, puede estar en exceso con respecto a la deseada para el producto final, ya que la economía generalmente dicta el uso de mayores niveles de hule en la reacción de polimerización por injerto. Consecuentemente, la mezcla de polimerización por injerto resultante de la reacción de polimerización por injerto, normalmente será mezclada con un polímero vinilidénico de com

401436



5 posición similar para aumentar la cantidad de polímero de matriz y reducir el nivel del hule. Este polímero resinoso utilizado para la dilución del copolímero de injerto puede producirse por un procedimiento de emulsión, de modo que su látex pueda combinarse con el látex de un procedimiento de polimerización de injerto en emulsión, y el látex mixto pueda coagularse. Alternativamente, el copolímero de injerto recuperado puede mezclarse con un polímero resinoso separadamente formado, producido por técnicas de polimerización en emulsión, en suspensión o a granel. Generalmente, las mezclas poliméricas finales contendrán de 2 a 50% en peso del componente de hule. Las mezclas preferidas contienen aproximadamente de 7 a 35% en peso del copolímero de injerto, con base en el hule, y muy deseablemente aproximadamente 13 a 25% en peso del mismo.

15 Son ilustrativos de la eficacia de la presente invención, los siguientes ejemplos específicos, en donde todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que de otra manera se indique.

20 EJEMPLO I

25 A un reactor agitado se cargan 93,0 partes de butadieno, 7,0 partes de acrilonitrilo, 0,4 partes de persulfato de potasio, 0,4 partes de una mezcla de dodecilmercaptanos, 3,5 partes de jabón de reserva de hule, 0,5 partes de cloruro de potasio y una cantidad de agua suficiente para proveer aproximadamente 64% de la carga total. La mezcla acuosa resultante se agita para



4 ABR 1972

5 producir una emulsión prácticamente homogénea; el reactor se purga con nitrógeno y después la emulsión se somete a condiciones de polimerización para convertir más del 95% de los monómeros a polímero. Durante el ciclo de polimerización, la temperatura se mantiene aproximadamente a 55°C; la presión varía desde un valor inicial de aproximadamente 8,4 kg/cm<sup>2</sup> a 0 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, hasta completarse la reacción. Después se expulsan a la atmósfera los monómeros que no reaccionaron. El tamaño de partículas del hule en el látex resultante se encuentra que es substancialmente uniforme en aproximadamente 0,06 micras de diámetro, sobre la base de promedio ponderado.

15 Se prepara una solución acuosa de aproximadamente 2,7 partes por 100 de anhídrido de ácido acético, mezclando los componentes durante menos de un minuto, y esta solución se agrega al látex de hule anteriormente obtenido, en una cantidad suficiente para proveer aproximadamente 0,4 partes por 100 partes del anhídrido, con base en el látex. La solución de anhídrido y látex se agita durante menos de un minuto para efectuar la distribución homogénea y después de lo anterior la mezcla se mantiene quieta durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente. Al látex aglomerado resultante se agregan aproximadamente 3,0 partes por 100 de una solución acuosa al 10,0% de la sal de sodio de un agente emulsificador aniónico de ácido sulfónico, de cadena larga, vendido por Rohm & Haas Co. de Philadelphia, Pennsylvania bajo la marca TRITON X-200, y la mezcla se efectúa agitando muy lentamente de modo que se evite la

401436

24 AB



5 coagulación. El tamaño de partículas promedio ponderado en el látex aglomerado y estabilizado, se observa que es de aproximadamente 0,35 micras, representando aproximadamente un aumento de seis veces en las mismas, y es "monodisperso" tal como aquí se definió anteriormente.

10 La mitad del látex aglomerado se coloca en cada uno de los reactores, y a cada uno se agrega aproximadamente 0,25 partes de persulfato de potasio y aproximadamente 150 partes de agua. Después de purgar los reactores con nitrógeno y calentar a 70°C, el pH del látex se ajusta a 8,5 con hidróxido de potasio, neutralizando así el ácido formado y regenerando jabón libre. Para su adición a una porción del látex, se hace una mezcla  
15 (A) que contiene 0,75 partes de terpinoleno (agente de transferencia de cadena) y 75,0 partes de una formulación monomérica polimerizable de estireno/acrilonitrilo (70:30); una mezcla similar (B), que contiene, sin embargo, dos veces más terpinoleno, se hace para agregarse a la segunda porción del látex.  
20

