

409227



409227

P.- 52.671  
08-12-0211 ASF

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MONSANTO COMPANYY

F.C. 17-7-75  
entidad norteamericana

CLASIFICACION: C 0 8 F

establecida en 800 North Lindberg Boulevard, St. Louis,  
Missouri, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE  
POLIMEZCLA POLIMERA RESISTENTE A LA LLAMA"  
(Clase Internacional C08f)

409227



Los materiales polímeros de la familia del estireno, incluyendo el poliestireno y sus copolímeros, el poliestireno resistente al impacto que contiene fases de caucho dispersadas en forma de mezclas múltiples o polimezclas, y, más recientemente, los copolímeros y terpolímeros de estireno resistentes al impacto, han alcanzado gran utilidad comercial como plásticos industriales tenaces. Estos plásticos se aplican como piezas estructurales en herramientas o maquinaria, automóviles y viviendas.

Las normas oficiales requieren que estos plásticos sean de combustión lenta y autoextinguibles. La industria ha desarrollado muchas calidades mejoradas de estos materiales; no obstante, dada la necesidad cada vez mayor de plásticos de alto rendimiento, la mayoría de los tipos autoextinguibles han adolecido de propiedades físicas inadecuadas, tales como la tenacidad y la resistencia al impacto.

Los plásticos autoextinguibles se han formulado con diversos aditivos, que, cuando se añaden en cantidades suficientes para dar propiedades autoextinguibles en el polímero, hacen que las propiedades físicas queden severamente perjudicadas. Los materiales ignífugos (resistentes a la llama), tales como los compuestos aromáticos y alifáticos halogenados, que son compatibles con

409227



los plásticos de la familia de polímeros de estireno, actúan frecuentemente como plastificantes y disminuyen el módulo, reduciendo la resistencia a la tracción.

Ciertos compuestos inorgánicos, en particular los compuestos de óxidos metálicos, cuando se usan como combinación con el compuesto orgánico halogenado parecen catalizar su descomposición o tomar parte en la cadena de reacciones, formando halogenuros metálicos que son retardantes de llama efectivos. Estos sistemas no son previsibles porque muchas de estas combinaciones disminuyen el punto de fusión del polímero, haciendo que se pirolíce más fácilmente, y aumentando realmente, por ello, su inflamabilidad. Además de la inflamabilidad, estas combinaciones han causado que los sistemas polímeros se degraden durante su tratamiento por calor o por exposición a la luz.

Se han tratado de resolver las deficiencias de los compuestos orgánicos halogenados de peso molecular inferior con los plastificantes polímeros que contienen halógenos, tales como el poli(cloruro de vinilo) y las olefinas cloradas. Sin embargo, estos materiales polímeros, tal como se usan en los plásticos de la familia del estireno, disminuyen su estabilidad al calor durante el tratamiento, y dan propiedades físicas inferiores, particularmente módulo, termodispersión y resistencia al im-

409227



pacto menores.

Los anteriores problemas han sido resueltos en la familia del estireno de las polimezclas polimeras resistentes al impacto por medio de la presente  
5 invención, que consiste en incorporar un caucho de cloropreno injertado particularmente nuevo, que proporciona tanto propiedades autoextinguibles como propiedades físicas superiores, tales como resistencia al impacto y módulo. Se ha descubierto también que el nuevo caucho  
10 de cloropreno, cuando se usa en combinación con ciertos óxidos metálicos en las polimezclas, da aún mayores mejoras en las propiedades autoextinguibles.

La presente invención se refiere a una composición de polimezcla polímera, autoextinguible y de  
15 alta resistencia al impacto, que comprende:

- A. un polímero de al menos un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, en el que dicho resto de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye  
20 de 0 a aproximadamente 90% en peso de dicho polímero, mezclado uniformemente con
- B. un caucho de cloropreno injertado, dicho caucho injertado con:
- 25 (1) al menos un monómero orgánico de mo-

409227



novinilideno, y

5 (2) un monómero de nitrilo etilénicamente in  
saturado, en el que dicho resto de monó-  
mero de nitrilo etilénicamente insaturado  
constituye desde 0 hasta aproximadamente  
90% del peso de los monómeros injertados  
totales, y

10 C. un compuesto inorgánico seleccionado del  
grupo que consta de  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  
 $SnO_2$ ,  $WO_3$ , y mezclas de los mismos.

La presente invención se refiere también a  
un método para producir polimezclas autoextinguibles de  
alta resistencia al impacto, de la familia del estireno,  
mezclando uniformemente una mezcla de un polímero de es-  
15 tireno con un caucho de cloropreno injertado y un óxido  
metálico.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20 Tal como se emplea aquí, la expresión poli-  
mezcla significa una mezcla mecánica de polímeros incom-  
patibles, en los que la mezcla es efectuada en la fase  
fundida, siendo dispersada uniformemente la fase políme-  
ra de menor volumen en la fase polímera de mayor volumen,  
en estado fundido y enfriado.

25 En la presente invención, la fase de caucho  
de cloropreno injertado es dispersada o "polimezclada"

409227



en la fase mayor de poliestireno o copolímero de poliestireno, por medio de un tratamiento convencional en estado fundido de una mezcla mecánica de los dos materiales. Los óxidos metálicos son también incorporados en esta misma mezcla, y dispersados en la fase polimérica de mayor volumen por tratamiento en estado fundido. El tratamiento y mezclado en estado fundido es efectuado de modo convencional, por los expertos en la técnica, por extrusión, en molino o en banbury por ejemplo, donde la fase de polímero de estireno alcanza una temperatura de la masa fundida de 204 a 232°C. En la masa fundida pueden estar presentes otros aditivos, por ej. antioxidantes, lubricantes y pigmentos.

Estas polimezclas de poliestireno tienen la rigidez y el módulo de la fase exterior mayor de poliestireno o copolímero de poliestireno. La fase interior de caucho de cloropreno injertado existe en forma de pequeñas partículas de caucho que dan a la polimezcla mucha mayor resistencia al impacto que la que puede proporcionar la fase polímera exterior rígida en forma de una sólo fase. Se considera que estas partículas de caucho son centros de relajamiento de las tensiones, que dan a la polimezcla una alta resistencia al impacto, mayor alargamiento en el punto de rotura por tensión, y mayor tenacidad, sin pérdida importante de módulo o rigi-

409227



dez en la fase exterior.

El caucho de cloropreno injertado es un producto de polimerización en el que al menos un monómero aromático de monovinilideno y/o monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados son polimerizados en presencia de caucho de cloropreno. La reacción de polimerización hace que los monómeros se polimericen en forma de cadenas de polímero y de copolímero unidas a la molécula de caucho, formando un caucho de policloropreno injertado.

