

Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 F



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE \_\_\_\_\_

SUBCLASE \_\_\_\_\_

Nº 401.741

**401741**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un..a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

RESIDENCIA: Nº 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku

Osaka-shi, Osaka-fu, JAPON.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

DE PLASTICOS MODIFICADOS"

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del.....  
MP.

401741

- 2 -



1972

1           Esta invención se refiere a un procedimiento para la  
producción de plásticos modificados con caucho. Más especial-  
mente, se refiere a un procedimiento para la producción de  
plásticos modificados con caucho cuya transparencia, rendi-  
5           miento de color y resistencia a los impactos son excelentes.

          Antes de ahora, existía la necesidad de que el aspek-  
to de los plásticos modificados con caucho estuviera provis-  
to de propiedades ventajosas como buena transparencia y gran  
resistencia a los impactos. Además, se exige que estos plás-  
10           ticos modificados con caucho estén provistos de caracterís-  
ticas favorables tales como mayor lustre, buena resistencia  
a los disolventes, gran resistencia al deterioro, calidad  
uniforme, etc., y con facilidad de eliminación del calor de  
polimerización a escala industrial. Para conseguir éstos  
15           plásticos modificados con caucho, es necesaria una disper-  
sión uniforme de las partículas de caucho finamente dividi-  
das en los materiales plásticos.

          Con objeto de cumplir este requisito, se ha propuesto  
someter en primer lugar una solución de caucho en un monóme-  
20           ro vinílico a una polimerización en masa y después someter  
el prepolímero resultante a una polimerización en suspen-  
sión para completar la polimerización. Así, se conoce un  
procedimiento en el que una solución de caucho en un monó-  
mero vinílico es sometida a polimerización en masa mientras  
25           se calienta con intensa agitación, durante un tiempo de  
reacción suficiente, sin utilizar ningún iniciador de la po-  
limerización y someter después el prepolímero así obtenido,  
con un tamaño de partícula medio de 0,15 a 0,9 micras (pa-  
tente japonesa 24.156/1970). También se conoce un procedi-  
30           miento en el que se mezclan dispersiones de prepolímero pre-

401741



1 viamente preparadas con un tamaño de partícula medio de  
0,05 a 0,5 micras y de más de 0,5 micras y la mezcla re-  
sultante se somete a polimerización en masa sin agitación  
del material (patente japonesa 24.348/1970).

5 Por otra parte, se sabe que, para aumentar la trans-  
parencia de los plásticos modificados con caucho, es impor-  
tante que los índices de refracción del polímero obtenido  
por polimerización de monómeros vinílicos y el material de  
caucho sean sustancialmente iguales así como disminuir el  
10 tamaño de partícula del material de caucho dispersante con  
objeto de mantener una resistencia al impacto conveniente.

15 La resistencia al impacto de los plásticos modifica-  
dos con caucho está determinada por el grado de injerto al  
material cauchífero e influenciada por la clase y la canti-  
dad del iniciador de polimerización. Es decir, se puede  
considerar que la resistencia al impacto de los plásticos  
modificados con caucho será mejorada en proporción con la  
cantidad utilizada del iniciador de polimerización. Sin em-  
20 bargo, el uso de iniciadores de polimerización en una can-  
tidad mayor da lugar a dificultades de eliminación del ca-  
lor de polimerización a escala industrial y hace necesario  
seleccionar unas condiciones de polimerización apropiadas  
para regular la velocidad de polimerización.

25 En el procedimiento para producir plásticos modifica-  
dos con caucho por la polimerización en masa-suspensión  
antes mencionado, se ha observado una disminución de la re-  
sistencia al impacto si las partículas de caucho están fi-  
namente divididas hasta un tamaño de 1 micra o menos. Por  
lo tanto, es importante seleccionar apropiadamente la clase  
y la cantidad del iniciador de polimerización para reducir  
30



401741

1

el tamaño de las partículas de caucho a 0,3 - 1 micra y conseguir una resistencia al impacto satisfactoria.

5

Como resultado del amplio estudio en búsqueda de un procedimiento para la preparación de plásticos modificados con caucho conteniendo partículas de caucho finamente divididas y con una excelente transparencia y una gran resistencia al impacto, se ha encontrado que este procedimiento puede ser realizado agitando suficientemente el sistema de polimerización en masa pero no tan fuertemente que sean cizalladas las partículas de caucho, efectuando la polimerización en masa en presencia de peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización con objeto de evitar un periodo de inducción producido por cualquier antioxidante que pudiera encontrarse presente en los monómeros vinílicos o en el material cauchífero, incorporando un agente de transferencia de cadena al sistema de polimerización en masa de una forma especial y sometiendo el producto de reacción en la polimerización en masa a polimerización en suspensión, en presencia de un cierto iniciador de la polimerización.