25 Durante un período de 6 horas, las mezclas respectivas de formulaciones monoméricas son añadidas continuamente a los reactores, junto con una carga adicional de 0,5 partes de persulfato de potasio (como una solución al 0,4%), que también es agregada continuamente. La temperatura en los reactores se mantiene aproximadamente a 70°C hasta que el ciclo de polimerización es de aproximadamente 75% de conversión, y después de lo anterior la temperatura se mantiene aproximadamente  
30 a 75°C. La presión prevaeciente es la ambiente, y todo



el ciclo dura aproximadamente 8 horas. Después de las primeras 3 horas del ciclo, se agrega una carga adicional de aproximadamente 0,5 partes del jabón de reserva de hule a la mezcla de polimerización en cada uno de los reactores, y se agrega una cantidad semejante después de un tiempo adicional de 1 hora.

Al completarse el ciclo de reacción, cada uno de los reactores se ventila, y se agregan antioxidantes y estabilizadores. Los látex a continuación se coagulan, se lavan y se secan para proveer mezclas copoliméricas de injerto. En cada caso, la fase de copolímero de estireno/acrilonitrilo tiene una viscosidad intrínseca en dimetilformamida a 25°C de aproximadamente 0,40, que se toma como una medida exacta del peso molecular (longitud de la cadena) del superestrato de injerto. El producto de polimerización de cada mezcla se diluye a una concentración de 23,0% de hule, con una cantidad apropiada del copolímero de estireno/acrilonitrilo (70:30) que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,6, y las mezclas son moldeadas por inyección para proveer muestras adecuadas para prueba. Las mezclas y las muestras moldeadas se encuentran que tienen las siguientes propiedades.

CUADRO I

Resistencia al Impacto

Mezcla para la muestra	Nivel de injerto (g/cm <sup>2</sup> )	Izod de ratura	Dardo en caída, -18°C	Valor máximo de lustre Hunter	Manchado
A	21,2x10 <sup>-7</sup>	29,8	840	87	38/2 (1)
B	22,2x10 <sup>-7</sup>	36,9	717	81	10/4 (2)

401436



5 (1) El primer valor es la presión de inyección más baja ( $\text{kg}/\text{cm}^2$  manométricos) en una máquina Watson-Stillman a la cual se observa un defecto superficial de "manchado" en la muestra; el segundo valor es la longitud (milímetros) del manchado producido a una presión de inyección de  $56 \text{ kg}/\text{cm}^2$  manométricos.

10 (2) El primer valor representa la longitud (milímetros) del manchado causado en una máquina de moldeo Arburg llenando la cavidad del molde en 0,5 segundos; el segundo valor es el tiempo de llenado mínimo (segundos) en el cual no resultará ningún manchado.

15 Estas mediciones de resistencia al impacto y determinaciones de lustre son indicativas del equilibrio de propiedades muy deseable que puede alcanzarse en las mezclas poliméricas tipo ABS preparadas de conformidad con la presente invención. Además, los valores de manchado son substancialmente los mismos o mejores que aquellos que son exhibidos por las resinas tipo ABS comercialmente disponibles, y los valores del módulo y de la  
20 resistencia a la tensión también son deseables.

#### EJEMPLO II

25 Se repitió prácticamente el procedimiento del ejemplo I. Sin embargo, las partículas de hule iniciales son de aproximadamente 0,05 micras y están aglomeradas a aproximadamente 0,6 micras y el látex aglomerado se estabiliza con 2,0 partes, por cada 100 partes de hule, de oxidibencensulfonato disódico 4-dodecilado.

30 Al látex de hule estabilizado que contiene



100 partes de sólidos de hule se agrega durante un período de 3 horas una mezcla de 60 partes de mezcla monomérica 70/30 de estireno/acrilonitrilo y 0,8 partes de terpinoleno. Se agregan 0,3 partes de iniciador de per

5 sulfato de potasio en incrementos iguales a las 0,1 y 2 horas desde el comienzo del ciclo. La temperatura en el reactor es de 80°C y la mezcla de reacción se mantiene a esa temperatura durante 1,5 horas después de completarse la adición del monómero. A continuación se coagu

10 la el látex y el coágulo se lava y se seca. Después de lo anterior, el coágulo se mezcla con interpolímero de estireno/acrilonitrilo a varios niveles de hule y las mezclas se extruyen y se moldean para proveer muestras de prueba.