Los monómeros aromáticos de monovinilideno usados en los polímeros que forman las polímezclas de esta invención incluyen el estireno, los aralcohistirenos, por ej. o-, m- y p-metilestirenos, -etilestirenos, -isopropilestirenos, -butilestirenos, -terc-butilestirenos, diversos alfa-alcohistirenos, por ej. metilestirenos, etilestirenos, diversos arhaloestirenos, por ej. o-, m- y p-cloroestirenos, bromoestirenos, fluoroestirenos; diversos cloroestirenos, bromoestirenos y fluoroestirenos di, tri, tetra y penta-sustituídos, y diversos estirenos sustituídos por halógenos en posiciones alfa y beta, por ej. alfacloroestirenos, alfabromoestirenos, betacloroestirenos, betabromoestirenos, y también sustituídos por halógenos en alfa, beta, y similares.

Los monómeros de nitrilo etilénicamente

409227



insaturados usados en los polímeros de esta invención son, por ej. acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilos, metil-metacrilonitrilo, y similares, prefiriéndose el acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y similares.

5 Bien el monómero aromático de vinilideno o el monómero de nitrilo etilénicamente insaturado pueden usarse en proporciones mayores con relación al otro, en copolimerización o en injerto. Por ejemplo, se copolimerizan estireno y acrilonitrilo siendo la proporción  
10 preferida de estireno a acrilonitrilo (S/AN) de 75% de S a 25% de AN, o la mezcla azeotrópica de los dos, que da un copolímero uniforme. Estas proporciones pueden hacerse variar de 95/1 a 1/95 de S/AN, con ciertos métodos de polimerización para dar polímeros que tienen gran  
15 utilidad.

En aplicaciones en que se necesitan propiedades tales como impermeabilidad a los gases, estabilidad a la luz, tenacidad, etc., se prefiere que esté presente el monómero de nitrilo en proporciones mayores,  
20 por ej. hasta 90 por ciento en peso. Para otras aplicaciones en las que las piezas fabricadas necesitan mayor plasticidad se prefiere una composición que contenga una mayor proporción del monómero aromático de monovinilideno, por ej. hasta 90 por ciento en peso. El monómero aromático de monovinilideno puede estar sustituido por ha-  
25

409227

-2



lógono, proporcionando una fuente de halógeno para conseguir el efecto retardante de la llama, y puede usarse en proporciones importantes en la presente invención, por ej. 20 a 80 por ciento en peso.

5 El componente de caucho de la polimezcla puede ser policloropreno o copolímeros de cloropreno y otros monómeros, por ej. butadieno, acrilonitrilo, meta-  
10 crilonitrilo, estireno, arhaloestireno, alfaalcoestirenos, aralcohistirenos, alfaalcohistirenos, cloruro de vinilo; o mezclas de policloropreno y otros cauchos  
sintéticos o naturales, por ej. polibutadieno, copolímero de butadieno-estireno, isopreno, cauchos de nitrilo,  
caucho de acrilato, terpolímeros de butadieno-estireno-  
15 -acrilonitrilo, terpolímeros de cloropreno-butadieno-estireno, terpolímeros de cloropreno-butadieno-acrilonitrilo, cauchos halogenados y similares.

Los cauchos de cloropreno están disponibles en el comercio en forma de cauchos sólidos o de cauchos contenidos en emulsiones. Los cauchos sólidos preferidos  
20 en general no contienen ningún antioxidante, son incoloros, tienen buena estabilidad al calor para su tratamiento, y son solubles o dispersables en los monómeros aromáticos de monovinilideno y de nitrilo etilénicamente insaturado, bien en combinación o aisladamente. Una mezcla  
25 de polimerización de policloropreno, estireno y acril-

409227



nitriilo, etc., en la que el caucho está en disolución  
o dispersado en los monómeros reaccionantes, polimeri-  
zará haciendo que los monómeros se injerten sobre las  
moléculas de caucho de cloropreno en forma de cadenas  
5 injertadas, formando un interpolimero de caucho de clo-  
ropreno injertado. A medida que transcurre la polimeri-  
zación se forma también en la mezcla de reacción un co-  
polimero de estireno y acrilonitrilo (SAN). A medida que  
la fase de SAN se hace mayor que la fase injertada, la  
10 fase de caucho se invertirá, haciéndose la fase interna  
en forma de partículas de caucho injertado dispersadas  
en SAN. Bajo agitación, esta dispersión se transforma en  
una dispersión uniforme o polimezcla de caucho de cloro-  
preno injertado en polimero de SAN. Estas polimezclas  
15 tienen mucha mayor resistencia al impacto que la fase  
de SAN rígida sola. En la presente invención, el cloro-  
preno injertado proporciona la nueva combinación de, no  
sólo una mejora de la resistencia al impacto de la fase  
mayor de SAN, sino que también hace que la polimezcla de  
20 SAN sea retardante de llama y autoextinguible.

Los cauchos de cloropreno contenidos en  
emulsión son injertados fácilmente dispersando los mo-  
nómeros de reacción en la emulsión, e injertando estos  
monómeros en el caucho tanto como en el caso del siste-  
25 ma de polimerización en disolución.

409227



El tanto por ciento de injerto es una proporción controlada, y puede ser variada desde 10 a 100%, dependiendo del tamaño de partícula promedio ponderal del caucho y de las propiedades deseadas. El tanto por  
5 ciento de injerto se define como el tanto por ciento en peso de monómeros injertados a la partícula de caucho, basado en el peso del caucho; por ej. 100 gramos de caucho injertados con 100 gramos de monómeros tienen 100% en peso de monómeros injertados.

10 El tamaño de partícula promedio ponderal del caucho se selecciona para que dé un equilibrio de buenas propiedades físicas, tales como resistencia al impacto y brillo. En los sistemas de polimerización en emulsión se prefiere un tamaño de partícula del caucho  
15 desde 0,01 a 0,35 micras, para dar a la polimezcla una resistencia al impacto deseable y un alto brillo. Siendo de pequeño tamaño de partícula, no disminuyen el brillo de la superficie moldeada. La partícula de caucho de este tamaño es injertada en un intervalo de 10 a 100% en  
20 peso. Para aumentar la resistencia al impacto se utiliza una partícula de caucho de mayor promedio ponderal, de un tamaño de 0,40 a 1,5 micras. La partícula de caucho más grande está injertada en el intervalo de desde 5% a 40% en peso, para asegurar la compatibilidad y mante-  
25 ner la integridad y particularidad de la partícula de

409227



caucho.

Preferiblemente, desde aproximadamente 50% a 97% en peso del peso total del caucho injertado en la polimezcla está en forma de partículas menores de cau-  
5 cho injertado, y, correspondientemente, de 3% a 50% en peso lo constituyen las partículas mayores de caucho injertado, asegurando un buen equilibrio de buen brillo y buena resistencia al impacto.

