

U.S. Serial 196.194  
Case No. 69-137A-SPA  
EX-GB-II

408463

4 NOV 1971



Nº 408.463

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-  
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSI-  
CION TERMOPLASTICA"

=====

Inventor: Frederick Hammann Owens

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
196.194 de fecha 5 noviembre 1971.

408463

Int. Cl.: C08L



MEMORIA DESCRIPTIVA

- Esta invención se refiere a la preparación de composiciones poliméricas termoplásticas y rígidas. Estas composiciones como clase de materiales, son bien conocidas y se utilizan por el conjunto ventajoso de sus propiedades. Los materiales termoplásticos rígidos son susceptibles de ruptura durante la fabricación, el procesamiento, el transporte y el uso. Es bien conocido que pueden añadirse materiales elastoméricos a estas composiciones termoplásticas rígidas para proporcionar mejor resistencia al impacto agudo a alta velocidad. Estos elastómeros presentan en general una fase discontinua por todo el termoplástico y aunque mejoran substancialmente la resistencia al impacto, afectan frecuentemente de forma adversa las propiedades ópticas tales como la claridad y el color. Incluso cuando el tamaño de partícula del elastómero se controla y/o se "aparean" el índice de refracción de la fase elastomérica y de la fase termoplástica rígida, puede persistir, en los productos finales, un notorio nivel de turbiedad. Este efecto de turbiedad aumenta con la exposición a la humedad o a temperaturas bajas o altas y por la influencia de los esfuerzos o tensiones (emblanquecido debido a las tensiones). Incluso los materiales que aparecen ópticamente claros pueden desarrollar turbiedad cuando se exponen a la humedad y/o a temperaturas
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

408463



- bajas o altas o cuando se someten a esfuerzos. La turbiedad se observa como una blancura que con el examen resulta darse por todo el cuerpo del material y no simplemente en su superficie. La blancura puede aumentar con la exposición
5. continuada a la humedad, a la alta temperatura o al esfuerzo hasta que el termoplástico se vuelve opaco. Finalmente pueden originarse grietas y el material puede romperse. En el caso de materiales en que no se controlen el tamaño de partícula y/o el índice de refracción, es decir materiales
10. translúcidos u opacos, el color del termoplástico modificado puede cambiar con la exposición a la humedad o a las bajas o altas temperaturas o al ser sometido a esfuerzos (Véase Schmitt, patente norteamericana 3.445.544, concedida el 20 Mayo 1969). - - - - -
15. Las composiciones preparadas según el procedimiento de la presente invención presentan deseables propiedades ópticas tanto si son inicialmente transparentes como opacas. Las composiciones preparadas según el procedimiento de la invención pueden moldearse, extruirse, colarse o configurarse de otro modo para formar composiciones termoplásticas
20. en forma de hojas y otros artículos configurados. - - - - -
25. Según la invención se provee un procedimiento para preparar una composición termoplástica, caracterizado porque comprende mezclar (1) de 10 a 96 por ciento en peso de un homopolímero o copolímero termoplástico que contiene por lo menos 50 por ciento en peso de unidades de uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmecrilatos, estireno, es-

408463 4 NOV.



- tireno substituído, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, comprendiendo el resto, si lo hay, unidades procedentes de uno o más monómeros distintos copolimerizables monoetilénicamente insaturados, y (2) de 90 a 4 por ciento en peso de un
5. polímero multietapa producido secuencialmente que comprende: (A) un polímero no elastomérico y relativamente duro de primera etapa que tiene una temperatura de transición al estado vítreo mayor de 25°C, polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 70 a 100 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilatos, estireno, estireno substituído, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, de 0 a 30 por ciento en peso de otro monómero monoetilénicamente insaturado, de 0 a 10 por ciento en peso de monómero polifuncional copolimerizable de enlazamiento transversal, y de 0 a 10 por ciento en peso de uno o más de monómeros copolimerizables de enlazamiento por injerto; (B) un polímero de etapa intermedia elastomérica polimerizado, en presencia de un producto polimérico que contiene el polímero de primera etapa, a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 50 a 99,9 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: butadieno, butadieno substituído y (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilacrilatos, de 0 a 49,9 por ciento en peso de monómero copolimerizable diferente monoetilénicamente insaturado, de 0 a 5,0 por ciento en peso de monómero polifuncional copolimerizable de enlazamiento transversal y de 0,05 a 5,0 por ciento en peso de monómero copolimerizable de enlazamiento por injerto, teniendo el polímero elastomérico solo una temperatura de transición al estado vítreo de como máxi



408463

4 NOV.

- mo 25°C, y (C) una etapa final polimerizada en presencia de un producto polimérico que contiene los polímeros de primera etapa y de etapa intermedia a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-
- 5. -alquilm<sup>u</sup>metacrilatos, estireno, estireno substituido, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, teniendo el polímero de etapa final solo una temperatura de transición al estado vítreo mayor de 25°C. Preferentemente, se actúa de modo que el polímero secuencial sea una composición de tres etapas que
  - 10. comprenda de 10 a 40 por ciento en peso, preferentemente de 20 a 40 por ciento, de la primera etapa (A), de 20 a 60 por ciento, preferentemente de 30 a 50 por ciento, de la etapa intermedia (B) y de 10 a 70 por ciento, preferentemente de 20 a 50 por ciento, de la etapa final (C), basándose todos
  - 15. los porcentajes en el peso total del polímero de tres etapas. - - - - -

- Las composiciones transparentes preferidas obtenidas según la invención y que contienen etapas elastoméricas polimerizadas a partir de mezclas monoméricas que contienen
- 20. más de 70% de un alquilacrilato son excelentes materiales de vidriado. Pueden tener un módulo de elasticidad de por lo menos 170.000 psi (1 psi equivale, aproximadamente, a 0,07 kg/cm<sup>2</sup>), buena resistencia al impacto, buenas propiedades de transmisión de la luz blanca y resistencia a la turbiedad permanente debida a la humedad, a los esfuerzos o a
  - 25. los cambios de temperatura. - - - - -

El polímero obtenido según la presente invención

408463



puede producirse por cualquier técnica general para preparar polímeros secuenciales de etapa múltiple, por ejemplo por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros de etapa subsiguiente en presencia de un producto polimérico formado anteriormente. En esta memoria, la expresión "polimerizado secuencialmente en emulsión" o "producido secuencialmente en emulsión" se refiere a polímeros (expresión que incluye copolímeros así como homopolímeros) que se preparan en una dispersión o emulsión acuosa y en que se polimerizan cargas sucesivas de monómeros sobre o en presencia de un látex preformado preparado por la polimerización de una o más cargas y/o etapas anteriores de monómeros. En este tipo de polimerización, se considera que la etapa sucesiva se fija y asocia íntimamente a la etapa precedente. Así, los polímeros preparados secuencialmente según la presente invención se realizan preferentemente por un proceso en el cual el contenido total de partículas se mantiene substancialmente constante después de acabada la polimerización de la primera etapa, es decir se evitan nuevas partículas adicionales y distintas después de la formación de las partículas de la primera etapa. - - - - -

Las polimerizaciones pueden realizarse en presencia de un catalizador y puede hallarse presente un regulador de polimerización que sirva como agente de transferencia de cadena. El tamaño final de partícula del polímero producido secuencialmente puede variar preferentemente entre 10 y 300 nm siendo la gama más preferida de 160 a 280 nm. - - - - -

408463



El tipo y el nivel del emulsionante controla el tamaño de partícula de las partículas de látex de etapa intermedia. En su mayor parte, los jabones utilizados normalmente en la polimerización en emulsión pueden utilizarse satisfactoriamente siempre que se tenga cuidado en utilizar la cantidad mínima necesaria para dar el resultado deseado y el polímero se aisle por coagulación. Si el látex debe aislarse por secado por atomización, la selección del emulsionante se hace más crítica dado que permanece con el polímero.

5. -----

10. -----

El nivel de emulsionante es preferentemente inferior a uno por ciento en peso y preferentemente de 0,1 a 0,6%, basado en el peso total de los monómeros polimerizables cargados en todas las etapas. Los agentes emulsionantes útiles incluyen jabones comunes, alquilbencensulfonatos, tales como dodecilbencensulfonato sódico, alquilfenoxipolietilensulfonatos, laurilsulfonato sódico, sales de aminas de cadena larga y sales de ácidos carboxílicos y sulfónicos de cadena larga. Los emulsionantes preferidos son compuestos que contienen grupos hidrocarburo de 8-22 átomos de carbono acoplados a grupos solubilizantes altamente polares tales como grupos carboxilato de metal alcalino o amonio, grupos semiéster sulfato, grupos sulfonato y grupos parcial-éster fosfato.