10

15

20

25

30

De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la producción de plásticos modificados con caucho, de transparencia y resistencia al impacto excelentes, cuyo procedimiento consiste en disolver caucho en una mezcla de metacrilato de metilo y estireno, conteniendo o no uno o más de otros monómeros vinílicos copolimerizables con ellos, someter la solución resultante a polimerización en masa en presencia de peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización, hasta que la conversión de los monómeros vinílicos alcanza un valor del orden de 3,5 a 15 % en peso, agregar un agente de transferencia de cadena a la

401741

- 5 -



1 mezcla de reacción resultante, continuar la polimerización  
en masa hasta que la conversión de los monómeros vinílicos  
alcanza un valor de 20 a 40 % en peso y someter el prepolí-  
mero así preparado a polimerización en suspensión en presen-  
5 cia de peróxido de lauroilo como iniciador de la polimeri-  
zación.

En la polimerización en masa, la velocidad de poli-  
merización varía con la composición de los monómeros viní-  
licos, con la temperatura de reacción, con la clase y can-  
10 tidad del iniciador de polimerización y similares.

La adición del agente de transferencia de cadena al  
sistema de reacción cuando la conversión de los monómeros  
vinílicos es alrededor de 3,5 a 15 % en peso, hace posible  
reducir el tamaño de las partículas de caucho a 1 micra o me-  
15 nos agitando uniformemente en el grado habitual. En el caso  
de que la velocidad de polimerización resulte pequeña, las  
impurezas del sistema de reacción, como el antioxidante con-  
tenido en los monómeros vinílicos o en el material de cau-  
cho, con frecuencia pueden ejercer influencia desfavorable  
sobre la polimerización de forma que producen la aparición  
20 de un periodo de inducción de polimerización, evitan el in-  
jerto sobre el material de caucho, hacen difícil la reduc-  
ción de las partículas de caucho, es necesario un tiempo  
mayor para completar la polimerización y similares. En el  
caso de una velocidad de polimerización grande, el calor de  
25 polimerización es generado a gran velocidad y la viscosidad  
del sistema de reacción aumenta al progresar la polimeriza-  
ción de forma que se hace difícil eliminar el calor de po-  
limerización a escala industrial.

30 Como iniciador de la polimerización por radicales



1 en la polimerización en masa, puede emplearse cualquier clase de compuestos azo-bis- o peróxidos orgánicos.

5 El uso de un material con una pureza del 95 % o más es especialmente preferido para llevar a cabo la polimerización con suavidad y reproducibilidad. Teniendo esto en cuenta, se recomienda el uso de peróxido de lauroilo y el peróxido de lauroilo puede ser empleado convenientemente en un intervalo de 0,005 a 0,25 % en peso, preferiblemente de 0,007 a 0,20 % en peso, calculado sobre la cantidad total de los monómeros vinílicos, a una temperatura de polimerización de 65 a 130°C y preferiblemente de 70 a 120°C.

10 La conversión de los monómeros vinílicos en la polimerización en masa es ajustada entre 20 y 40 % en peso. La estabilidad de las partículas de caucho disminuirá cuando la conversión es menor y, por otra parte, la viscosidad del sistema de reacción aumentará haciendo más difícil la agitación cuando la conversión es mayor.

15 Puede ocurrir que se obtengan plásticos modificados con caucho de pequeña resistencia a los impactos, lo que depende de la clase de iniciador de polimerización empleada en la polimerización en suspensión. Por ejemplo, la resistencia a los impactos disminuirá cuando se empleen como iniciadores de la polimerización los compuestos peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-isovaleronitrilo, peróxido de n-butanoilo o similares. Además, algunas veces puede observarse una coloración indeseable en los plásticos modificados con caucho que se obtienen empleando un compuesto de cianuro de vinilo (v.g. acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etc.) como componente del monómero vinílico copolimerizable con metacrilato de

20

25

30

401741

- 7 -



1 metilo y estireno y en presencia de peroxibenzoato de terc-  
butilo, peroxilaurato de terc-butilo, peróxido de benzoilo,  
peróxido de n-butanolo, azo-bis-isobutironitrilo o simila-  
5 res como iniciadores de la polimerización, cuando las can-  
tidades del metacrilato de metilo y del estireno residuales  
se reducen para obtener una resistencia a la tracción ade-  
cuada para los usos prácticos. Por lo tanto, en la polimeri-  
zación en suspensión es importante la selección de un inicia-  
dor adecuado de la polimerización.