La polimezcla requiere de 15 a 40% en pe-  
10 so de polimezcla de caucho de cloropreno para asegurar propiedades autoextinguibles en la combinación. El caucho injertado tiene que estar presente en una cantidad preferida de desde aproximadamente 16,5% a 80% en peso de la polimezcla.

Pueden prepararse también polimezclas que  
15 tienen buen brillo y resistencia al impacto, usando caucho de cloropreno injertado, seleccionado un tamaño de partícula promedio ponderal de caucho injertado de un sólo valor modal óptimo, en lugar de un valor modal múlti-  
20 ple de partículas de caucho pequeñas y grandes. Este tamaño óptimo de partículas de caucho está comprendido entre 0,4 y 1,0 micras, y un injerto hasta un valor comprendido entre 10 y 100% en peso, con respecto al caucho.

El grado de injerto estabiliza la partí-  
25 cula de caucho asegurando su carácter de partícula, de

409227



modo que permanece dispersada en la polimezcla, y no se aglomera por el calor y el cizallamiento de la masa fundida cuando es transformada en coloide y tratada. Para mantener esta propiedad de estar en partículas, los cauchos de cloropreno usados en los sistemas de injerto en emulsión están generalmente reticulados y tienen un contenido de gel de medio a alto, son extremadamente viscosos y tienen una viscosidad Mooney superior a un mínimo de aproximadamente 200 (MS-2-1/2 min. 100°C).

10                   Se ha descubierto también que las polimezclas de alto impacto y autoextinguibles en que se usan cauchos de cloropreno injertados pueden mejorar más sus propiedades físicas añadiendo por mezcla pequeñas cantidades de cauchos de polibutadieno injertados para aumentar las propiedades de impacto a bajas temperaturas. Los cauchos de cloropreno tienen una temperatura de transición de segundo orden ( $T_g$  por el método de ensayo ASTM D-746-52T) de aproximadamente  $-40^{\circ}\text{C}$ , y se hacen frágiles a medida que esta temperatura se alcanza durante su uso.

15

20 Las polimezclas pierden resistencia al impacto cuando la polimezcla llega a este intervalo de temperaturas, porque las partículas de caucho injertado de la polimezcla se hacen frágiles y no pueden absorber las tensiones por más tiempo. Los cauchos de polibutadieno tienen una

25  $T_g$  inferior, en particular los cauchos de polibutadieno

409227



de alto contenido del tipo cis-, que tienen un intervalo de Tg de desde aproximadamente -50 a -105°C. Estos cauchos son injertados con monómeros aromáticos de monovinilideno (por ej. estireno) y/o monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados, por ej. acrilonitrilo o metacrilonitrilo, y son funcionales y compatibles con las polimezclas de esta invención.

Se ha descubierto que una pequeña cantidad de caucho de polibutadieno reticulado injertado, en el que el caucho está injertado con 50 a 150% en peso de dichos monómeros y da 0,5% a 5%, y preferiblemente 1 a 3% en peso de caucho con respecto a la polimezcla total, da una resistencia al impacto de 10,0 a 50,0 kg.cm/cm cuando se mezcla con la polimezcla de policloropreno injertado que tiene un caucho de cloropreno altamente injertado con un tamaño pequeño de partícula. La partícula de caucho de polibutadieno injertado tiene un tamaño promedio en peso de desde 0,7 a 4,0 micras, teniendo la partícula de caucho de policloropreno un tamaño promedio en peso de desde 0,01 a 0,35 micras, muestra un alto brillo comprendido entre 50 y 70 en el Medidor de Brillo Hunter.

También es crítico para la presente invención que haya presente en la polimezcla de 1 a 15% en peso de la polimezcla de un compuesto inorgánico. Estos

409227



compuestos inorgánicos son ciertos óxidos metálicos, por ej.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , y similares. El más preferido es el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustraciones de la presente invención, y no están destinados en modo alguno a limitar el objeto o espíritu de la misma.

#### PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

##### 10 Ensayo Nº 94 del Temario del Laboratorio de Underwriters

Las propiedades de autoextinción (S.E.) se midieron usando una muestra de ensayo de aproximadamente 15,23 cm. x 1,27 cm. x 0,32., como sigue:

Una muestra de ensayo se sujeta por el extremo superior, con la dimensión más larga en vertical, de tal modo que el extremo inferior de la muestra esté a una distancia de 0,95 cm. por encima de la parte superior de un tubo de un quemador. Después se enciende el quemador y se ajusta para que produzca una llama azul de 1,9 cm. de altura. La llama del ensayo se coloca centrada bajo el extremo inferior de la muestra de ensayo, y se deja así durante 10 segundos. Después se retira la llama del ensayo, y se observa la duración de la combustión con llama o la combustión incandescente de la muestra. Si la llama o la combustión incandescente de la muestra cesa en no

409227



más de 30 segundos después de retirar la llama de ensa-  
yo, ésta llama de ensayo se coloca de nuevo bajo la mues-  
tra durante 10 segundos, inmediatamente después de haber-  
se detenido la combustión con llama o incandescente  
5 de la muestra. Se retira de nuevo la llama de ensayo, y  
se observa la duración de la combustión con llama o con  
incandescencia de la muestra.

Si la muestra gotea partículas o gotitas  
inflamadas mientras se quema en este ensayo, estos goteos  
10 se deben dejar caer sobre una capa horizontal de fibras  
de algodón (algodón quirúrgico no tratado) colocada a  
30 cm. por debajo de la muestra de ensayo. Se consideran  
partículas inflamadas significativamente las que son ca-  
paces de hacer arder las fibras de algodón.

15 La duración de la combustión con llama o  
con incandescencia de muestras verticales después de la  
aplicación de la llama de ensayo, valor promedio de tres  
muestras (6 aplicaciones de llama) no ha de exceder de  
25 segundos (máximo no más de 30 segundos) y la parte de  
20 la muestra que no es el extremo sujeto no ha de resultar  
completamente quemada en el ensayo.

Los materiales que satisfacen los requeri-  
mientos anteriores y no gotean ninguna partícula ni go-  
tita inflamada durante el ensayo de combustión se clasi-  
25 fican como "autoextinguibles, Clase I".

409227



Los materiales que satisfacen los requerimientos anteriores pero gotean partículas o gotitas inflamadas que arden sólo brevemente durante el ensayo se clasifican como "autoextinguibles, Clase II".

5 La Clase SE-0 se da a los materiales en los que la duración de la combustión con llama o con incandescencia tiene un promedio de menos de 5 segundos en las condiciones anteriores.