15. -----

20. -----

El medio de polimerización de cada etapa puede contener una cantidad eficaz de un iniciador de polimerización adecuado que genere radicales libres y que es activado

25. -----

408463



- térmicamente o por una reacción de oxidación-reducción (o redox). Los iniciadores preferidos son los que se activan térmicamente, tales como persulfatos, dado que dejan el residuo menos inorgánico; sin embargo, pueden utilizarse iniciadores redox. Son ejemplos de iniciadores adecuados solubles en aceite e insolubles en agua las combinaciones tales como hidroperóxido de cumeno-metabisulfito sódico, hidroperóxido de diisopropilbenceno-sulfoxilato de formaldehído sódico, peracetato de butiloterciario-hidrosulfito sódico e hidroperóxido de cumeno-sulfoxilato de formaldehído sódico. Pueden utilizarse también iniciadores redox solubles en agua; son combinaciones adecuadas de iniciadores el persulfato sódico-hidrosulfito sódico y el persulfato potásico-sulfoxilato de formaldehído sódico. - - - - -
- 5.
- 10.
15. La polimerización multietapa secuencial en emulsión puede realizarse a temperaturas que van de aproximadamente 0°C a 125°C, prefiriéndose las temperaturas de 30°C a 95°C. El medio de polimerización puede contener, según la práctica conocida, un agente de transferencia de cadena tal como dodecilmercaptano terciario, butilmercaptano secundario o dodecilmercaptano normal, particularmente para limitar, cuando se desea, el peso molecular de las etapas que contienen alquilmacrilato inferior. El iniciador de radicales libres se utilizará en una cantidad eficaz que variará según los monómeros, la temperatura y el método de adición pero, de manera general, la cantidad de iniciador puede variar de aproximadamente 0,001 a 2% en peso en cada etapa de polimerización basándose en el peso de la carga mono-
- 20.
- 25.

408463



mérica pero no debe sobrepasar de aproximadamente 5% en peso basado en el peso total de los monómeros cargados en todas las etapas. - - - - -

5. Además pueden añadirse a las composiciones, después de la polimerización, aditivos conocidos tales como estabilizantes a la luz como metil o fenilsalicilato, inhibidores de oxidación, tales como hidroquinona o uno de los antioxidantes tipo amina para el caucho, cargas y materiales colorantes. - - - - -

10. El producto preferido de la primera etapa del procedimiento es un polímero de una mezcla de 80 a 100 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilato, estireno, estireno substituído, acrilonitrilo, metacrilonitrilo; 0 a 30 por ciento en peso de otro monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado, 0 a 10

15. por ciento en peso de monómero copolimerizable polifuncional de enlazamiento transversal y 0 a 10 por ciento en peso de monómero copolimerizable de enlazamiento por injerto, preferentemente uno o más ésteres de alilo, metalilo o crotilo de un ácido o diácido carboxílico alfa,beta-insaturado. Los ejemplos adecuados de los alquilm<sup>1</sup>etacrilatos incluyen metilm<sup>1</sup>etacrilato que es el preferido, etilm<sup>1</sup>etacrilato, isopropilm<sup>1</sup>etacrilato, sec-butilm<sup>1</sup>etacrilato y terc-butilm<sup>1</sup>etacrilato. Los ejemplos adecuados de estireno substituídos

20. son alfa-metilestireno, monocloroestireno y t-butilestireno. La mezcla monomérica de la primera etapa puede tener más preferentemente de 85 a 99,9 por ciento en peso del monóme-

25. -

408463



ro alquilm<sup>o</sup>metacrilato, estireno, estireno substituído, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, 0,1 a 15 por ciento en peso del otro monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado y 0,05 a 5,0 por ciento en peso del monómero de enlazamiento transversal ó 0,05 a 5,0 por ciento en peso del monómero de enlazamiento por injerto. - - - - -

Los productos poliméricos preferidos de la primera etapa tienen una temperatura de transición al estado vítreo de por lo menos 60°C. Las temperaturas de transición al estado vítreo y su determinación son bien conocidas para los entendidos en la técnica como lo demuestra el Polymer Handbook, Bandrup et al., Interscience Publishers, Div. de J. Wiley and Sons, Inc. (1966), p III-61 a III-63; Monomeric Acrylic Esters, Riddle, Rheinhold Publishing Corporation (1954), pp 58 a 64 y T.G. Fox, "Bull. Am. Physics Soc.", vol. 1, No. 3, p 123 (1956). - - - - -

Una primera etapa particularmente preferida para un material transparente de vidriado se polimeriza a partir de 100 por ciento en peso de metilm<sup>o</sup>metacrilato. Una primera etapa típica para un sistema adecuado se polimeriza a partir de 99,5 a 98 por ciento en peso de alquilm<sup>o</sup>metacrilato y 0,5 a 2,0 por ciento en peso de monómero copolimerizable polifuncional de enlazamiento transversal. Otra primera etapa típica para un sistema del todo acrílico se polimeriza a partir de 70 a 95 por ciento en peso de alquilm<sup>o</sup>metacrilato y 5 a 30 por ciento en peso de monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado. Otra primera etapa típica se poli

408463



meriza a partir de 70 a 95 por ciento en peso de alquilmeta  
 crilato, 5 a 30 por ciento en peso de monómero copolimeriza  
 ble monoetilénicamente insaturado y 0,5 a 2,0 por ciento en  
 peso de monómero copolimerizable polifuncional de enlaza-  
 miento transversal. Una primera etapa típica final se poli-  
 meriza a partir de 98 a 99,8 por ciento en peso de alquilme  
 5. tacrilato y 0,2 a 2,0 por ciento en peso de un éster de ali  
 lo, metalilo o crotilo copolimerizable de un ácido o diáci-  
 do carboxílico alfa,beta-insaturado, preferentemente alilme  
 10. tacrilato o dialilmaleato. - - - - -

La expresión "monómero copolimerizable monoetilé-  
 nicamente insaturado" es bien conocida en la técnica y se  
 refiere a un grupo distinto, reconocido en la técnica, de  
 monómeros como lo demuestran las patentes norteamericanas  
 15. 3.224.996; 3.284.399; 3.284.545; 3.288.886; 3.424.823;  
 3.485.775 y 3.536.788. Estos monómeros pueden ser, por ejem  
 plo, monómeros acrílicos tales como alquilacrilatos y meta-  
 crilatos inferiores, alcoxiacrilatos inferiores, cianoetil-  
 acrilato, acrilamida, alquilacrilatos hidroxí inferiores,  
 20. alquilmetacrilatos hidroxí inferiores, ácido acrílico o áci  
 do metacrílico. - - - - -

La expresión "monómero polifuncional de enlaza-  
 miento transversal" es también conocida y se refiere a un  
 grupo distinto y bien conocido. La expresión incluye monóme  
 25. ros difuncionales de enlazamiento transversal esto es monó-  
 meros que contienen dos grupos reactivos o funcionales así  
 como monómeros de enlazamiento transversal que contienen más

408463



- de dos grupos reactivos o funcionales. Este monómero debe ser uno que tenga la capacidad de enlazar transversalmente de forma uniforme las etapas poliméricas particulares en las que está presente. En el caso de la primera etapa que
5. contiene alquilmacrilato, los monómeros de enlazamiento transversal que tienen esta posibilidad son los que pueden incorporarse uniformemente en la reacción de polimerización e independientemente del grado de acabado de la reacción. En otras palabras, su velocidad de consumo es esencialmente
  10. la misma que la del monómero principal, el alquilmacrilato. Se prefiere utilizar como monómero de enlazamiento transversal para una primera etapa que contenga predominantemente alquilmacrilato, un dimacrilato de alquilenglicol tal como dimacrilato de etilenglicol; dimacrilato
  15. de 1,3-butilenglicol; dimacrilato de 1,4-butilenglicol y dimacrilato de propilenglicol; para una primera etapa que contenga predominantemente estireno o estireno substituído, el monómero de enlazamiento transversal preferido es un polivinilbenceno tal como divinilbenceno o trivinilbenceno;
  20. para una primera etapa que contenga predominantemente acrilonitrilo, se prefiere un diacrilato de alquilenglicol tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3- ó 1,4-butilenglicol; en el caso de mezclas de monómeros, pueden preferirse mezclas de monómeros de enlazamiento transversal.
  25. -----

La primera etapa y/o las etapas subsiguientes del polímero producido secuencialmente puede polimerizarse a partir de mezclas monoméricas que contengan monómero de enla

408463



zamiento por injerto tal como ésteres copolimerizables de alilo, metalilo o crotilo de ácidos o diácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados. Los monómeros preferidos de enlazamiento por injerto son los alilésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico. Se conoce en la técnica otros enlazadores por injerto. - - - - -

5.