15 Después de probar, se determinaron las siguientes propiedades físicas.

	<u>11,5% de Hule</u>	<u>23% de Hule</u>
Impacto Izod kg-cm/cm	11,4	33,7
20 Valor máximo de lustre, Hunter	83	78
Encogimiento, por ciento	11	7
Impacto de dardo que cae -18°C, kg-cm	152 (a temperatura ambiente)	620 (a -18°C)

25

30 De tal manera, puede verse que la presente invención provee una novedosa mezcla polimérica de hule con un interpolímero que consiste por lo menos principalmente de un hidrocarburo aromático monovinilidénico

401436 -4 ABR



5 co y un nitrilo etilénicamente insaturado, y que exhibe un equilibrio de propiedades altamente deseable. La mezcla polimérica tiene un elevado nivel de resistencia al impacto, buenas características superficiales y otras propiedades deseables. El procedimiento es sencillo y relativamente económico y permite el uso de equipo y técnicas ya existentes, para la preparación de tales mezclas poliméricas de injerto.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 3 de noviembre de 1971, con el número 195.444, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 Reivindicaciones

20 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 siguientes:

25 1.- Un método para hacer una mezcla polimérica, caracterizado por: (a) polimerizar una formulación de monómero diénico emulsificado para obtener un látex de polímero similar al hule que tiene un tamaño de par

30 *ME*



tículas promedio de menos de 0,15 micras (promedio ponderado); (b) aglomerar dicho polímero similar al hule de dicho látex para producir un látex de un substrato de hule que tiene un tamaño de partículas promedio ponderado dentro de la escala de aproximadamente 0,35 a 0,70 micras, siendo las partículas de dicho substrato substancialmente monodispersas en su tamaño, con por lo menos 70,0% en peso de las mismas estando dentro de las 0,05 micras de dicho tamaño promedio ponderado; y (c) polimerizar, en presencia de dicho substrato de hule aglomerado como esencialmente el único componente de hule, y un regulador de peso molecular, una formulación monomérica polimerizable que consiste por lo menos principalmente de un hidrocarburo aromático monovinilidénico y un nitrilo etilénicamente insaturado, la relación en peso de dicha formulación monomérica y substrato de hule siendo de aproximadamente 100-250:100, produciendo las condiciones de polimerización y la cantidad de dicho regulador de peso molecular el injerto de una parte de dicha formulación monomérica sobre dicho substrato de hule aglomerado para proveer aproximadamente  $15-45 \times 10^{-7}$  g de superestrato por centímetro cuadrado de superficie de substrato cuando dicho substrato es de un tamaño de partículas de aproximadamente 0,35 a 0,50 micras y aproximadamente  $40-70 \times 10^{-7}$  g de superestrato por centímetro cuadrado de superficie de substrato cuando dicho substrato es de un tamaño de partículas de aproximadamente 0,50 a 0,70 micras, y un peso molecular para dicho superestrato representado por una viscosidad intrínseca de 0,35 a 0,70 en dimetilfor

401436

19



mamida a 25°C, produciéndose así una mezcla polimérica en la cual dicho substrato de hule aglomerado injertado es esencialmente el único componente de hule.

5 2.- Un método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho hidrocarburo aromático monovinilidénico es estireno, dicho nitrilo insaturado es acrilonitrilo y dicha formulación de monómero diénico contiene por lo menos 75% en peso de butadieno y, opcionalmente, acrilonitrilo.

10 3.- Un método de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque dicho polímero similar al hule es aglomerado por la adición de un anhídrido de ácido soluble en agua al mismo, dicho regulador de peso molecular está presente en una cantidad de  
15 aproximadamente 1,0 a 1,5 moles por cada 100 moles de formulación monomérica polimerizable, dicho hidrocarburo aromático monovinilidénico y nitrilo insaturado comprenden por lo menos 75,0% en peso de los interpo-  
20 límeros del superestrato de copolímero de injerto y matriz y dichas partículas aglomeradas tienen un tamaño de 0,4 a 0,6 micras, y porque la cantidad de dicho superestrato es de 25 a 45 x 10<sup>-7</sup> g y de 45 a 60 x 10<sup>-7</sup> g/cm<sup>2</sup> de superficie de substrato, cuando el substrato es de un tamaño de partículas, respectivamente, de apro-  
25 ximadamente 0,4 a 0,5 y de 0,5 a 0,6 micras.

*MCE*

401436



4.- Un método para hacer una mezcla polimérica.

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

5.- Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 ABR. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu  
For Road

*ME*