Inflamabilidad de plásticos empleando el método del  
10 Índice de oxígeno

Se sigue el ensayo ASTM D-2863, usando un aparato de ensayo de Índice de inflamabilidad de la General Electric, Modelo A-4990-A. Se moldea una barra de ensayo de 0,32 cm. x 1,27 cm. x 12,7 cm. y se coloca en  
15 el aparato de ensayo anterior. El aparato de ensayo se conecta a un depósito de oxígeno y a un depósito de nitrógeno. Por medio de válvulas de control puede crearse en el interior del aparato de ensayo una atmósfera que contiene cualquier proporción deseada de nitrógeno a  
20 oxígeno. Cuanto más baja es la concentración de oxígeno que mantiene la combustión, más alto es el grado de inflamabilidad de la muestra de ensayo. Generalmente se considera que el contenido de oxígeno ha de ser al menos el 20% para mantener la combustión para que un  
25 material se considere suficientemente resistente a la

409227



llama. Naturalmente, es mejor cuanto más alto es el va-  
lor. Se aplica una llama de soplete de propano a uno de  
los extremos de la muestra de ensayo en el aparato de  
ensayo. Si la muestra arde durante al menos tres minutos,  
5 se reduce la concentración de oxígeno. Por un sistema de  
tanteos con varias muestras se determina la concentra-  
ción límite de oxígeno con la que se mantiene la combus-  
tión durante al menos tres minutos, pero ya no se mantie-  
ne con una concentración 1% inferior. La concentración  
10 límite se da entonces como Índice Límite de oxígeno  
(LOI).

Ensayo de tamaño de partícula promedio ponderado

El promedio ponderado de tamaño de parti-  
15 cula se determina dispersando la polimezcla en dimetil-  
formamida, usando 2 gramos de polimezcla en 98 gramos  
de disolvente. La dispersión es diluida después a 3 a  
1 con metiletilcetona, y se analiza según el procedi-  
miento publicado de M.J. Groves, B.H. Kaye y B. Scarlett.,  
20 "Análisis granulométrico de polvos no tamizables usando  
un Fotosedimentómetro centrífugo", British Chemical  
Engineering, Vol. 9: 742-744 (1964). Se usó un Analiza-  
dor de tamaño de partículas Modelo 3000, que puede obte-  
nerse de la Martín Sweets Company, West Market Street  
25 3131, Louisville, Kentucky.

409227



Ensayo de resistencia al impacto

Ensayo ASTM D-256 Método A, conocido comúnmente como ensayo Izod. Los valores de impacto son una medida de la tenacidad, y se precisan valores altos para aplicaciones industriales, preferiblemente mayores de 8,2 kg./cm/cm. de entalla.

Temperatura de distorsión por calor bajo carga

Se siguió el Ensayo ASTM D-648, con una carga de 18,6 kg/cm<sup>2</sup>. En este caso los valores del ensayo han de permanecer elevados, de modo que la polímera sea utilizable a altas temperaturas en aplicaciones industriales, por ej. automóviles y herramientas.

Ensayo del nivel de injerto

Se toma una muestra pesada de 1 gramo de resina injertada y se dispersa en 20 ml. de disolvente de 50/50 de dimetilformamida/metiletilcetona. El polímero que hace de matriz se disuelve. Se centrifuga y el disolvente se separa por decantación. El procedimiento se repite tres veces y se seca el caucho injertado bajo vacío, y se pesa.

22.11.72

409227



$$\% \text{ de injerto} = \frac{\text{peso de caucho injertado} - \text{peso de caucho} \times 100}{\text{peso de caucho}}$$

#### Preparación de la muestra

5 El plástico a ensayar está usualmente en forma triturada. Una parte de las partículas de plástico se moldean por compresión a 165-182°C y a 506,2 kg/cm<sup>2</sup> para formar una lámina de aproximadamente 0,32 cm. de espesor. Después se cortan barras de ensayo de la lámina  
10 moldeada, con dimensiones de 0,32 cm. x 1,27 cm. x 15,23 cm.

#### Realizaciones

Se preparan muestras de polímeros de polimezcla usando caucho de cloropreno injertado y no injertado, para demostrar las propiedades de los dos tipos y su capacidad de dar propiedades de autoextinción y resistencia al impacto a los polímeros de la familia del estireno. Se miden otras propiedades físicas pertinentes, tales como la distorsión por calor bajo carga y el brillo.

20

#### EJEMPLO 1

#### CONTROL

Se usa una polimezcla típica de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) que contenía aproximada-

25

409227



mente 25% de AN, y un caucho de polibutadieno injertado con una proporción de monómero S/AN de 75/25. La polimezcla que contiene aproximadamente 23% de caucho y aproximadamente 77% de SAN en peso puede obtenerse de la Monsanto Company de San Luis, Missouri, como Lustran I 740. La resistencia al impacto es 16,35 kg.cm/cm de entalla a 22°C; el tanto por ciento de oxígeno mínimo que mantiene la combustión es 18% (LOI) y no pasa el ensayo UL 94 (Laboratorio de Underwriter). Aunque esta polimezcla tiene una alta resistencia al impacto, es demasiado poco retardante a la llama.

#### EJEMPLO 2

#### CONTROL

15 Se prepara una polimezcla con copolímero SAN (Monsanto Company INA 21) usando 65 partes de polímero SAN, 30 partes de caucho de cloropreno sólido (Neoprene W de DuPont) y 5 partes de  $Sb_2O_3$ . La polimezcla es coloidizada en un molino de cilindros Bolling durante 5 minutos, usando una presión de vapor de agua de 9,1 kg/cm<sup>2</sup>, hasta alcanzar una temperatura de la masa fundida de 204-232°C. La polimezcla resultante se retira del molino, se enfría y se tritura, y se preparan muestras tras de ensayo. El ensayo UL 94 de valores de SE-0, lo

# 409227



que muestra que la polimezcla es autoextinguible. Se obtiene una resistencia al impacto de menos de 2,72 kg.cm/cm. de entalla, muy por debajo del mínimo señalado.

5

### EJEMPLO 3

#### CONTROL

Se prepara una polimezcla mezclando primero una emulsión de copolímero SAN con una emulsión de caucho de cloropreno (Latex DuPont 842-A, vendido por la E. I. DuPont Company de Wilmington, Delaware), y coagulando con sulfato de alúmina para formar un grumo que tiene 40% de caucho y 60% de SAN. El copolímero SAN en emulsión es preparado usando la siguiente formulación, en partes por 100 partes de monómeros totales:

	estireno	70
	acrilonitrilo	30
	agua	116
20	persulfato de potasio	0,005
	terpinolina	0,003
	jabón de reserva del	
	caucho	0,018

22.11.72

- 22 -

409227



(Industrias Emery de Cincinnati, Ohio. Sal de sodio de ácidos oleico, esteárico y palmítico)

Darvan # 1  
(sal de sodio de un naltalensulfonato de formaldehído, vendido por Dewey y Almy, de Cambridge, Mass.)