Se considera que la característica importante del enlazador por injerto es la relación de los grupos insaturados con la porción éster del monómero. La porción ácida con jugadamente insaturada del éster reacciona mucho más fácilmente que el grupo alilo, metalilo o crotilo en la polimerización de la etapa particular en que se utiliza y se enlaza químicamente a esta etapa. Así, una porción substancial de los grupos alilo, metalilo o crotilo permanece disponible para la reacción durante la siguiente polimerización de etapas para proporcionar enlazamiento por injerto entre las dos etapas. - - - - -

10.

15.

Incluso en ausencia del enlazador por injerto, algún tipo de injerto u otro enlazamiento transversal pueden dar lugar a la fijación entre las etapas. Sin embargo, usualmente esto conduce a una fijación como máximo de aproximadamente 5 a 7% del polímero de la última etapa a la etapa anterior y, en general, es substancialmente menor. Utilizando un enlazador por injerto de la manera descrita, puede obtenerse una fijación de aproximadamente 5% a más de 95% de la etapa subsiguiente. Entre los factores que influenciarán la fijación se hallan la cantidad de enlazador transver

20.

25.

408463



sal, la cantidad de enlazador por injerto (que en cierto grado actúa como enlazador transversal), las cantidades relativas de las etapas y el peso molecular de las etapas. Para los fines de la presente invención, las proporciones relativas del enlazador transversal y del enlazador por injerto deben ajustarse para proporcionar por lo menos una fijación del 20% de la tercera etapa a la etapa elastomérica. En general aproximadamente 0,5% de enlazador por injerto proporcionará esta cantidad mínima de fijación. En la práctica preferida de la invención, el nivel de fijación entre las etapas (B) y (C) debe ser del orden de aproximadamente 75 - 100%. - - - - -

En la etapa intermedia el butadieno, butadieno sustituido o alquilacrilato y otros comonomeros, si los hay, se polimerizan en presencia del producto de la primera etapa. Esta polimerización de la segunda etapa forma una etapa polimérica elastomérica físicamente imbricada en y/o dentro y por lo menos en parte químicamente enlazada con el polímero duro formado por la polimerización de la primera etapa. Durante la segunda etapa, puede añadirse más iniciador, pero substancialmente no deben producirse nuevas partículas adicionales y distintas. - - - - -

Esta segunda etapa es el producto polimérico de una mezcla de 50 a 99,9 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: butadieno, butadieno sustituido, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilacrilatos [preferentemente (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilacrilatos]; 0 a 49,9 por ciento en peso de un monómero copolimerizable

408463



- diferente monoetilénicamente insaturado, 0,1 a 5,0 por ciento en peso de un monómero copolimerizable de enlazamiento por injerto (preferentemente ésteres alilo, metalilo o crotilo de ácidos mono- o dicarboxílicos alfa,beta-insaturados)
5. y 0 a 5,0 por ciento en peso de un monómero copolimerizable de enlazamiento transversal. Esta mezcla monomérica de la segunda etapa puede tener de 70 a 99,5 por ciento en peso del butadieno, butadieno sustituido o, preferentemente, alquilacrilato, 0,5 a 30 por ciento en peso, preferentemente 10 a
10. 25 por ciento en peso, del monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado, 0,05 a 5,0 por ciento en peso del enlazador transversal ó 0,05 a 5,0 por ciento en peso del enlazador por injerto. Preferentemente, la segunda etapa es el producto polimérico de una mezcla de monómeros de 70 a
15. 99,5 por ciento en peso de butilacrilato y/o de butadieno, 10 a 25 por ciento en peso de estireno y 0,5 a 5,0 por ciento en peso de alilmetacrilato y/o dialilmaleato. Los porcentajes en peso se basan en el peso total de la mezcla monomérica de la segunda etapa. El grupo alquilo de los alquil-
20. acrilatos puede ser una cadena recta o ramificada pero preferentemente es una cadena recta. Los alquilacrilatos preferidos son n-butilacrilato, etilacrilato, 2-etilhexilacrilato e isobutilacrilato. Los butadienos sustituidos preferidos son isopreno, cloropreno y 2,3-dimetilbutadieno. Los
25. elastómeros de esta etapa son los que tienen una temperatura de transición al estado vítreo de 25°C o menos. Son preferidos los elastómeros que, sólo, tienen una temperatura de transición al estado vítreo inferior a 10°C y, más prefe

408463

4 NOV



ridos son los elastómeros que tienen una temperatura de transición al estado vítreo inferior a  $-10^{\circ}\text{C}$ . - - - - -

- Los monómeros de enlazamiento transversal copolimerizables son los que tienen la capacidad de enlazar transversalmente y de modo uniforme la etapa elastomérica. El monómero preferido de enlazamiento transversal para las etapas elastoméricas que contienen predominantemente alquilacrilato es un diacrilato de alquilenglicol, tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2- ó 1,3-propilenglicol y diacrilato de 1,3- ó 1,4-butilenglicol. Las etapas elastoméricas de los polímeros de predominantemente butadieno o butadieno y estireno tienen como enlazadores transversales preferidos los polivinilbencenos tales como divinilbenceno y trivinilbenceno. Las combinaciones de alquilacrilato, butadieno y estireno pueden tener como monómeros preferidos de enlazamiento transversal una combinación de los enlazadores transversales indicados anteriormente. Para el sistema todo acrílico el acrilato preferido es n-butilacrilato y el monómero copolimerizable preferido de enlazamiento transversal es diacrilato de 1,3-butilenglicol. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado y los monómeros copolimerizables de enlazamiento por injerto son los descritos como adecuados para la formación de la primera etapa más estireno, estireno substituído y alquilm<sup>et</sup>acrilato en el caso del monómero monoetilénicamente insaturado. En la etapa intermedia, son monómeros específicos adecuados copolimerizables monoetilénicamente in-
- 25.

408463



saturados los alquilacrilatos inferiores hidroxí, los alquil metacrilatos inferiores hidroxí, acrilonitrilo, estireno y estirenos substituídos tales como alfa-metilestireno, siendo preferidos el estireno y el hidroxietilmetacrilato. - -

5. Como se ha señalado anteriormente, la inclusión del monómero de enlazamiento por injerto en la etapa elástica actúa de una forma que no se comprende completamente. Sin embargo, es conocido que la inclusión del monómero de enlazamiento por injerto actúa de una forma diferente respecto a la inclusión del monómero de enlazamiento transversal solo. La inclusión de agentes de enlazamiento transversal, tales como diacrilato de butilenglicol y divinilbenceno enlaza transversalmente de forma eficaz la etapa elástica pero no proporciona un importante enlazamiento por injerto. Para obtener el pleno beneficio de esta invención es necesario proporcionar enlazamiento por injerto entre las etapas intermedia y final. La inclusión de monómeros de enlazamiento por injerto en la etapa elastomérica de esta invención en materiales transparentes y translúcidos puede reducir el nivel de turbiedad tanto inicialmente como después de la exposición al agua, cambios de temperatura y/o esfuerzos; en los materiales opacos, la inclusión del enlazador por injerto puede reducir el cambio de color provocado por el cambio de temperatura y/o por los esfuerzos. Se ha observado que los plenos beneficios de la invención no se obtienen cuando la etapa elastomérica se polimeriza con demasiado poco monómero de enlazamiento por injerto o cuando la etapa intermedia y las etapas finales se preparan por

408463



separado y luego se combinan. - - - - -

Aunque el grado de fijación entre las etapas intermedia y final es función de cierto número de factores, se considera que depende principalmente del grado de insaturación residual del monómero de injerto en la "superficie" de la etapa intermedia cuando comienza la polimerización de la etapa final rígida. Lo importante en el grado de fijación entre las etapas parece que no es el porcentaje de la etapa final que se fija a la etapa intermedia sino más bien la proporción relativa de la etapa final fijada: la cantidad de etapa intermedia es relevante. Se considera aquí que la cantidad de la etapa final fijada es todo el material de la etapa final en el polímero secuencial menos la cantidad de material extraíble de la etapa final. La cantidad de material extraíble de la etapa final rígida puede determinarse extrayendo repetidamente 0,5 g del polímero con incrementos de 20 ml de acetona, por recuperación de los solubles e insolubles en acetona y por determinación de las cantidades. El nivel de fijación es definido como: - - - -

20. 
$$\frac{\text{Cantidad de etapa rígida fijada}}{\text{Cantidad de etapa elastomérica}}$$

El nivel mínimo de fijación compatible con el logro de los beneficios deseados ha resultado ser de aproximadamente 0,20 a 20%. Tales niveles de fijación pueden proveerse por composiciones preparadas según la presente invención. A niveles de fijación inferiores a aproximadamente 20%, disminuyen rápidamente las ventajas de la invención y, por debajo



408463

de aproximadamente 15%, tales ventajas se pierden substancialmente. No se ha hallado que exista ningún límite superior final aunque a niveles muy altos, tales como superiores a aproximadamente 250% y, en particular, superiores a aproximadamente 300%, se afectan perjudicialmente las propiedades de fluencia de las composiciones termoplásticas. Los materiales excesivamente rígidos y viscosos son difíciles de conformar. - - - - -

5.