10 En el procedimiento de esta invención, se emplea pe-  
róxido de lauroilo como iniciador de la polimerización en  
una polimerización en suspensión, en una cantidad compren-  
dida entre 0,3 y 3,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5  
y 2,0 % en peso, calculado sobre los monómeros vinílicos to-  
15 tales y utilizando una temperatura de polimerización de 60  
a 120°C, preferiblemente de 65 a 100°C, con lo que se pro-  
ducen plásticos modificados con caucho de gran resistencia  
al impacto y excelente rendimiento de color, de naturaleza  
incolora, incluso cuando las partículas de caucho están fi-  
20 namente divididas.

Además, cabe esperar un efecto más intenso para evi-  
tar la coloración de los plásticos modificados con caucho  
habitualmente encontrada en el caso de utilizar un compues-  
to de cianuro de vinilo como componente de los monómeros  
25 vinílicos, cuando se disuelve en agua un inhibidor de poli-  
merización en fase acuosa, como bisulfito sódico, a una con-  
centración de 50 a 2000 ppm y preferiblemente de 100 a  
1000 ppm.

30 El caucho que ha de ser empleado en esta invención  
es un material que presenta un estado cauchífero a la tempe-

401741

- 8 -



1 ratura ambiente y participa en la polimerización con injerto  
por reacción con un radical producido por la acción del ca-  
lor o de un iniciador de radicales, que preferiblemente tie-  
ne un índice de refracción sustancialmente igual al de un  
5 polímero obtenido por polimerización de una mezcla de metacrilato de metilo y estireno, conteniendo o no uno o más monómeros vinílicos diferentes copolimerizables con aquellos. Son ejemplos de cauchos el polibutadieno, el copolímero estadístico de estireno-butadieno (SBR), etc. La cantidad de caucho a utilizar está comprendida habitualmente entre 2 y  
10 20 partes en peso por cada 100 partes en peso de la cantidad total de monómeros vinílicos.

Los monómeros vinílicos que se copolimerizan con el metacrilato de metilo y el estireno pueden ser ilustrados por los siguientes: compuestos de cianuro de vinilo (v.g. acrilonitrilo, metacrilonitrilo), compuestos vinílicos aromáticos (v.g.  $\alpha$ -metilestireno, dimetilestireno, viniltolueno, cloroestireno), ésteres de ácido acrílico (v.g. acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo), ácido acrílico, anhídrido maleico, etc.

20 El metacrilato de metilo es utilizado habitualmente en una proporción de 90 a 45 partes en peso (preferiblemente de 80 a 50 partes en peso), el estireno es utilizado habitualmente en una proporción de 10 a 55 partes en peso (preferiblemente de 20 a 50 partes en peso) y cualquier otro  
25 monómero vinílico puede ser utilizado habitualmente en una proporción de 0 a 30 partes en peso (preferiblemente de 0 a 20 partes en peso), calculado sobre la cantidad total de los componentes monoméricos vinílicos.

30 Como agente de transferencia de cadena, pueden utilizarse

401741



1 zarse diversos compuestos con capacidad de transferir cade-  
nas, entre los cuales son preferibles los mercaptanos. En  
cuanto a los mercaptanos, se emplean eficazmente los que  
5 contienen de 4 a 16 átomos de carbono. La cantidad de mer-  
captanos a utilizar es de 0,05 a 0,6 % en peso, calculado  
sobre la cantidad total de componentes monoméricos viníli-  
cos.

10 En la polimerización en suspensión, el producto de  
la polimerización en masa (es decir, el prepolímero) se sus-  
pende en una solución acuosa que contiene un agente suspen-  
sor. Como agente suspensor puede emplearse alcohol poliviní-  
lico, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilhi-  
droxipropilcelulosa, copolímero de bloque de polioxietile-  
no-polioxipropileno-polioxietileno, etc. La cantidad del  
15 agente suspensor está comprendida habitualmente entre 0,1  
y 10 % en peso y preferiblemente entre 0,2 y 0,8 % en peso,  
calculado sobre la cantidad total de componentes monoméri-  
cos vinílicos.