0,005

Los monómeros se dispersan en agua que contiene el jabón y el Darvan, y se polimerizan a 95°C bajo reflujo durante 3 horas y 45 minutos, en presencia del persulfato de potasio como catalizador y el modificador de terpinolina, con agitación. La emulsión contiene 46,3% de polímero de SAN en la emulsión.

El tamaño medio de partícula de las partículas de caucho en el látex de caucho de cloropreno y la polimezcla es de 0,12 micras (promedio ponderado, basado en el método de la fotosedimentación centrífuga).

El grumo es mezclado mecánicamente con un copolímero de SAN (Monsanto LNA 21, vendido por la Monsanto Company de San Luis, Missouri), lo que da como resultado una mezcla que tiene 30 partes de caucho de cloropreno reticulado, 65 partes de polímero SAN y 5 partes de  $Sb_2O_3$ , y es sometido a ensayo como en el Ejemplo 2. El valor del ensayo Izod es de 8,17 kg.cm/cm. de entalla. El ensayo UL 94 da valores de SE-0. El tanto por ciento de oxígeno para mantener la combustión es 25,1% (LOI)

409227



y la distorsión por calor bajo carga a 18,56 kg/cm<sup>2</sup> es 91°C. Esta polimezcla es autoextinguible; tiene acción retardante de llama; tiene una alta temperatura de termodistorsión y tiene un grado más alto de tenacidad.

5 La mezcla en emulsión da de hecho una polimezcla mejor que la del Ejemplo 2 que tiene una resistencia al impacto de 8,17 kg.cm/cm. de entalla frente a 2,72 kg.cm/cm. de entalla para una polimezcla similar en la que el caucho de cloropreno no está reticulado.

10

EJEMPLO 4

Se prepara un caucho de cloropreno de injerto por el procedimiento siguiente:

Mezcla de reacción, en partes:

15	Caucho de cloropreno (Látex DuPont 842 A, 50% de sólidos)	100
	Monómero de estireno	28
	Monómero de acrilonitrilo	12
20	Agente emulsionante (Dowfax 2A1, una sal de sodio de óxido de alcohol-difenilsulfonato vendida por Dow Chemical de Midland, Michigan)	1
	Iniciador de persulfato de potasio	1
	Modificador de terpinolina	0,5
25	Agua	260

22.11.72

# 409227



El látex de cloropreno, el agua, el Dowfax y la terpinolina se añaden a un reactor agitado y se llevan a 85°C. Los monómeros y el iniciador se añaden a la reacción durante un periodo de 2 horas. La agitación se  
5 continúa durante 1,2 horas más, produciendo un látex que tiene una concentración de sólidos de 35%, que comprende un caucho de cloropreno injertado y copolímero SAN. El tamaño medio de partícula de las partículas de caucho en el látex es de 0,12 micras (promedio ponderal basado  
10 en el método de fotosedimentación centrifuga). El látex resultante es mezclado después con el látex de SAN del Ejemplo 3, y es coagulado usando sulfato de aluminio para recuperar la polimezcla sólida. El análisis muestra que esta polimezcla tiene 30% de policloropreno que tie-  
15 ne 14,4 por ciento en peso de SAN injertado, basado en el caucho; 65% de polímero SAN incluyendo el SAN injertado. La mezcla es coloidizada además en un molino como en el Ejemplo 2, con 5% de  $Sb_2O_3$ , y es sometida a ensayo. La resistencia al impacto Izod es de 23,98 kg.cm/cm.  
20 de entalla; la temperatura de termodistorsión bajo carga es de 88°C; el valor del ensayo UL-94 es SE-0, y el tanto por ciento de oxígeno para mantener la combustión es de 25,6% (LOI). El cloropreno injertado da a la polimezcla una alta resistencia al impacto o tenacidad, pro-  
25 piedades de autoextinción y alto poder retardante de la

409227



llama, sin sacrificar la temperatura de termodistorsión para usos industriales funcionales.

EJEMPLO 5

5                   Se repite el Ejemplo 4, llegando hasta una conversión total inferior de 75%, en la que el nivel de injerto de SAN sobre el caucho de cloropreno es de 11,4% en peso con respecto al caucho. La polimezcla final mezclada contiene 30% de cloropreno, 65% de poli-  
10 mero de SAN y 5% de  $Sb_2O_3$ , como en el Ejemplo 4. La mezcla es coloidizada en estado fundido como en el Ejemplo 2, y la polimezcla triturada es sometida a ensayo. La resistencia al impacto Izod es de 12,53 kg.cm/cm. de entalla, mostrando un nivel inferior de tenacidad cuando  
15 el nivel de injerto es inferior, y da menor interacción con la fase de SAN rígida, pero mayor que los cauchos de cloropreno no injertados de los Ejemplos 1 y 2. El ensayo UL-94 da valores de SE-0, que muestran que la polimezcla es altamente autoextinguible. El tanto por cien-  
20 to de oxígeno para mantener la combustión es de 25,3% (LOI) lo que muestra alto poder de retardo de llama, y la temperatura de termodistorsión bajo carga es de 92°C, lo que demuestra que la polimezcla es autoextinguible y tenaz, sin sacrificar la temperatura de termodistorsión  
25 para usos industriales funcionales.

409227



EJEMPLO 6

Se prepara un cloropreno más injertado usando la formulación siguiente, en partes por 100 partes de monómero totales:

5	Estireno	70
	Acrilonitrilo	30
	Caucho de cloropreno (Látex DuPont 842A, 50% de sólidos)	100
10	Terpinolina	1
	Darvan # 1	1
	Persulfato de potasio	1
	Jabón de reserva de caucho	1
	Agua	270

15 El Darvan #1 se añade al agua. El látex de caucho de cloropreno es dispersado en la anterior mezcla, y después los monómeros y el catalizador. Durante un periodo de 4 horas se añaden los monómeros y el catalizador a 25 partes por hora en una proporción de 70/30  
20 con cantidades correspondientes de catalizador. El jabón de reserva de caucho es añadido una vez que se ha añadido la mitad de los monómeros. La polimerización es efectuada a 85°C con agitación, obteniéndose un látex que  
25 cloropreno/copolímero SAN. El látex resultante de copo-

409227



límero SAN/caucho de cloropreno es mezclado además con el látex de SAN del Ejemplo 3, y coagulado con sulfato de aluminio, produciendo una polimezcla sólida. Se observa que el tamaño medio de partícula de las partículas de caucho en la polimezcla es de aproximadamente 0,12 micras (promedio ponderado). El injerto de SAN sobre el caucho de cloropreno es de 48,0% en peso con respecto al caucho. La polimezcla final mezclada contiene 30% de cloropreno, 65% de polímero SAN y 5% de  $Sb_2O_3$  como en el Ejemplo 4. La mezcla es coloidizada en estado fundido como en el Ejemplo 2, y la polimezcla triturada es sometida a ensayo. El impacto Izod es 4,36 kg. cm/cm. de entalla, lo que muestra bajos valores de impacto y baja tenacidad; el ensayo UL-94 da valores de SE-0, como autoextinguible; y la termodistorsión bajo carga es de 77°C, lo que muestra pérdida de termodistorsión. El aumento del nivel de injerto sobre las pequeñas partículas de caucho de cloropreno disminuye la tenacidad.