10.

15.

20.

25.

La etapa final rígida es preferentemente el producto polimérico de una mezcla de 70 a 100 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilatos (preferentemente metilmetacrilato), estireno, estireno substituído, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y combinaciones de los mismos; 0 a 30 por ciento en peso de diferentes monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados y 0 a 10 por ciento en peso de monómero copolimerizable polifuncional de enlazamiento transversal. Los monómeros de estas categorías son los descritos como adecuados para utilizar en las mismas categorías en la formación de la primera etapa. La mezcla monomérica de la etapa final rígida puede tener de 85 a 99,9 por ciento en peso de alquilmetacrilato, estireno, estireno substituído, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, 0,1 a 15 por ciento en peso del monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado diferente ó 0,05 a 5,0 por ciento en peso del enlazador transversal. En general se prefiere que la etapa rígida final tenga una composición similar a la composición del termoplástico rígido excepto por lo que se refiere a la adición de monómero polifun

408463



5. cional de enlazamiento transversal y/o de agentes de transferencia de cadena incluyendo mercaptanos, polimercaptanos y compuestos polihalógeno. Sin embargo, en general, ni la etapa final ni la primera etapa rígida necesitan polimerizarse a partir de los mismos monómeros que el termoplástico rígido ni las etapas particulares rígidas necesitan polimerizarse a partir de los mismos monómeros. - - - - -

10. Para un sistema todo acrílico, los (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil metacrilatos que pueden utilizarse en la etapa final incluyen metilmetacrilato, etilmetacrilato, isopropilmetacrilato y t-butilmetacrilato. Los alquilacrilatos adecuados son los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo. El etilacrilato es el alquilacrilato preferido para esta etapa. La etapa final preferida para el sistema todo acrílico es de 90 a 99,5 por ciento en peso de metilmetacrilato y de 0,5 a 10 por ciento en peso de alquilacrilato y de 0,5 a 10 por ciento en peso de alquilacrilato. La temperatura de transición al estado vítreo de la última etapa debe ser mayor de 25°C y preferentemente de 50°C o superior. Adicionalmente, para aplicaciones de polvos de moldeo es importante que la etapa final dura tenga un peso molecular medio de viscosidad del orden de 50.000 a 1.000.000. Preferentemente, el peso molecular es de 50.000 a 250.000. El peso molecular puede controlarse durante la polimerización de la etapa final mediante el uso de agentes de transferencia de cadena que incluyen mercaptanos, polimercaptanos y compuestos polihalógeno según los procesos conocidos en la técnica. - - -

15.

20.

25.

408463



- Para la preparación de composiciones transparentes es importante controlar los índices de refracción y/o el tamaño de partícula de las etapas. El control del índice de refracción de tales polímeros se logra mediante el equilibrio de las distintas proporciones de los diversos monómeros y el control del tamaño de partícula se logra mediante el equilibrio del tipo y contenido del emulsionante, tipo y contenido del iniciador y temperatura de una manera bien conocida para los entendidos en la técnica. - - - - -
- 5.
10. El polímero secuencial preferido útil en las composiciones preparadas según esta invención es un material de tres etapas compuesto por una primera etapa no elastomérica, una segunda etapa elastomérica y una etapa final relativamente dura. Sin embargo, en tanto por lo menos tres de
15. tales etapas se hallen presentes en la secuencia de etapa dura, etapa elastomérica y etapa dura, la presente invención cubre la preparación de polímeros producidos secuencialmente de cualquier número de etapas mayor de tres. Así, esta invención cubre la preparación de composiciones que
20. tengan varias etapas intermedias de la etapa alternante dura y elastomérica o composiciones que tengan varias etapas iniciales, intermedias o finales polimerizadas a partir de diferentes monómeros o de los mismos monómeros en proporciones diferentes. - - - - -
25. El polímero producido secuencialmente puede utilizarse como aditivo para otros termoplásticos rígidos en general del mismo carácter que la etapa final rígida del polí

408463



- mero para modificar sus propiedades de impacto. Dado que es la etapa elastomérica del polímero secuencialmente producido la que imparte resistencia al impacto, el polímero se añade a un termoplástico rígido en proporciones tales que
5. se provea una proporción adecuada de la etapa elastomérica, según las proporciones reveladas, y las etapas rígidas del polímero pueden considerarse como formando parte del termoplástico rígido total a fines de determinar las proporciones de tales mezclas. - - - - -
10. La cantidad de etapa elastomérica en las mezclas del polímero producido secuencialmente y del termoplástico rígido puede variar en gran manera según el tipo de elastómero, el tipo de polímero termoplástico rígido y las características físicas deseadas en el producto final. En general es deseable incluir por lo menos 1,0 por ciento en peso
15. de etapa elastomérica en una composición de moldeo para proporcionar mejoras significativas y comercialmente importantes en las características físicas y de procesado. Cuando la concentración de elastomérico aumenta más allá del 50
20. por ciento en peso, pueden resultar afectadas adversamente algunas características físicas de la combinación. Las características físicas afectadas adversamente a la alta concentración de elastómero incluyen el módulo, la dureza y la contracción a altas temperaturas de servicio así como el
25. grado de turbiedad en formulaciones transparentes. Preferentemente, el contenido de etapa elastomérica oscila entre 2 y 35 por ciento en peso de la composición de moldeo o termo



408463

- conformable y, más preferentemente, se halla presente en el orden de 15 a 35 por ciento en peso y más preferentemente de 20 a 30 por ciento en peso de la mezcla. Con respecto a las proporciones del polímero secuencial total respecto al
5. termoplástico, las composiciones preparadas según esta invención pueden contener aproximadamente 10 a 96 y preferentemente 40 a 85 por ciento en peso del termoplástico y 90 a 4 y preferentemente 15 a 65 por ciento en peso del polímero secuencial. - - - - -
10. La mezcla del polímero secuencial y del termoplástico rígido puede lograrse por cualquier método conocido. El termoplástico rígido y el polímero pueden prepararse suspendiendo el polímero en la mezcla monomérica utilizada para preparar el termoplástico rígido o en una mezcla de jara
15. be monómero-polímero que conjuntamente producirá el deseado polímero termoplástico rígido. El polímero puede situarse en la mezcla de colado en forma de una emulsión, suspensión o dispersión en agua o un compuesto orgánico. El agua o el compuesto orgánico pueden sacarse antes o después del colado
20. de formación del termoplástico rígido. La mezcla polímero-termoplástico rígido puede molerse para formar una mezcla perfectamente dispersada en una extrusora, un molino de rodillos o un equipo similar para preparar una composición de moldeo. El polímero y el termoplástico rígido pueden mezclarse
25. conjuntamente mientras se hallan ambos en emulsión, suspensión o solución en un sistema acuoso o no acuoso, aislándose las partículas del agua o compuesto orgánico por coagulación, secado por atomización o métodos conocidos de aisla

408463



- miento y tratándose adicionalmente con o sin una etapa intermedia de secado. Otro método conveniente de mezclar el polímero secuencial y el termoplástico rígido es suspendiendo el polímero coagulado y relativamente seco o secado por
5. atomización en la mezcla monomérica no polimerizada del termoplástico rígido con el elastómero intermezclado en él. El colado en masa se granula entonces y se trata en una extrusora, molino o equipo de moldeo de inyección. Alternativamente, la mezcla monomérica que contiene el polímero secuencial suspendido puede colarse para formar una hoja entre
  10. placas de vidrio o de metal por medio de técnicas conocidas. Este método se prefiere para la preparación de material de vidriado. Las composiciones mezcladas obtenidas según esta invención pueden prepararse por simple mezcla de emulsiones
  15. o suspensiones del polímero termoplástico rígido y con la emulsión polimérica secuencial lo que puede lograrse preparando el polímero en emulsión o suspensión. Pueden añadirse más emulsionantes o agentes de suspensión para generar nuevas partículas. El sistema monomérico utilizado para preparar el polímero termoplástico rígido se añade entonces directamente a la suspensión y se polimeriza. Así, el polímero secuencial y el polímero termoplástico rígido se preparan en la misma emulsión o suspensión y pueden lavarse, aislarse y procesarse directamente como una composición de mol
  20. deo de un solo componente. - - - - -
  - 25.