20 La cantidad de agua en la polimerización en suspen-  
sión puede ser habitualmente de 1 a 6 veces la cantidad de  
prepolímero y favorablemente de 1 a 3 veces. Si se utiliza-  
ra demasiado poca agua, sería difícil eliminar el calor de  
polimerización. Inversamente, si se empleara demasiada agua,  
podría producir una disminución en la eficiencia de produc-  
25 ción de la polimerización.

30 Cuando el prepolímero se transfiere al sistema de  
polimerización en suspensión, puede existir la posibilidad  
de cambiar la composición del prepolímero debido a la diso-  
lución de metacrilato de metilo o acrilonitrilo, utilizán-  
dose este último en algunos casos, en agua. Así, es conve-

401741

- 10 -



2

1 niente disolver previamente estos monómeros en el sistema de  
polimerización en suspensión, con objeto de que la composi-  
ción del prepolímero sea estable.

5 Cuando se utiliza peróxido de lauroilo como inicia-  
dor de la polimerización en una cantidad mayor en la poli-  
merización en suspensión, puede garantizarse para los plás-  
ticos modificados con caucho una resistencia a los impactos  
satisfactoria. Pero en este caso, la velocidad de polimeri-  
zación aumentará de tal forma que será difícil eliminar el  
10 calor de polimerización a escala industrial. Por lo tanto,  
es necesario ajustar las condiciones de reacción adecuada-  
mente con objeto de disminuir la temperatura de polimeriza-  
ción. En el caso de que la velocidad de polimerización sea  
pequeña, es fácil separar el calor de polimerización en es-  
15 cala industrial. Pero la resistencia a los impactos de los  
plásticos modificados con caucho se vuelve peor y puede pre-  
sentarse la posibilidad de que las partículas de caucho fi-  
namente divididas producidas una vez en la polimerización en  
masa se adhieran entre sí para aumentar hasta formar partí-  
20 culas mayores. Por lo tanto, puede ser necesario controlar  
adecuadamente dentro del intervalo antes mencionado la can-  
tidad de peróxido de lauroilo y la temperatura de polimeri-  
zación, de acuerdo con la composición de los monómeros vini-  
licos y otros factores. Sin embargo, la temperatura de po-  
25 limerización no debe ser mantenida necesariamente en un va-  
lor constante para la descomposición eficaz del peróxido de  
lauroilo y puede ser conveniente elevar la temperatura de  
reacción, especialmente después de haberse solidificado las  
perlas producidas en la polimerización en suspensión.

30 Las realizaciones prácticas de la invención se en-

401741

-11 -



1 encuentran en los siguientes ejemplos, en los que las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

5 En un autoclave de 30 litros, se cargan 60 partes de metacrilato de metilo y 40 partes de estireno y en esta mezcla se disuelven 8 partes de copolímero estadístico de estireno-butadieno (contenido en estireno, 25 % en peso; contenido en butadieno, 75 % en peso; viscosidad Mooney, 45 a 100°C; manufacturado por polimerización en solución). Después se añaden 0,15 partes de peróxido de lauroilo a la solución resultante. Después de sustituir la atmósfera por nitrógeno, se lleva a cabo la polimerización en masa a 78°C durante 4 horas, durante cuyo tiempo se añaden 0,25 partes de terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena, cuando la conversión alcanza el 6,6 % en peso de forma que las partículas de caucho son divididas finamente. La conversión final es del 26,2 % en peso cuando termina la polimerización en masa. Durante la polimerización en masa, se agita empleando un agitador a una velocidad de rotación de 400 rpm.

15  
20 El prepolímero obtenido (108 partes) se carga en un autoclave de 100 litros y se suspende en 300 partes de agua que contienen 0,14 partes de alcohol polivinílico y 0,06 partes de metrosa (metilhidroxipropilcelulosa) como agente suspensor y a la mezcla se añaden 1,0 partes de peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización por radicales. La mezcla resultante se somete a polimerización a 70°C durante 3 horas y a 90°C durante 1 hora. Las perlas de polímero producidas se someten a destilación con arrastre de vapor de agua a 150°C, durante 5 horas, con objeto de sepa-

30



1 rar los monómeros que no han reaccionado. El diámetro medio  
de las partículas de polímero resultantes observado en un  
microscopio electrónico es de 0,53 micras. La resistencia a  
los impactos Charpy dentado y la resistencia a la tracción  
5 de la pieza de ensayo preparada por moldeo por inyección del  
polímero son 9,2 kg.cm/cm<sup>2</sup> y 546 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente. La  
citada pieza de ensayo es perfectamente plana y de transpa-  
rencia extraordinaria.