20

EJEMPLOS 7, 8, 9 y 10

Se hacen mezcla de látex de caucho de cloropreno de inferior y de superior nivel de injerto, usando los cauchos injertados de los Ejemplos 4 y 6 como de bajo y alto nivel respectivamente, para dar mezclas que tienen 30% de caucho de cloropreno en peso. Estas mezclas

409227



son mezcladas a su vez con látex de SAN como en el Ejemplo 3. Se hizo que las mezclas finales tuvieran las composiciones siguientes, según se tabulan más adelante juntamente con los ensayos físicos de cada composición. Los valores máximos de brillo Hunter se determinan midiendo el brillo de una muestra moldeada en un Medidor de Brillo Hunter de Laboratorio, Modelo D-36, suministrado por Hunter Associates de McLean, Virginia.

10

TABLA I

	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo 8</u>	<u>Ejemplo 9</u>	<u>Ejemplo</u>
Caucho de bajo nivel de injerto	30	15	9	0
15 Caucho de alto nivel de injerto	0	15	21	30
Polímero SAN	65	65	65	65
Oxido de antimonio	5	5	5	5
Resistencia al impacto Izod (Kg.cm/cm. de entalla)	24,0	16,9	14,7	4,35
20 Temp. dist. calor bajo carga, °C (18,6 kg/cm <sup>2</sup> )	88	83	83	80
UL-94	SE-0	SE-0	SE-0	SE-0
Brillo máximo Hunter	0	4	23	64

Se deduce evidentemente, de estos valores de ensayo, que los cauchos de cloropreno de bajo nivel de in-

22.11.72

- 29 -

409227



jerto pueden mejorar los cauchos de cloropreno de alto nivel de injerto hasta un grado elevado de tenacidad, llevándolos desde aproximadamente 4,35 kg.cm/cm. de entalla hasta valores de tenacidad de más de 8,17 kg.cm/cm. de entalla, aceptados generalmente para impacto de polimerizaciones. Puede verse también que el valor de brillo para los tipos de caucho de alto nivel de injerto es más alto que para los cauchos de bajo nivel de injerto.

10

EJEMPLOS 11-15

Parámetros del tamaño de partícula del caucho

Un caucho de cloropreno que tiene un tamaño medio de partícula del caucho de aproximadamente 0,12 micras (promedio ponderal) es aglomerado para dar partículas mayores para someterlas a ensayo como en los Ejemplos 4-10. La aglomeración es efectuada según los procedimientos que siguen, usando:

20	Caucho de cloropreno (Látex DuPont 842A, 25% de sólidos)	100 partes
	Agente emulsionante (Dowfax 241)	0,045 partes
	Anhidrido acético	6 partes
	Agua	300 partes

25

27.11.72

409227



Se disuelven las 6 partes del anhídrido acético en 60 ml. de agua y se añaden al látex de caucho que contiene el Dowfax. Se agita durante 30 segundos después de la adición, y se deja en reposo 30 minutos. Se añaden 2 partes de Dowfax a la emulsión para estabilizarla. El tamaño medio de partícula de la partícula de caucho es de 0,50 micras (promedio ponderal).

La emulsión anterior es injertada después según el procedimiento del Ejemplo 6, usando cantidades variables de terpinolina y catalizador para variar la conversión y el tanto por ciento de injerto. La emulsión de caucho injertado es tratada después para transformarla en una polimezcla como en el Ejemplo 6.

Los datos de la Tabla II muestran que el tanto por ciento de injerto puede variarse de 2,5 a 30% usando un tamaño medio de partícula de caucho de cloropreno de aproximadamente 0,5 micras (promedio ponderado) antes de que la resistencia al impacto empiece a descender y el brillo aumente a medida que el % de injerto aumenta. Estas partículas de caucho aglomeradas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,50 micras muestran un brillo razonablemente alto comparado con cauchos similares de cloropreno de bajo nivel de injerto de los Ejemplos 4-5 (tamaño medio de partícula de 0,12 micras). Esto indica que los cauchos de menor tamaño de partícula dan mucho

409227



mayor área superficial para el injerto y por tanto son  
injertados menos y pueden aglomerarse para dar parti-  
culas mayores aumentando la resistencia al impacto pero  
disminuyendo el brillo simultáneamente. Así, el tanto  
5 por ciento de injerto ha de ajustarse con relación al  
tamaño de partícula para dar al mismo tiempo buena re-  
sistencia al impacto y buen brillo dentro de los pará-  
metros mostrados. Se obtiene una polimezcla que tiene  
un alto valor de temperatura de termodistorsión y exce-  
10 lentes propiedades de autoextinción.

22.11.72

409227

TABLA II

	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Catalizador	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
Terpinolina (partes)	1,0	0,5	0,0	0,0	0,5
Nivel de injerto (% en peso)	2,5	8,9	15,0	21,9	27,3
% de conversión	64	77	85	99	82,0
% en peso de caucho	30	30	30	30	30
% en peso de SAN	70	70	70	70	70
% en peso de $Sb_2O_3$	5	5	5	5	5
Impacto Izod (Kg.cm/cm. de entalla)	12,5	12,5	12,5	15,8	8,2
Brillo Hunter	23	41	49	50	----
HDTUL (Temp. dist. por calor bajo carga), °C	84	82	85	85	81
UL-94	SE-0	SE-0	SE-0	SE-0	SE-0

EJEMPLOS 16-17

Se repiten los Ejemplos 7 y 10, usando una mezcla de 1) caucho de alto nivel de injerto del Ejemplo 6, que tiene un tamaño medio de partícula de caucho de 0,12 micras y un nivel de injerto de 48,0 por ciento en peso, y 2) el caucho de bajo nivel de injerto del Ejemplo 13, que

25 tiene un tamaño medio de partícula de caucho de aproxima-

22.11.72

- 33 -

409227



damente 0,5 micras y un nivel de injerto de aproximadamente 15,0 por ciento en peso. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla III.