Los materiales termoplásticos rígidos de las composiciones preparadas según esta invención pueden caracterizarse o definirse como polimerizadas a partir de una mezcla

408463



1872

- monomérica de una cantidad principal (es decir superior al 50%), preferentemente 75 a 100% de uno o más de los monómeros (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilatos, estireno, estireno sustituido, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Sin modificación,
5. esta clase de polímeros termoplásticos rígidos está exenta de una satisfactoria resistencia al impacto. Los polímeros termoplásticos rígidos como clase y tal como se utilizan según esta memoria pueden considerarse más limitadamente polímeros de uno o más de los monómeros (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilatos (preferentemente metilmetacrilato), estireno, estireno sustituido, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y cantidades menores, preferentemente de hasta 25 por ciento, de monómero monoetilénicamente insaturado diferente para proporcionar conjuntos bien conocidos de características físicas. --
- 10.
15. Tal como se utiliza en esta memoria el grupo alquilo incluye también cicloalquilo, puenteado y no puenteado, mientras que el grupo arilo incluye también aralquilo y alcarilo. Todos estos grupos pueden ser sustituidos o insustituidos. - - - - -
20. Los estirenos sustituidos incluyen alfa-metilestireno, viniltolueno, haloestireno y t-butilestireno. Son preferidos el estireno y el alfa-metilestireno. - - - - -
- Los acrilonitrilos sustituidos incluyen metacrilonitrilo, alfa-metilenglutaronitrilo, alfa-etilacrilonitrilo y alfa-fenilacrilonitrilo. Son preferidos el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. - - - - -
- 25.

408463



- Estos termoplásticos rígidos tienen temperaturas de distorsión térmica superiores a aproximadamente 20°C y preferentemente superiores a 50°C para los fines más generales. Los monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados diferentes pueden ser por ejemplo: otros alquilmetacrilatos y arilmetacrilatos, alquilacrilatos y arilacrilatos, alquilacrilamidas y arilacrilamidas, alquilmetacrilatos y arilmetacrilatos substituídos y acrilatos tales como ésteres halógeno, alcoxi, alquiltio, cianoalquilo, amino, alquiltiol y otras substituciones, vinilésteres, viniléteres, vinilamidas, vinilcetonas, vinilhaluros, haluros de vinilideno y olefinas. En general, cuanto más blando es el comonomero elegido menos se usa a fin de mantener las deseadas características de rigidez. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Es práctica normal incluir en las composiciones tales como las preparadas según la invención compuestos y materiales que estabilizan los productos e inhiben la degradación por oxidación, por calor y por luz ultravioleta. Tales aditivos pueden utilizarse en las composiciones preparadas según la invención y se incorporan ordinariamente estabilizantes apropiados en el copolímero compuesto y en las mezclas del copolímero compuesto con otros materiales. Pueden incluirse estabilizantes en cualquier estadio desde el proceso de polimerización por medio del cual se forma el polímero secuencial y/o los materiales con que este polímero se mezcla, hasta la etapa final de formar el producto final. Se prefiere que los estabilizantes se incluyan en un momento temprano de la vida de tales polímeros para impedir
- 20.
- 25.



4084634

la iniciación de la degradación antes de que el material pueda ser protegido. Según ello, la práctica preferida es incluir estabilizantes en el proceso de polimerización, si son compatibles con él, o en la emulsión polimérica resultante de la polimerización. - - - - -

5.

Los estabilizantes contra la oxidación y contra el calor útiles en los materiales preparados según la presente invención incluyen los utilizados en general para polímeros de adición. Incluyen, por ejemplo, fenoles impedidos, hidroquinonas, fosfatos y variedades de órganos substituidos de estos grupos y combinaciones de los mismos. - - -

10.

Los estabilizantes contra la luz ultravioleta pueden también ser los utilizados en los polímeros de adición, de manera general. Los ejemplos de los estabilizantes contra la luz ultravioleta incluyen varios resorcinoles substituidos, salicilatos, benzotriazoles, benzofenonas y similares. - - - - -

15.

Ejemplos de otras inclusiones en los materiales preparados según la presente invención incluyen lubricantes, tales como ácido esteárico, alcohol esteárico, eicosanol y otros tipos conocidos; colorantes, incluyendo tintes orgánicos, tales como Anthraquinone Red y similares, pigmentos orgánicos y lacas, tales como Phthalocyanine Blue y similares, y pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, sulfuro de cadmio y similares; cargas y extensores en partículas, tales como negro de carbón, sílice amorfo,

20.

25.

408463



amianto, fibras de vidrio, carbonato magnésico y similares; plastificantes, tales como ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo y aceites hidrocarburo. - - - - -

5. Se describirán ahora en los siguientes Ejemplos realizaciones preferidas de la invención que se dan con el fin de ilustrarla solamente, y en las cuales las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique lo contrario y se utilizan las siguientes abreviaturas: - - - - -

10. acrilonitrilo (AN), alilmetacrilato (ALMA), butilacrilato (BA), butadieno (Bd), diacrilato de butilenglicol (BDA), dialilmaleato (DALM), divinilbenceno (DVB), etilacrilato (EA), metilmetacrilato (MMA), alfa-metilestireno (alfa-MeS) y estireno (S), la barra (/) se utiliza para separar los monómeros designados que son copolimerizados para

15. formar una sola etapa y la doble barra (//) separa los monómeros de etapas diferentes. Una descripción de los métodos ASTM y del ensayo VHIT utilizados en los Ejemplos se da en la patente norteamericana de Owens número de serie 27.996.

20. Por lo que se refiere a las equivalencias de las unidades anglosajonas indicadas se ruega atención al último párrafo de la presente descripción. - - - - -

Ejemplo 1

25. Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero multietapa producido secuencialmente de la composición



408463 4

MMA/DALM//BA/BDA/DALM//MMA/EA = 25/0,06//50/0,1/0,4//24/1  
partes en peso. - - - - -

- Una carga monomérica de 25 partes de metilmetacrilato y 0,05 partes de dialilmaleato se emulsiona en agua
5. utilizando dioctilsulfosuccinato de sodio como emulsionante utilizando carbonato potásico para controlar el pH. La carga monomérica se polimeriza utilizando persulfato potásico a elevadas temperaturas. Una segunda carga monomérica de 50
  10. partes de butilacrilato, 0,1 partes de diacrilato de 1,3-butilenglicol y 0,4 partes de dialilmaleato se añade entonces a la emulsión polimérica preformada y se polimeriza utilizando persulfato potásico a elevadas temperaturas controlando la cantidad de jabón añadida para impedir la formación de un número importante de nuevas partículas. Una tercera
  15. carga monomérica de 24 partes de metilmetacrilato y 1,0 partes de etilacrilato se añade entonces a la anterior emulsión polimérica y se polimeriza utilizando persulfato potásico a elevadas temperaturas al tiempo que se controla la cantidad de jabón añadida para impedir la formación de un
  20. número importante de nuevas partículas. Un agente de transferencia de cadena puede añadirse para controlar el peso molecular de las fases rígidas de poli(metilmetacrilato). El polímero se aísla por coagulación o preferentemente por secado por atomización. - - - - -
  25. Este material termoplástico duro de núcleo se mezcla con grageas de polvo de moldeo de poli(metilmetacrilato) (MMA/EA = 96/4) mezclándolos en una extrusora a una temperag

408463- 30 -



- tura de fusión de 300°C y a una presión de matriz de 850 psi para dar un termoplástico translúcido y rígido que contiene 25,1% de elastómero. A partir de la mezcla se moldean entonces por inyección piezas de ensayo. Las propiedades
5. son: módulo de flexión de 190.000 psi; resistencia Izod al impacto con entalla de 0,84 pies - libras/pulgada de entalla a 23°C, 0,66 pies - libras/pulgada de entalla a 0°C y 0,59 pies - libras/pulgada de entalla a -18°C medido todo en barras de 1/4 pulgadas; transmisión total de la luz blanca de 37% y turbiedad del 62% a 23°C ambas de las cuales cambian menos del 5% a 0°C y a 70°C o cuando reciben un choque de 80 pulgadas-libras. Las grageas se extruyen para formar una hoja y dan una hoja clara y translúcida que tiene propiedades similares a las indicadas anteriormente. - - -
- 10.

15.

#### Ejemplos 2-7

- Se prepara una serie de interpolímeros multietapa, producidos secuencialmente para ilustrar los termoplásticos rígidos resistentes a la turbiedad y a los impactos elevados, preparados según la presente invención. Las composiciones se hacen variar para ilustrar el efecto de la cantidad de etapa final rígida en mezclas de interpolímero con polímero termoplástico rígido. Se preparan seis composiciones diferentes y se ensayan según el proceso del Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla I. En la Tabla I se hallan incluidos los datos de ensayo de una mezcla de un interpolímero de dos etapas que está exento de un núcleo duro
- 20.
- 25.

