

229643

P- 14.719

T R. 2147

229643



31 OCT. 1956

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, de nacionalidad norteamericana, residente en 1144 East Market Street, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RESINA TERMOPLASTICA TENAZ FACILMENTE MOLDEABLE "

Este invento se refiere a un producto de nueva composición y, en especial, a un producto resinoso de alta resistencia a los choques y de elevado punto de distorsión por el calor, que resulta de la polimerización de un monómero diénico conjugado en presencia de

5

229643

un copolimero resinoso resultante de la polimerización de un monómero aromático vinilicotal como el estireno, con otro monómero monoolefinico polimerizable tal como el acrilonitrilo.

5 Se ha observado que los tripolimeros resinosos resultantes de la polimerización acostumbrada de una mezcla que contenga estireno, butadieno y acrilonitrilo tienen puntos de distorsión por el calor, por bajo de los 76°C sustancialmente y de hecho, cuando en
10 la mezcla a polimerizar solo hay presente un 15% de butadieno, el polimero resultante tiene un punto de distorsión por el calor inferior a los 65°C.

 Sería de desear fabricar un producto que tuviese un punto de distorsión ante el calor superior
15 a los 75° C pues entonces su empleo podría ser aplicado a otros usos que requieren mayor resistencia a la distorsión producida por el calor. El poliacrilonitrilo y el poliestireno tienen, relativamente, puntos de distorsión por el calor superiores a los 96°C pero estos polimeros
20 poseen una propiedad desfavorable en lo que a fragilidad se refiere. La fragilidad de estas resinas puede ser disminuida llevando a cabo la polimerización del estireno o del acrilonitrilo en presencia de un monómero de un hidrocarburo diénico, tal como el butadieno-
25 1,3. Por desgracia cualquier adicción sustancial de hidrocarburo diénico hace que el punto de distorsión por el calor disminuya en alto grado y de esta manera, una



220643

ligera disminución de la fragilidad solo se consigue a costa de bajar el punto de distorsión por el calor.

5 Aun los mismos copolímeros de acrilonitrilo y estireno, en todas proporciones, permanecen frágiles y hasta pequeñas adiciones de butadieno-1,3 a las mezclas de estos monómeros, previas a la polimerización, dan lugar a una disminución del punto de distorsión por el calor con solo una ligera reducción de la fragilidad.

10 Se ha descubierto ahora que la fragilidad de estos polímeros de estireno y acrilonitrilo, puede ser disminuida y aumentada en gran medida la resistencia al choque, sin rebajar excesivamente al punto de distorsión por el calor de los polímeros, polimerizando primero una mezcla de los monómeros de estireno y acrilonitrilo y añadiendo después al copolímero resultante el monómero diénico y polimerizando el monómero diénico totalmente en presencia del copolímero.

15 Se recomienda llevar a efecto hasta su terminación, o terminación sustancial la polimerización de la mezcla de monómeros de estireno y acrilonitrilo, antes de añadir al hidrocarburo diénico. Es cantidad de hidrocarburo diénico que puede ser polimerizada en presencia del copolímero de estireno-acrilonitrilo, es de 20 3 a 45 partes por 100 partes del total de monómeros empleados para la obtención del polímero resinoso de este invento. La cantidad de estireno empleada para la 25 obtención del copolímero de estireno-acrilonitrilo, puede

229643

oscilar entre el 40% y el 90% de la cantidad total de monómeros de estireno y acrilonitrilo que hayan de ser polimerizados. La proporción recomendada de estireno a emplear, es del 50% al 75%. Se obtienen los mejores resultados cuando se emplea del 50 al 67% de estireno para obtener el copolimero con el acrilonitrilo.

El siguiente ejemplo da idea del procedimiento clásico para obtener un tripolimero, polimerizando juntos una mezcla de los monómeros. Todas las proporciones indicadas en la Memoria son en peso, de no especificarse de otra manera.

EJEMPLO I.