5

TABLA III

	<u>Ejemplo 16</u>	<u>Ejemplo 17</u>
% en peso de caucho de bajo nivel de injerto	3	6
10 % en peso de caucho de alto nivel de injerto	27	24
% en peso de polímero de SAN	70	70
% en peso de $Sb_2O_3$	5	5
Resistencia al impacto Izod (Kg.cm/cm. de entalla)	11,4	13,1
15 Brillo Hunter	45	60
HDTUL	80	81
UL-94	SE-0	SE-0

Los datos de ensayo muestran que pueden producirse polímezclas de alto impacto usando 10 a 20% en peso de caucho de cloropreno de bajo nivel de injerto que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,50 micras, con 80% a 90% de un caucho de cloropreno de alto nivel de injerto que tiene partículas de caucho en el intervalo de aproximadamente 0,12

22.11.72

- 34 -

409227



micras. Asimismo, el brillo de estas mezclas tiene valores altos, juntamente con otras buenas temperaturas de termodistorsión y excelentes propiedades de autoextinción.

5

EJEMPLO 18

PARTE A

Catorce partes de un caucho de butadieno soluble se disuelven en 26,0 partes de acrilonitrilo y 60,0 partes de estireno. Se añaden 0,07 partes de una mezcla de peracetato de terc-butilo, 0,05 partes de peróxido de di-terc-butilo, y estabilizantes. La mezcla es calentada a 100°C con agitación. Se añade un agente de transferencia de cadena, terpinoleno, durante un período de aproximadamente cinco horas, en una proporción de 0,1 parte por hora durante aproximadamente cinco horas. Al cabo de cinco horas se añaden 10,4 partes más.

A 30,0 por ciento de conversión de los monómeros, el jarabe parcialmente polimerizado es dispersado en 120,0 partes de agua. Se añaden 2,0 partes de estireno y, como agente de suspensión, 0,3 partes de un interpolímero de 95,5 moles por ciento de ácido acrílico y 4,5 moles por ciento de acrilato de 2-etilhexilo, que tiene una viscosidad específica de aproximadamente 4,0, determinada en una disolución al 1,0 por ciento en agua

22.11.72

- 35 -

409227



a 25°C. La suspensión resultante es agitada y calentada para polimerizar el monómero restante, enfriada, centrifugada, lavada y secada, para recuperar el copolímero de injerto en forma de pequeñas perlas esféricas. La proporción de estrato superior a sustrato es 0,9 a 1,0: 1,0, y el tamaño de partícula es de aproximadamente 0,9 micras.

#### Parte B

Setenta gramos de perlas de la Parte A son molidas y coloidizadas en estado fundido como en el Ejemplo 2 con los 930 gramos de la polimezcla final del Ejemplo 6. La polimezcla resultante contiene ahora aproximadamente 1% de caucho de polibutadieno. La polimezcla molidada es triturada y sometida a ensayo.

#### Parte C

Usando el procedimiento de la Parte B, 210 gramos de la Parte A son coloidizados con 790 gramos de la polimezcla final del Ejemplo 6. La polimezcla contiene 3% de caucho de polibutadieno. La polimezcla molidada es triturada y sometida a ensayo. Los datos de ensayo de las dos polimezclas B y C se muestran a continuación.

25  
22.11.72

409227



Polimezcla	Ensayo UL-94	Ensayo de impacto A	Ensayo de HDTUL °C	Ensayo de brillo
Parte B	SE-0	13,7	86	70
Parte C	SE-0	38,1	81	50

5                   A  
                  Kg.cm/cm. de entalla

Los cauchos solubles usados en el Ejem-  
plo 18 son cauchos diénicos tales como cauchos de poli-  
butadieno de alto contenido de isómero cis-, que tienen  
10 un contenido de este isómero de aproximadamente 30% a  
98%, y que tienen una temperatura de transición de se-  
gundo orden, Tg, de -50°C a -105°C, determinada por el  
ensayo ASTM D-746-52T. Otros cauchos solubles de dienos  
incluyen los copolímeros de 1,3-butadieno conjugado con  
15 hasta proporciones iguales en peso de uno o más monóme-  
ros copolimerizables monoetilénicamente insaturados, ta-  
les como monómeros aromáticos de monovinilideno, por  
ej. estireno, y nitrilos monoetilénicamente insaturados,  
por ej. acrilonitrilo. Los cauchos de copolímero de die-  
20 nos preferidos son los que tienen una temperatura de  
transición de segundo orden, Tg, comprendida entre -20°C  
y -70°C.

Los cauchos de polidloropreno contenidos  
en una emulsión y usados en la preparación de las poli-  
25 mezclas de la presente invención pueden obtenerse fácil-

409227



mente en el comercio en forma de látex. Estos látex están disponibles en el comercio como látex de neopreno de la E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, y se describen en la referencia "Látex de neopreno", por J. C. Carl, publicada por DuPont en 1962. Estos látex tienen un contenido de sólidos de caucho de 1,10 a 1,15, un peso específico de caucho de 1,23 a 1,42, una viscosidad del látex de 16 a 400 cps (viscosidad Brookfield), y los látex están estabilizados por emulsionantes aniónicos o catiónicos. Los cauchos contenidos en los látex están reticulados y son tipos de medio a alto contenido de gel, son viscosos, con una viscosidad Mooney de al menos aproximadamente 200 (MS-2,5 min. 100°C). La distribución de tamaños de partículas de caucho de estos látex puede ser variada para dar el intervalo seleccionado de tamaño medio ponderado de partícula deseado y descrito en la invención. Estos látex de neopreno pueden obtenerse también en el comercio de la Petro-Tex Chemical Corporation de Houston, Tejas.

Pueden interpolimerizarse otros monómeros con los monómeros aromáticos de monovinilideno y los nitrilos etilénicamente insaturados de la fase rígida, ya descritos. Los monómeros descritos pueden sustituirse por otros monómeros, por ej. en 1 a 25% en peso, compatibles con el mantenimiento de las propiedades de la po-

409227



límezcla, ya descritas. Son ejemplos de estos otros monómeros los 1,3-dienos conjugados, por ej. butadieno, isopreno, etc; ácidos monobásicos alfa- o beta- insaturados o sus derivados, por ej. ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido metacrílico y sus correspondientes ésteres; acrilamida, metacrilamida; cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; maleatos o fumaratos de dialcoholo, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, los fumaratos correspondientes, etc. Los otros monómeros antes descritos pueden interpolimerizarse también con el cloropreno de la fase de caucho, bien como comonómeros o como monómeros injertados sobre el caucho de polioloropreno.