408463



(primera etapa) de polímero termoplástico rígido preparado según el proceso de Owens. De los datos de la Tabla I resulta evidente que los interpolímeros de núcleo duro que tienen más del 10% de etapa dura final son superiores a los materiales preparados sin núcleo duro y son superiores a los materiales multietapa preparados secuencialmente que tienen 10% o menos de etapa dura final. - - - - -

Ejemplo 8

Una emulsión que contiene polímero de la composición MMA/ALMA//BA/S/BDA/ALMA//MMA/EA = 30/0,1//33/7/0,1/0,7//28,5/1,5 se prepara por medio del proceso del Ejemplo 1. La emulsión se coagula vertiendo una parte de emulsión en 10 partes de una solución acuosa agitada rápidamente que contiene 2 partes de cloruro cálcico por 100 partes de agua. El coagulado se lava con agua y se seca. El polímero multietapa secado y polimerizado secuencialmente (62,5 partes) se mezcla entonces en una extrusora con 37,5 partes del termoplástico rígido del Ejemplo 1 y el extruido se corta en grageas; de las grageas se moldean piezas de ensayo por inyección. Las propiedades físicas de la mezcla son: - - -

Módulo de Flexión	210.000 psi
Resistencia Izod al Impacto } Barra de 1/4 pulgada, 23°C }	0,85 pies - libras/pulgada de entalla

El material no presenta emblanquecido permanente cuando recibe el choque de un proyectil que tiene una fuerza de 80 pulgadas-libras. - - - - -

408463

- 32 -  
4 NOV. 1972



TABLA I

Ensayo Número	Material Termoplástico de Núcleo Duro		% Peso	Termoplástico Rígido		
	Composición	MMA/ALMA//BA/S/ALMA//MMA/EA =		Composición	MV	
1	MMA/ALMA//BA/S/ALMA//MMA/EA =	30/0,06//40,5/9,5/1,0//19,2/0,8	50	96/4	Emulsión	110
2		37,5/0,075//38,5/9/0,95//14,4/0,6	52,6	96/4	Masa	120
3		40/0,08//40,5/9,5/1,0//9,6/0,4	50	96/4	Masa	120
4		42,5/0,085//42,5/10/1,05//4,8/0,2	50	96/4	Masa	120
5	MMA/ALMA//BA/S/ALMA =	45/0,09//44,55/10,45/1,1	50	96/4	Masa	120
6	MMA/ALMA//BA/S/BDA/ALMA//MMA/EA =	30/0,06//32,4/7,6/0,2/0,4//28,8/1,2	62,5	96/4	Masa	120
7	BA/S/HPMA//BDA/ALMA//MMA/MA	56,4/12,6/1,0/0,35/0,14//28,5/1,5	42,9	96/4	Masa	155

408463

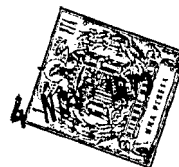


TABLA I (cont.)

Ensayo Número	% Peso Elastómero	Módulo Flexión X 10 <sup>-3</sup> psi	Izod* Izod*	Ensayo a impacto muy elevado, Pulgadas - Libras		% Turbiedad		
				Blanqueo por esfuerzos	Agrietado	0°C	23°C	70°C
1	25,2	179	1,14	60	100	6,3	6,0	6,5
2	25,2	-	0,80	80	120	5,2	5,0	5,7
3	25,2	-	0,33	40	80			
4	26,5	-	0,25	30	60			
5	27,7	-	0,15	-	-			
6	25,2	210	0,80	60	120			
7	30	210	0,70	10	60	12,3	3,9	11,2

\* 1/4 pulgada, Entallada, Resistencia Izod al Impacto, pies - libras/pulgadas de entalla

408463



Ejemplo 9

Un polímero multietapa, producido secuencialmente, de la siguiente composición MMA/DALM//BA/S/DALM//MMA/EA = 20/0,05//41/9/1,0//28,8/1,2 se prepara en emulsión que se mezcla con una cantidad igual de una emulsión que contiene un copolímero MMA/EA = 96/4 de peso molecular 150.000. La mezcla de emulsión se seca por atomización para dar un polvo que se funde en un molino de rodillos. El material del molino de rodillos se moldea por compresión para formar una placa. Las propiedades físicas son: - - - - -

Módulo de Flexión	200.000 psi
Resistencia Izod al Impacto } barra de 1/4 pulgada, 23°C	0,75 pies - libras/pulgada de entalla

El material transmite 88% de la luz blanca total, tiene 6% de turbiedad a 23°C, 6,3% de turbiedad a 0°C, 6,5% de turbiedad a 70°C y 7,2% de turbiedad al ser expuesto al 100% de humedad relativa a 50°C durante 72 horas. El material no presenta blanqueo producido por los esfuerzos permanentes a una fuerza aplicada de 60 pulgadas-libras. - - - - -

20. Ejemplo 10

Un polímero termoplástico multietapa, preparado secuencialmente, de la composición MMA/1,3-dimetacrilato de butilenglicol/DALM//2-etilhexilacrilato/S/ALMA//MMA/EA = 37,5/0,4/0,1//38,5/9/1,4//14,4/0,6 se prepara por medio del proceso del Ejemplo 1; el látex interpolimérico se añade di

408463



rectamente al termoplástico rígido fundido del Ejemplo 1 para proporcionar una mezcla que contiene 25% de etapa elástica en una extrusora desvolatizadora de tornillo hipoalimentado mantenida a elevada presión. Se elimina agua de la fase líquida de la mezcla. Se evacúa una cantidad menor de agua residual y de monómeros no polimerizados bajo presión reducida a partir del cilindro de la extrusora. La mezcla se extruye a través de una matriz y se corta para proporcionar un polvo granular de moldeo, una parte del cual recibe entonces la forma de placas que tienen las propiedades: - -

	Módulo de Flexión	185.000 psi
	Resistencia Izod al Impacto } Barra de 1/4 pulgada, 23°C	0,77 pies - libras/pulgada de entalla
	DTUFL (264 psi)	80°C
15.	TWLT	87,5%
	Turbiedad	5,0% a 23°C
		5,2% a 0°C
		5,7% a 70°C
20.	Blanqueo por esfuerzos	despreciable a la fuerza aplicada de 80 pulgadas-libras

La mezcla en la extrusora se extruye a través de una matriz de formación de hoja o plancha y la hoja se hace pasar a través de rodillos de pulido para dar una hoja de un espesor de 1/8 pulgada que tiene las propiedades: - - - - -

	Módulo de Flexión	190.000 psi
	Resistencia Izod al Impacto } Barra de 1/8 pulgada, 23°C	1,1 pies - libras/pulgada de entalla

408463

4 NOV



TWLT	89,5%
Turbiedad, 23°C	3,7%
DTUFL (264 psi)	8,2°C

5. La hoja, montada en un marco de ventana, ni se rompe ni presenta blanqueo permanente a los esfuerzos al ser golpeada con piedras lanzadas. - - - - -

Ejemplo 11

10. Un polímero multietapa, producido secuencialmente y de la composición S/ALMA//Bd/S/ALMA//S = 25/0,1//35/15/0,5//25 se produce por medio del proceso del Ejemplo 1. El polímero termoplástico que contiene elastómero se aísla por secado de atomización y se mezcla con gránulos de poliestireno en un molino de rodillos para dar una concentración del 20 por ciento en peso de fase elastomérica y la mezcla se moldea por compresión para dar una placa con las propiedades: - - - - -

15.	Módulo de Flexión	250.000 psi
20.	Resistencia Izod al Impacto } Barra de 1/4 pulgada, 23°C	0,8 pies - libras/pulgada de entalla
	Temperatura Vicat de Reblandecimiento,	°F 200

El material es claro con una turbiedad del 10% a 23°C que no cambia apreciablemente a 0°C ni a 70°C. El material no se blanquea con los esfuerzos a una fuerza aplicada de 70 pulgadas-libras. - - - - -

408463



Ejemplo 12

- Se produce un polímero termoplástico multietapa, preparado secuencialmente, de la composición MMA/ALMA//isobutilacrilato/ALMA//MMA/S = 30/0,06//40/0,8//26/4 como un
5. polvo por medio del proceso del Ejemplo 2. El polvo (50 partes) se mezcla con 50 partes de un copolímero de MMA/S = 65/35 de peso molecular 125.000 en un molino de rodillos y la mezcla se moldea por compresión para dar una placa trans
10. lúcida con un módulo de 200.000, una Resistencia Izod al Im pacto con entalla de 1,0 pies - libras/pulgada de entalla (barra de 1/8 pulgada) y una temperatura Vicat de reblandecimiento de 190°F. El material no presenta aumento permanen
15. te de turbiedad cuando recibe el choque de una fuerza de 80 libras-pulgadas y una muestra pigmentada no presenta cambio permanente de color cuando recibe el choque con una fuerza de 60 pulgadas-libras. - - - - -