Un reactor forrado de vidrio fué cargado primero con una emulsión catalizadora de 0,3 partes de persulfato potásico, 5,0 partes del jabón sódico de un ácido resinico formado en esencia, sin guardar proporciones, por los ácidos abiéticos dehidro y dihidro y 180 partes de agua. Después, el reactor fué cerrado herméticamente, el aire fue evacuado y se introdujo una carga de 53 partes de estireno que contenía 0,125 partes de mercaptan dodecilico y 32 partes de monómero de acrilonitrilo. Después a presión, se introdujeron en el reactor que contenía el latex de copolimero, quince partes de monómero de butadieno -1,3. La mezcla fue calentada entre 43 y 57° C durante 10 horas. Pasado este tiempo, la mezcla se había polimerizado por completo. Se descargó el latex



228643

resultante y se añadió 1,5 partes del antioxidante fenilbetanaftilamina para proteger de la oxidación el polímero. El producto fue recuperado, secándolo en bandejas a 46-49°C.

5

El polímero resultante fue moldeado a una presión de 70 Kg/cm² en láminas de ensayo de 25x150x1,8 mm. y se vio que tenía una resistencia a la tracción de 334 Kg/cm² un alargamiento a la rotura del 5%, una dureza Shore D de 86 y un punto de distorsión al calor de 72°C. Se hizo una fuerza de impacto IZOD, sin muesca, de 0,70x 0,30 m/453 grs, por 25,4 mm. de ancho y una fuerza de impacto Izod, con muesca, de 0,17x0,30 m/453 grs. por 25,4 mm de muesca. Una lámina de prueba de 25x100x1,8 mm. del compuesto, tenía una rigidez Olsen, al ser doblada a 30°, de 0,72 Kg.

10

15

El ejemplo que sigue se refiere a un producto del presente invento obtenido, sustancialmente, en las mismas condiciones empleadas en el ejemplo I

EJEMPLO II

20

Un reactor cerrado de vidrio fue cargado primero con una emulsión estelizadora de 0,3 partes de persulfato potásico, 5,0 partes del jabón sódico de un ácido resinoso, formado esencialmente, sin guardar proporciones, por los ácidos abiéticos dehidro y dihidro y 180 partes de agua. El reactor fue cerrado herméticamente, después fue evacuado el aire y cargado con 53 partes de monómero de estireno y 32 partes de monómero

25

229643

de acrilonitrilo que contenía 0,125 partes de merocaptan
dodecilico. La mezcla fue calentada entre 38°C y 43°C
durante 8 horas. Pasado este tiempo la mezcla se había
polimerizado por completo. El reactor fue cargado enton-
5 ces, a presión, con 13 partes de monómero de butadieno-
1,3 y la mezcla compleja fué calentada durante 4 horas
a 57°C, hasta que el butadieno-1,3 se había polimeriza-
do por completo. El latex resultante fué descargado
del reactor y se añadieron 1,5 partes del antioxidante
10 fenil-beta-naftilamina para proteger el polimero de
la oxidación. El polimero fué recuperado secandolo en
bandeja a 46-49°C. El polimero resultante fué ensayado
de la misma manera descrita en el ejemplo I y se vió
que tenía una elongación a la rotura del 20%, una dure-
15 za Shore D de 73, en punto de distorsión al calor de
93°C una rigidez de 0,32 Kgs. y una resistencia al impac-
to Izod, sin muesca, de más de 16,7x0,30 mx453 grs por
25,4 mm de ancho.

Aunque en ambos ejemplos, I y II, se
20 empleó la misma cantidad de cada monómero, la manera de
polimerizarse estos monómeros dió un resultado sorprenden-
te inesperado en lo que se refiere a la resistencia al
impacto que tenía cada uno de los polímeros siendo de
2380% el aumento en el caso de la resina producida de
25 acuerdo con el ejemplo II sobre la resina obtenida de
acuerdo con el ejemplo I.

También se observó que, cuando el compo-



3189

228643

5 nente estireno de la resina, era hecho reaccionar primero totalmente y se añadían después al poliestireno los monómeros de acrilonitrilo, y se hacían polimerizar, la resina resultante tenía una resistencia a la tracción de 100 Kgs/cm² un alargamiento del 40%, un punto de distorsión por el calor de 92°C, una resistencia al impacto Izod sin muescas, de 3,1 una resistencia al impacto, con muesca, de 0,4 y una rigidez Olsen de 0,09 Kgs.

10 EJEMPLO III

15 El ejemplo II fué repetido, excepto en que 45 partes de estireno y 30 partes de acrilonitrilo fueron empleadas para producir el copolimero y que se añadieron después 25 partes de butadieno-1,3 y que la polimerización se completó hasta obtener una resina polimerizada que tenía una resistencia a la tracción de 293 Kgs/cm² una elongación de 145%, un punto de distorsión al calor de 106°C una resistencia al impacto Izod, sin muestra, de 16,3x0,30 m x 453 grs. x 25,4 mm. de ancho, una resistencia al impacto Izod, con muesca, de 16,3x0,3 grs x 25,4 mm. de muesca y una rigidez Olsen de 0,22 Kgs.