#### EJEMPLO 2

10 En un autoclave de 30 litros se cargan 50 partes de  
metacrilato de metilo, 40 partes de estireno y 10 partes de  
acrilonitrilo y en la mezcla se disuelven 8 partes de copo-  
límico estadístico de estireno-butadieno (contenido en es-  
tireno, 25 % en peso; contenido en butadieno, 75 % en peso;  
15 viscosidad Mooney, 45 a 100°C; manufacturado por polimeri-  
zación en solución). Después se añaden 0,10 partes de peró-  
xido de lauroilo. Después de sustituir la atmósfera por ni-  
trógeno, se lleva a cabo la polimerización en masa a 78°C  
durante 4 horas, durante cuyo tiempo se añaden 0,25 partes  
de terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de  
20 cadena cuando la conversión alcanza el 7,0 % en peso, de  
forma que las partículas de caucho son divididas finamente.  
La conversión final es del 22,5 % en peso cuando se termina  
la polimerización en masa. Durante la polimerización en ma-  
sa, se agita empleando un agitador a una velocidad de rota-  
ción de 400 rpm.

25 El prepolímero obtenido (108 partes) se carga en un  
autoclave de 100 litros y se suspende en 300 partes de agua  
conteniendo 0,14 partes de alcohol polivinílico y 0,06 par-  
tes de metrosa como agentes suspensores y se añaden 0,15 par-  
30

401741

-13 -



1 tes (500 ppm en agua) de bisulfito sódico como inhibidor de  
la polimerización en fase acuosa y 6 partes de acrilonitrilo  
y 1,0 partes de peróxido de lauroilo como iniciadores de la  
5 polimerización por radicales. Después se efectúa la polime-  
rización en masa en la misma forma que en el Ejemplo 1.

El diámetro medio de las partículas de polímero re-  
sultantes es de 0,61 micras. La resistencia a los impactos  
Charpy, dentado, y la resistencia a la tracción de la pieza  
de ensayo preparada por moldeo por inyección del polímero  
10 son de 10,9 kg.cm/cm<sup>2</sup> y 513 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Dicha  
pieza de ensayo es extraordinariamente plana y presenta una  
excelente transparencia.

### EJEMPLO 3

15 De la misma forma que en el Ejemplo 1, pero emplean-  
do 0,01 partes de peróxido de lauroilo, se realiza la po-  
limerización en masa a 110°C durante 7 horas, durante cuyo  
tiempo se añaden 0,2 partes de terc-dodecilmercaptano como  
agente de transferencia de cadena cuando la conversión al-  
canza un 6,8 % en peso, de forma que las partículas de cau-  
cho son reducidas finamente sin ningún período de inducción.  
20 La conversión final es de 27,3 % en peso cuando termina la  
polimerización en masa. Durante la polimerización en masa,  
se agita empleando un agitador a una velocidad de rotación  
de 400 rpm.

25 El prepolímero obtenido se somete a polimerización  
en suspensión en un autoclave de 100 litros, de la misma  
forma que en el Ejemplo 1.

El diámetro medio de las partículas de polímero re-  
sultantes es 0,71 micras. La resistencia a los impactos  
Charpy, dentado, y la resistencia a la tracción de la pie-  
30