Ejemplo 13

- Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero multietapa preparado secuencialmente de la composición MMA/
20. ALMA//Bd/ALMA//MMA/ALMA//S/AN = 30/0,06//40/0,2//10/0,1//14/
6. Una carga monomérica de 30 partes de metilmetacrilato y 0,06 partes de alilmetacrilato se emulsiona en agua utilizando dodecilmencensulfonato sódico como emulsionante. La carga monomérica se polimeriza a elevada temperatura utili-
25. zando persulfato sódico como iniciador. Se polimeriza una segunda etapa en presencia de la primera etapa por adición



408463

4

- de 0,12 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico y 4 partes de emulsionante a lo que sigue la adición gradual de 40 partes de butadieno y de una mezcla de 0,8 partes de alilmetacrilato y 0,24 partes de hidroperóxido de cumeno.
5. Se polimeriza una tercera etapa en presencia de las primeras dos etapas por la adición de persulfato sódico, 10 partes de metilmetacrilato y 0,1 partes de alilmetacrilato y controlando la cantidad de dodecilbencensulfonato sódico añadida para impedir la formación de un número importante
  10. de nuevas partículas. Se polimeriza entonces una cuarta etapa sobre las tres etapas precedentes polimerizando con persulfato sódico a elevada temperatura una mezcla de 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo al tiempo que se controla la cantidad de dodecilbencensulfonato sódico
  15. añadida para impedir la formación de un número importante de nuevas partículas. El polímero se aísla como polvo por vertido de 100 partes de la emulsión en 500 partes de agua que contiene 10 partes de cloruro cálcico, con agitación de la mezcla y con lavado y secado del coagulado. El polvo (40
  20. partes) del polímero que contiene elastómero se mezcla con 60 partes de un copolímero S/AN = 70/30 en un molino de rodillos. La mezcla se moldea por compresión para dar una placa opaca que tiene una Resistencia Izod al Impacto (Entallada) (barra 1/8 pulgada), de 3,5 pies - libras/pulgada de entalla
  25. y una temperatura Vicat de 200°F. Una muestra pigmentada no presenta cambio permanente de color cuando se somete a una fuerza de 80 pulgadas-libras. - - - - -

408463



Ejemplo 14

Se prepara y aísla un polvo polimérico multietapa producido secuencialmente de la composición MMA/ALMA//BA/ALMA//S/AN = 30/0,1//40/1,0//28/12 por medio del proceso del Ejemplo 2. El polvo interpolimérico se mezcla con un copolímero S/AN = 68/32 en un molino de rodillos y la mezcla se moldea para formar una placa opaca con las siguientes propiedades: - - - - -

- 10. Resistencia Izod al Impacto } 1,1 pies - libras/pulgada  
con Entalla, barra 1/8 pul- } de entalla  
gada
- Temperatura Vicat de Reblan  
decimiento 200°F
- Módulo Young de tracción 350.000 psi

- 15. Una muestra pigmentada no presenta cambio permanente de color al recibir el impacto con una fuerza de 60 pulgadas-libras. - - - - -

Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra la producción de un interpolimero termoplástico de cinco etapas, preparado secuencialmente, de la composición S/AN/ALMA//BA/ALMA//S/ALMA//BA/ALMA//S/AN = 14/6/0,04//25/0,5//10/0,3//25/0,75//14/6 partes en peso. - - - - -

- 25. Una carga monomérica de 14 partes de estireno, 14 partes de acrilonitrilo y 0,04 partes de alilmetacrilato se

408463



- emulsiona en agua utilizando dioctilsulfosuccinato sódico como emulsionante y utilizando persulfato sódico para controlar el pH. La carga monomérica se polimeriza utilizando persulfato sódico a temperaturas elevadas. Una segunda carga monomérica de 25 partes de butilacrilato y 0,5 partes de alilmetacrilato se añade entonces a la emulsión polimérica preformada y se polimeriza utilizando persulfato sódico a elevadas temperaturas controlando la cantidad de emulsionante añadido para impedir la formación de un número importante de nuevas partículas. Este proceso de polimerización se repite entonces con una tercera carga monomérica de 10 partes de estireno y 0,3 partes de alilmetacrilato, una cuarta carga monomérica de 25 partes de butilacrilato y 0,75 partes de alilmetacrilato y finalmente una quinta carga monomérica compuesta por 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo. A 50 partes de la emulsión que contiene 40% del polímero de cinco etapas preparado secuencialmente se le añaden 1200 partes de una emulsión que contiene 40% de un copolímero de S/AN = 70/30; la mezcla de emulsión se coagula vertiendo 1 volumen de la mezcla en 5 volúmenes de solución acuosa de cloruro cálcico al 2% agitada rápidamente. El termoplástico aislado que contiene aproximadamente 14,7% de elastómero se lava con agua, se seca al vacío y se extruye en una hoja de un espesor de 1/8 pulgada a través de una matriz. Las propiedades físicas son: - - - - -

Módulo de Flexión 250.000 psi

Resistencia Izod al Impacto	} 4 pies - libras/pulgada de entalla
Barra 1/8 pulgada con Entalla	

408463



DTUFL, 264 psi	180°F
TWLT	85%
Turbiedad	12%

5. El nivel de turbiedad no varía esencialmente a temperaturas inferiores o superiores y no sufre cambio permanente cuando la pieza de ensayo se somete a una fuerza de 7 pies-libras.

Ejemplo 16

10. Un polvo (30 partes) de interpolímero de tres etapas, producido secuencialmente, de la composición MMA/S/AN/ALMA//Bd/S/DALM//MMA/S/AN = 12,25/12,25/10,5/0,1//33/12/0,5//7/7/6, preparado y aislado por el proceso del Ejemplo 2 se mezcla con 70 partes de un terpolímero MMA/S/AN = 35/35/30 en un molino de rodillos y la mezcla que contiene aproximadamente 13,5% de elastómero se moldea por compresión en una placa clara con las siguientes propiedades: - -

	Módulo de Flexión	270.000 psi
	Resistencia Izod al Impacto } barra 1/8 pulgadas, 23°C	4,5 pies - libras/pulgada de entalla
	DTUFL	80°C
20.	TWLT	86%
	Turbiedad	11%

La turbiedad no varía a 0°C ni a 70°C. No hay aumento permanente de turbiedad al someter la pieza de ensayo a una fuerza de 80 pulgadas-libras. - - - - -



4084634



- cuencialmente, de la composición MMA/S/ALMA//BA/ALMA//MMA/  
 S/ALMA//BA/ALMA//AN/S = 10/10/0,05//25/0,75//5/5/0,2//25/  
 0,75//14/6 se prepara en emulsión por medio del proceso del  
 Ejemplo 9. A 250 partes de la emulsión que contiene 40% del
5. interpolímero de cinco etapas producido secuencialmente se  
 le añaden 750 partes de una emulsión que contiene 40 partes  
 de un copolímero AN/S = 70/30 y la mezcla de emulsión se se  
 ca por atomización para dar un polvo que se muele en un mo-  
 lino de rodillos y luego se moldea por compresión para for-  
 mar una placa clara con las siguientes propiedades: - - - -
- 10.

Resistencia Izod al Impacto barra 1/8 pulgada, 23°C	} 1,1 pies - libras/pulgada de entalla
--	---

Temperatura Vicat de Reblan decimiento	85°C
---	------

15. TWLT 85%
- Turbiedad 15%

No hubo aumento permanente de turbiedad cuando la pieza de  
 ensayo se sometió a una fuerza de 70 pulgadas-libras. - - -

Ejemplo 19

20. Cincuenta partes de material termoplástico de nú-  
 cleo duro secado por atomización del Ejemplo 10 y 50 partes  
 de metilmetacrilato que contienen 0,35 partes de peroxipiva  
 lato de t-butilo y 0,4 partes de azo-bis-isobutironitrilo  
 se mezclan en un molino de caucho no calentado, de dos rodi  
 25. llos, durante cinco minutos. La hoja se polimeriza entonces  
 entre planchas metálicas bajo presión a una temperatura fi-

408463

4 NOV



nal de 130°C. La hoja tiene una resistencia Izod al impacto con entalla (1/4 pulgada) de 0,8 pies-libras/pulgada de entalla, un módulo de flexión de 200.000 psi y no presenta blanqueado por esfuerzos cuando recibe el choque de una piedra lanzada. La turbiedad es de 6% a 24°C y no varía esencialmente a 50°C ni con la inmersión en agua a 50°C durante 12 días. - - - - -