20 EJEMPLO IV

25 El ejemplo II fué repetido, excepto en que se emplearon 58 partes de monómeros de vinil tolueno en lugar de las 53 partes de monómero de estireno y 19 partes de acrilonitrilo, para producir el copolimero y

229643

5 que después se añadieron 23 partes de butadieno-1,3 y se completó la polimerización para obtener una resina polimerizada que tenía una resistencia a la tracción de 284 Kgs/cm², una elongación a la rotura del 20%, una dureza Shore D de 77, un punto de distorsión al calor de 100° C, una resistencia al impacto Izod, sin muesca, de 11,3x0,3 m x 453 grs una resistencia del impacto Izod con muesca de 11,5 x 0,3 m x 453 grs x 25,4 mm de muesca y una rigidez Olsen de 0,22 Kgs.

10 El monómero de butadieno-1,3 empleado en la producción de la resina de choque de este invento, es representativo de los otros monómeros de hidrocarburo diénicos conjugados que pueden ser empleados en este invento. El estireno es representativo de otros
15 monómeros de hidrocarburos aromáticos vinílicos que pueden ser usados en este invento. El acrilonitrilo es representativo de otros monómeros mono-olefínicos polimerizables que pueden ser copolimerizados con los otros monómeros empleados en este invento.

20 El punto de distorsión al calor se mide de acuerdo con la norma ASTM-D648-48T, moldeando el material a ensayar en una barra de 12x12x126 mm, apoyando la barra por sus extremos opuestos aplicando una presión de 4,2 kgs por cm² en el centro de la barra
25 apoyada y elevando lentamente la temperatura de la barra hasta que se haya combado hasta un punto situado a 0,6 mm por bajo de su posición horizontal original. La tempe-



229643

ratura a la cual la barra se comba 0,6 mm se toma como su temperatura o punto de distorsión al calor.

5 Estas resinas son utilizables bien solas o en combinación con materiales de caucho, para la producción de material flexible para aplicaciones similares a las de cuero, dependiendo de la cantidad de material de caucho mezclado con las mismas. Estas resinas solas encuentran excepcionales aplicaciones en el campo del material contra choque, por ejemplo, para la fabricación de cascos de futbol, hombreras de futbol, tubos rígidos 10 plaschas rígidas, pantallas para la televisión y cabezas de palos de golf o en aplicaciones para las que es necesaria resistencia a los aceites y disolventes.

15 Si bien con el fin de ilustrar este invento se han dado detalles y realizaciones representativas, los versados en estas cuestiones se darán cuenta de que en las mismas pueden ser introducidos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y ámbito del invento.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A.- en el 16 de enero de 1.956, bajo el número 559.098, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- - - - - N O T A - - - - -

5

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

10

1º.- Un procedimiento para la preparación de una resina termoplástica tenaz, fácilmente moldeable, que comprende la fase de polimerizar un monómero diénico conjugado en presencia de un copolímero resinoso de un monómero aromático vinílico y otro monómero monoolefínico polimerizable.

15

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el monómero diénico conjugado es butadieno-1,5.

20

3º.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual el monómero aromático vinílico es estireno.

25

4º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el cual el monómero aromático vinílico es vinil-tolueno.

5º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el monómero mono-olefínico es acrilonitrilo.

229643 31 OCT.



5 6º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual es monómero diénico conjugado en polimerizado en presencia de un copolímero resinoso resultante de la conversión al 100% de una mezcla que contiene estireno y acrilonitrilo.

10 7º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el polímero resulta de la polimerización en emulsión acuosa de butadieno-1,3 en presencia del copolímero resultante de la polimerización de una mezcla que contiene de 40 a 90% de monómero de estireno y 60 a 10% de acrilonitrilo.

15 8º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual el polimerizado resulta de la polimerización en emulsión acuosa de butadieno-1,3 en presencia del producto de reacción resultante de la polimerización de 60% de estireno y 40% de acrilonitrilo.

20 9º.- Un procedimiento para la preparación de una resina termoplástica tenaz, fácilmente moldeable.

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

25 Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1956

P.A.

GT/.

- 11 -

Alberto de Etxebarria
Por Poderes