401741

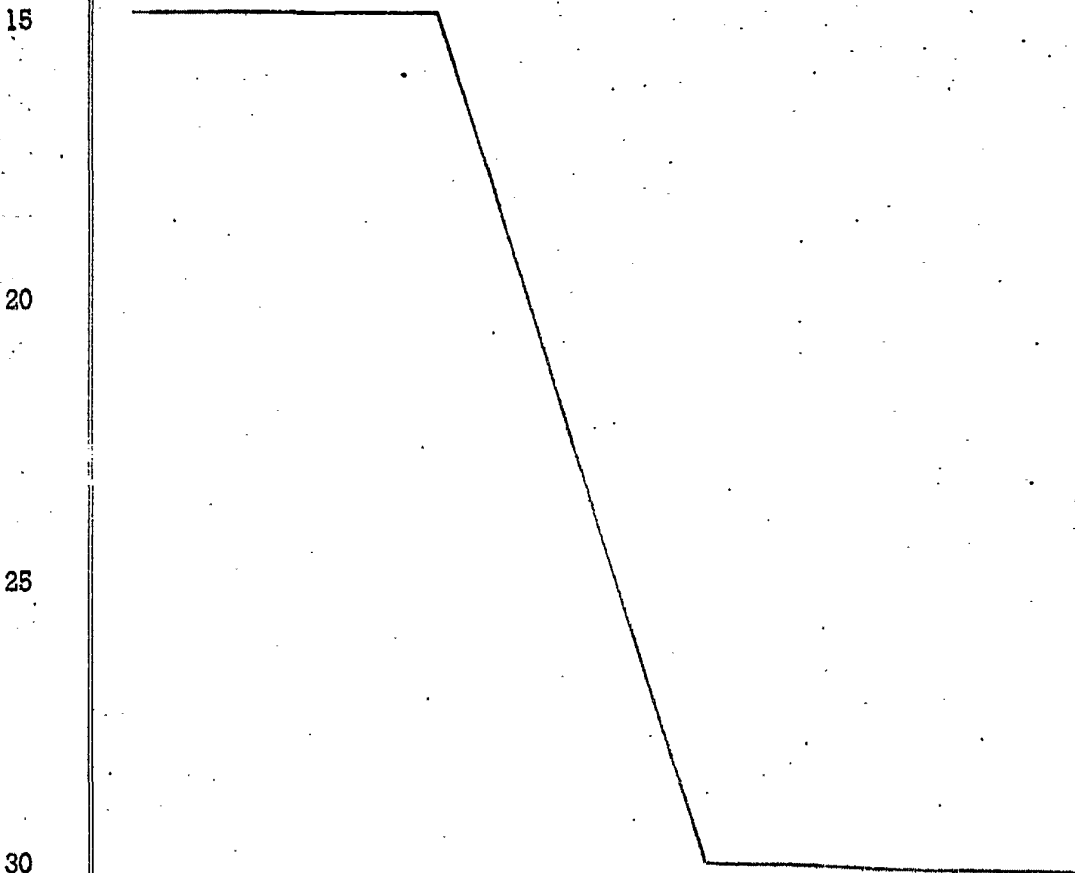


1 za. de ensayo preparada por moldeo por inyección del políme-  
ro son de 10,0 kg.cm/cm<sup>2</sup> y 501 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente. La  
citada pieza de ensayo es perfectamente plana y de transpa-  
rencia extraordinaria.

5 EJEMPLO DE REFERENCIA 1

De la misma forma que en el Ejemplo 1 pero sin uti-  
lizar peróxido de lauroilo, se realiza la polimerización en  
masa a 110°C durante 7 horas. Se observa un periodo de in-  
ducción y la polimerización no puede transcurrir suavemen-  
te.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:



401741



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de plásticos modificados con caucho, de transparencia y resistencia al impacto excelentes, que consiste en disolver caucho en una mezcla de metacrilato de metilo y estireno que contiene o no uno o más de otros monómeros vinílicos copolimerizables con ellos, someter la solución resultante a polimerización en masa en presencia de peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización hasta que la conversión de los monómeros vinílicos alcanza un grado comprendido entre 3,5 y 15 % en peso, añadir un agente de transferencia de cadena a la mezcla de reacción resultante, continuar la polimerización en masa hasta que la conversión de los monómeros vinílicos alcanza un grado comprendido entre 20 y 40 % en peso y someter el prepolímero así preparado a polimerización en suspensión, en presencia de peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la cantidad de peróxido de lauroilo a utilizar en la polimerización en masa está comprendida entre 0,005 y 0,25 % en peso, calculado sobre la cantidad total de los componentes monoméricos vinílicos.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la cantidad de peróxido de lauroilo a utilizar en la polimerización en suspensión está comprendida entre 0,3 y 3,0 % en peso, calculada sobre la cantidad total de los componentes monoméricos vinílicos.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la cantidad de caucho es de 2 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de componentes monoméricos vinílicos.

ME



401741

-17-



1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva, que consta de diecisiete pá-  
ginas mecanografiadas.

5                    Madrid, 13 de Abril de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.D.

A handwritten signature in dark ink, followed by a long, thin diagonal line extending downwards and to the right.

10

15

20

25

Handwritten initials "mge" in dark ink.

30