Ejemplo 20

Un interpolímero termoplástico de tres etapas, producido secuencialmente, de la composición MMA/ALMA//BA/S/ALMA//MMA/EA = 30/0,06//32,4/7,6/0,8//28,8/1,2 se prepara en emulsión por medio de la técnica utilizada en el Ejemplo 1. Una parte del látex se mezcla con una emulsión copolimérica de MMA/EA/t-DDM = 96/4/0,5 para dar una mezcla que contiene 25% de una etapa elastomérica y la mezcla de emulsión se seca por atomización. El polvo secado por atomización se muele en un molino de caucho de dos rodillos a 425°F durante 5 minutos y se moldea a compresión y se ensaya una plancha. Los resultados se ilustran en la tabla siguiente como Ejemplo A. - - - - -

Una porción de la emulsión interpolimérica se seca por atomización; 45 partes del polvo interpolimérico se suspenden en una mezcla de 55 partes de monómero de metilmetacrilato, 0,75 partes de t-butilperoxipivalato y 0,02 partes de azo-bis-isobutironitrilo por molido en un molino de caucho no calentado de dos rodillos. La mezcla se polimeri-



408463

za entonces a elevadas temperaturas entre placas de acero cromadas para dar una hoja que contiene 18% de etapa elastomérica que se ensaya. Los resultados se ilustran en la tabla siguiente como Ejemplo B. - - - - -

5. Los siguientes procesos ilustran la preparación de composiciones que no se hallan dentro del alcance de la presente invención. Se prepara un interpolímero de dos etapas de la composición MMA/ALMA//BA/S/ALMA = 45/0,09//44,55/10,45/1,1 en emulsión por medio de la técnica del Ejemplo 1

10. omitiendo la tercera etapa. La emulsión se seca por atomización y se suspenden 45 partes del interpolímero secado por atomización en una mezcla de 55 partes de monómero de metilmetacrilato, 0,175 partes de t-butilperoxiisobutirato y 0,02 partes de azo-bis-isobutironitrilo por molido en un mo

15. lino de rodillos no calentado. La mezcla se polimeriza entonces a elevadas temperaturas entre placas cromadas de acero para dar una hoja que contiene 25% de etapa elastomérica, que se ensaya. Los resultados se ilustran en la tabla siguiente como Ejemplo C. - - - - -

20. Cincuenta partes del interpolímero de dos etapas se mezclan con grageas de polvo de moldeo de MMA/EA = 96/4 en un molino de caucho de dos rodillos y la mezcla se moldea por compresión para formar una hoja que se ensaya. Los resultados se ilustran como Ejemplo D. - - - - -





408463

	<u>Porcentaje de Etapa Elastomérica</u>	<u>Resistencia Izod al Impacto con Entalla</u>	<u>Blanqueo Permanente por Esfuerzos a pulgadas - libras</u>
A	25	1,06	80
5. B	18	0,85	60
C	25	0,97	15
D	27,5	0,15	10

Estos datos demuestran que mientras la composición C tiene una razonable resistencia Izod al impacto, se blanquea con esfuerzos pequeños. Una mezcla de un interpolímero de dos etapas que está exenta de una etapa final rígida con un termoplástico rígido (composición D) tiene mala resistencia Izod al impacto y se blanquea con esfuerzos pequeños. A los efectos oportunos se señala que 1 psi  $\approx$  0,07 kg/cm<sup>2</sup>; 1 pulgada  $\approx$  25,4 mm; 1 pie  $\approx$  305 mm; 1 libra  $\approx$  0,453 kg; °F = °C.9/5 + 32. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

20. REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una composición termoplástica, caracterizado porque comprende mezclar (1) de 10 a 96 por ciento en peso de un homopolímero o copolímero termoplástico que contiene por lo menos 50 por ciento en

*Bz*



408463

- peso de unidades de uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilatos, estireno, estireno sustituido, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, comprendiendo el resto, si lo hay, unidades procedentes de uno o más monómeros distintos copolimerizables monoetilénicamente insaturados, y (2) de 90 a 4 por ciento en peso de un polímero multietapa producido se cuencialmente que comprende: (A) un polímero no elastomérico y relativamente duro de primera etapa que tiene una temperatura de transición al estado vítreo mayor de 25°C, poli merizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 70 a 100 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetacrilatos, estireno, estireno sustituido, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, de 0 a 30 por cient o en peso de otro monómero monoetilénicamente insaturado, de 0 a 10 por ciento en peso de monómero de enlazamiento transversal polifuncional copolimerizable, y de 0 a 10 por ciento en peso de uno o más de los monómeros copolimerizables de enlazamiento por injerto; (B) un polímero de etapa intermedia elastomérica polimerizado en presencia de un pro ducto polimérico que contiene el polímero de primera etapa, a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 50 a 99,9 por ciento en peso de uno o más de los monómeros: butadieno, butadieno sustituido y (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilacrilatos, de 0 a 49,9 por ciento en peso de monómero copolimerizable diferente monoetilénicamente insaturado, de 0 a 5,0 por cient o en peso de monómero de enlazamiento transversal polifuncional copolimerizable y de 0,05 a 5,0 por ciento en peso de monómero copolimerizable de enlazamiento por injerto, te
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

*Rg*



408463

4 NOV.

- niendo el polímero elastomérico solo una temperatura de transición al estado vítreo de como máximo 25°C, y (C) una etapa final polimerizada en presencia de un producto polimérico que contiene los polímeros de primera etapa y de etapa intermedia a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más de los monómeros: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilmetaacrilatos, estireno, estireno sustituido, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, teniendo el polímero de etapa final solo una temperatura de transición al estado vítreo mayor de 25°C. - - - - -
- 5.
10.                   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero secuencial es un polímero de tres etapas que comprende de 10 a 40 por ciento en peso de la etapa polimérica (A), de 20 a 60 por ciento en peso de la etapa polimérica (B) y de 10 a 70 por ciento en peso de la etapa polimérica (C), basándose todos los porcentajes en el peso total del polímero de injerto. - - - - -
- 15.
20.                   3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero secuencial comprende de 20 a 40 por ciento en peso de la etapa polimérica (A), de 30 a 50 por ciento en peso de la etapa polimérica (B) y de 15 a 50 por ciento en peso de la etapa polimérica (C). - - - - -
25.                   4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de primera etapa se forma a partir de una mezcla de monómeros que contiene de 80 a 100 por ciento en peso de alquilmetaacrilato, estireno, estireno sustituido, acrilonitrilo y/o

Rg

408463



metacrilonitrilo. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de primera etapa comprende o está compuesto por unidades de metilmetacrilato. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero de primera etapa es polimerizado a partir de una mezcla de monómeros de 99,5 a 98 por ciento en peso de alquilm~~et~~acrilato y de 0,5 a 2,0 por ciento en peso de un monómero de enlazamiento transversal polifuncional copolimerizable. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero de primera etapa es polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 98 a 99,8 por ciento en peso de alquilm~~et~~acrilato y de 0,2 a 2,0 por ciento en peso de alil, metil~~il~~ o crotil éster copolimerizable de un ácido carboxílico o de un ácido dicarboxílico alfa,beta insaturados. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el éster copolimerizable es alilm~~et~~acrilato. - - - - -

25. *R* 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa intermedia elastomérica (B) se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros de 70 a 99,5 por ciento en peso de alquilacri-

408463



- lato, de 10 a 25 por ciento en peso de monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado, de 0 a 5 por ciento en peso de monómero de enlazamiento transversal y de 0,5 a 5,0 por ciento en peso de alil, metalil o crotil éster copolimerizable de un ácido carboxílico, o de un ácido dicarboxílico alfa,beta insaturados. - - - - -
- 5.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la etapa intermedia (B) se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros de butilacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato y dialilmaleato. - - - - -
- 10.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la etapa intermedia (B) se polimeriza de una mezcla de monómeros que incluyen butilacrilato, estireno y alilmetacrilato. - - - - -
- 15.
- 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa final (C) se polimeriza de una mezcla de 90 a 99,5 por ciento en peso de metilmetacrilato y de 0,5 a 10 por ciento en peso de alquilacrilato. - - - - -
- 20.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque (C) se polimeriza de una mezcla de metilmetacrilato y de etilacrilato. - - - - -
- 25.
- 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero termoplástico contiene por lo menos 50 por ciento en peso de

be

408463<sub>4</sub> NOV



alquilm<sup>o</sup>metacrilato o de estireno o de acrilonitrilo. - - - -

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, ca  
racterizado porque el polímero termoplástico contiene por  
lo menos 70 por ciento en peso de alquilm<sup>o</sup>metacrilato. - - -

5. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivin  
dicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la  
etapa adicional de disponer la composición en forma de un  
polvo de moldeo, una lámina o un material de vidriado. - -

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca  
racterizado porque el polímero termoplástico contiene por  
los menos 50 por ciento en peso de estireno. - - - - -

18.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION  
TERMOPLASTICA". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de cincuenta y una hojas, folia  
das y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 4 NOV. 1972

P.A. M. CURELL SUÑOL

Man. L. M.

Bg

maf.