EJEMPLOS 19-23

Proporciones de polímezcla sometidas a ensayo

20 El látex de cloropreno injertado del Ejemplo 6, que tiene 35% de sólidos, es coagulado con sulfato de aluminio, y el sólido es recuperado en forma de un grumo y secado. El análisis da 74% de caucho injertado y 26% de copolímero SAN como fase rígida. El grumo  
25 de caucho es 50% de caucho de cloropreno y tiene 48% en

409227



peso de SAN injertado que aporta un 24% de copolímero  
SAN al grumo. El caucho tiene un tamaño de partícula de  
0,12 micras. El látex de caucho injertado del Ejemplo  
13, que tiene un tamaño de partícula de caucho de 0,5  
5 micras, es coagulado con sulfato de aluminio, recupera-  
do en forma de un grumo y secado. El análisis da 50%  
en peso de sólidos de caucho, que tiene un nivel de in  
jerto de 15% de SAN, que aporta 7,5% en peso de SAN al  
grumo, juntamente con 42,5% de copolímero de SAN como  
10 fase rígida.

22.11.72

409227



TABLA IV

Proporciones en % en peso

Ejemplos	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
<u>Mezcla</u>					
Grumo del Ej. 6	24,0	32,0	36,8	64,0	64,0
Caucho del Ej. 6	12,0	16,0	18,4	32,0	32,0
SAN de injerto del Ej. 6	5,8	7,7	6,8	15,4	15,4
SAN del Ej. 6	6,2	8,3	11,6	16,6	16,6
Grumo del Ej. 13	6,0	8,0	9,2	16,0	16,0
Caucho del Ej. 13	3,0	4,0	4,6	8,0	8,0
SAN de injerto del Ej. 13	0,5	0,6	0,7	1,2	1,2
SAN del Ej. 13	2,5	3,4	3,9	6,8	6,8
SAN del Ej. 3	55,0	51,0	44,0	16,0	19,0
Caucho total	15,0	20,0	23,0	40,0	40,0
SAN total	70,0	71,0	67,0	56,0	59,0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	9,0	10,0	4,0	1,0
Ensayo UL 94	SE-0 <sup>1</sup>	SE-0 <sup>1</sup>	SE-0 <sup>2</sup>	SE-0	SE-0 <sup>3</sup>
Resistencia al impacto, kg.cm/cm. de entalla	5,5	8,2	9,81	17,4	19,6

(1) UL 94 con muestra de ensayo de 0,32 cm de espesor

(2) UL 94 con muestra de 0,18 cm. de espesor

(3) UL 94 con muestra de 0,64 cm. de espesor

409227



-2 DICIEMBRE 1972

El látex de SAN del Ejemplo 3 es coagulado con sulfato de aluminio y los sólidos son recuperados en forma de polímero de SAN en polvo de fácil fluidez. El grumo de caucho injertado de los Ejemplos 6 y 13 y  
5 el polímero de SAN del Ejemplo 3 son mezclados en seco con  $Sb_2O_3$ , para formar mezclas, y son mezclados en estado fundido a  $219^{\circ}C$  hasta formar una polimezcla uniforme. Las polimezclas se moldean en forma de muestras y son sometidas a ensayo para determinar propiedades de autoextinción y resistencia al impacto. Las proporciones de los  
10 materiales antes descritos para cada polimezcla se tabulan en la Tabla IV juntamente con los resultados de los ensayos.

Se deduce evidentemente, de los datos de  
15 ensayo de la Tabla IV y de los ejemplos antes descritos, que el caucho de cloropreno injertado proporciona buen impacto en el intervalo de 15 a 40% en peso, y da propiedades de autoextinción en combinación con  $Sb_2O_3$  en un intervalo de 1 a 15% en peso.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 24 de Enero de 1972, bajo el N° 220.428, y 25 de Septiembre de 1972, bajo el N° 291.949, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

22.11.72

409227



- REIVINDICACIONES -

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

10 1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de polimezcla polímera resistente a la llama, caracterizado porque (A) un látex que contiene un polímero de monómero aromático de monovinilideno, en el que el resto de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado oscila entre 0 y 90% en peso del polímero, se mezcla con (B) 15 un látex de un caucho de policloropreno reticulado que tiene un tamaño de partícula que oscila entre 0,7 y 4,0 micras y una viscosidad Mooney de al menos 200, que está injertado con: (1) al menos un monómero aromático de monovinilideno y (2) un resto de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado que oscila entre 0 y 90% en peso del 20 polímero injertado, en donde el injerto porcentual de monómero aromático y monómero de nitrilo sobre dicho caucho de policloropreno está comprendido en el margen de 10 a 25 100% en peso, basado en el peso de dicho caucho de policloropreno, (C) coagular dicha mezcla, (D) separar los

13-5-75

*pg*

409227



sólidos, (E) secar dichos sólidos, (F) mezclar en se-  
co dichos sólidos con 1 a 15% en peso, basado en el pe-  
so total de la polimezcla, de un compuesto inorgánico  
de  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$  o mezclas de los mis-  
5 mos, (G) someter dicha mezcla seca a trabajo mecánico  
en el que se alcanza la temperatura de fusión de dicha  
polimezcla y se dispersan uniformemente dicho caucho de  
dicho compuesto inorgánico en la masa fundida de polimez-  
cla, y (H) enfriar la polimezcla hasta una forma sólida  
10 seguido por trituración de dicha polimezcla sólida al ta-  
maño requerido.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque dicho monómero aromático de mo-  
novinilideno es al menos uno del grupo de estireno, aral-  
15 cohilestirenos, alfa-alcohilestirenos, alfahaloestirenos  
o arhaloestirenos, dicho nitrilo etilénicamente insatura-  
do es al menos uno del grupo de acrilonitrilo, metacrilo-  
nitrilo o etacrilonitrilo, y dicho compuesto inorgánico es  
 $Sb_2O_3$ .

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque dicho cloropreno tiene injerta-  
do del 0,5% al 5% en peso de la polimezcla total de cau-  
cho de dieno, estando dicho caucho de dieno injertado con:  
25 1) al menos un monómero aromático de monovinilideno, y 2)  
un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, en el

13-5-75

Rg

409227

16 MAYO 1975 

que dicho resto de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye de 0 a aproximadamente 90% del peso del total de monómeros injertados, teniendo dicho caucho de dieno injertado un tamaño medio ponderado de partícula de caucho de aproximadamente 0,7 a 4,0 micras y estando injertado con aproximadamente 50% a 150% en peso de dicho monómero, y dicho caucho de dieno es polibutadieno, copolímero de butadieno-estireno o copolímero de butadieno-acrilonitrilo, en donde dicho caucho de polibutadieno tiene un contenido de isómero cis de 30% a 98% y un intervalo de  $T_g$  de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $-105^{\circ}\text{C}$ , teniendo dichos cauchos de copolímero de butadieno un intervalo de  $T_g$  de aproximadamente  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $-70^{\circ}\text{C}$ .

4ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIMEZCLA POLIMERA RESISTENTE A LA LLAMA.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

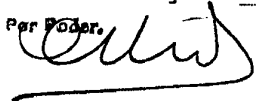
Madrid,

P.A.

16 MAYO 1975

Alberto de Elzaburu

Per Poder.



25

13-5-75  
jul

