

EX-I
11194



305328

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:

SOCIETA EDISON - Società per Azioni

entidad italiana, domiciliada en Foro
Bonaparte nº 31, Milán, Italia, relati-
va a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS
QUE CONTIENEN ESTIRENO Y ACRILONITRILLO"

=====

Inventor: Rosario Lanzo

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
Nº 21.376/63 de fecha 17 Octubre
1963.

30-5328



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros que contienen estireno y acrilonitrilo dotados de una estabilidad térmica elevada. - - - -

5. Son conocidos varios métodos para preparar copolímeros de estireno y acrilonitrilo; los productos que se obtienen generalmente, muestran frecuentemente algunas características que pueden limitar en parte su campo de aplicación. -

10. Un tal género de productos se caracteriza en efecto por una estabilidad térmica baja, por una estampabilidad difícil (se designa por estampabilidad el flujo, según Rossi y Peaks, bajo una presión de 1.500 p.s.i. -105 Kg/cm² aproximadamente- y a una temperatura de 135°C, realizándose esta determinación según la ASTM D 569) y además muestran 15. usualmente fenómenos de amarilleo que pueden limitar su campo de aplicación. - - - - -

Se han propuesto muchos métodos para preparar dichos copolímeros; estos métodos solamente están parcialmente libres de las desventajas mencionadas anteriormente. - - - - -

20. Por ejemplo a fin de mejorar la estampabilidad se ha sugerido realizar la polimerización del estireno y el acrilonitrilo en presencia de cantidades pequeñas de sustancias capaces de actuar como agentes de transferencia de cadena; de este modo podrían obtenerse copolímeros con un peso molecular relativamente bajo, fácilmente moldeables. - - - - - 25.

Respecto a esto debe señalarse que durante la poli-

30 5328

17



merización, la concentración de agente de transferencia de cadena no permanece constante, a causa del consumo diferente durante la misma reacción y así su efecto como regulador de peso molecular del copolímero resulta ser diferente con respecto a los distintos grados de conversión de los monómeros a copolímero. - - - - -

5. A fin de evitar los fenómenos de amarilleo superficial probablemente debidos a la presencia de poliacrilonitrilo, se ha propuesto realizar una destilación al vapor de la mezcla de reacción al final de la polimerización a fin de extraer los monómeros residuales no reaccionados constituidos principalmente de acrilonitrilo; ésta es la razón de los fenómenos de amarilleo. Realizando la destilación al vapor al final de la polimerización es prácticamente imposible evitar la formación de poliacrilonitrilo; en efecto, este fenómeno es simultáneo o precede a la extracción de monómeros de acrilonitrilo por medio de destilación al vapor. - - - - -

10. Según ello es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para preparar copolímeros que contienen estireno-acrilonitrilo, libre de las desventajas anteriormente mencionadas. - - - - -

15. Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para preparar copolímeros que contienen estireno-acrilonitrilo dotados de una estabilidad térmica elevada, con un HDT (se designa por HDT la temperatura de distorsión térmica bajo una carga de 264 p.s.i. -18,5 Kg/cm², aproximadamente sobre una pieza de ensayo de 1/2" x 1/2" -12,5 x 12,5 mm. aproximadamente- según la ASTM D 648) generalmente mayor que 100°C.



30 5328

Aún otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de los copolímeros que contienen estireno-acrilonitrilo que pueden moldearse fácilmente por las técnicas usuales sin dificultad. - - -

5. Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para preparar copolímeros que contienen estireno-acrilonitrilo dotados de una buena transferencia, y libres de fenómenos de amarilleo superficial. - - - - -

10. Estos y otros objetos se alcanzan todos por medio del procedimiento de esta invención que consiste en polimerizar en suspensión acuosa una mezcla de estireno, acrilonitrilo y alfa-metilestireno, eligiendo para la reacción de polimerización un ciclo térmico apropiado y en destilar al vapor la mezcla de reacción, llevada a un grado de conversión de los monómeros a copolímero prefijado. - - - - -

15. En efecto, se ha observado, sorprendentemente, que la presencia de cantidades variables de alfa-metilestireno incrementa la estabilidad térmica del copolímero así obtenido, que muestra también características mejoradas de estampabilidad y al mismo tiempo está libre de fenómenos de amarilleo superficial, si se emplea un ciclo térmico de polimerización apropiado y si se realiza una destilación al vapor de la masa de reacción en un grado de conversión prefijado. - - -

20. Más exactamente con referencia al diagrama adjunto, en donde A corresponde a 100% de acrilonitrilo (en peso), B a 100% de alfa-metilestireno y C a 100% de estireno, se ha observado que, si se eligen composiciones monoméricas que puedan indicarse por puntos cerca del segmento DE del diagrama

25.

30 5328

17 OCT



anteriormente mencionado (y más particularmente que correspon-
 dan a cantidades de acrilonitrilo mayores que aproximadamente
 5% con respecto a la mezcla total a compensar para la solubilidad
 de este monómero en el agua), pueden obtenerse copolímeros dota-
 5. dos de propiedades de estabilidad térmica particularmente ele-
 vadas. - - - - -

Particularmente se prefiere operar con composiciones
 monoméricas que contienen de 20 a 35% en peso de acrilonitrilo
 con respecto a la cantidad total de los monómeros, mientras que
 10. la parte restante está constituida de estireno y alfa-metilestireno
 en cantidades que varían respectivamente de 90 y 5% y 10 y 95%
 en peso con respecto a la mezcla de estireno y alfa-metilestireno.

A fin de obtener las características de estampabilidad
 deseadas, siendo iguales las propiedades térmicas (debido a la
 15. composición monomérica empleada), es muy importante completar la
 acción del alfa-metilestireno, como regulador del peso molecular
 empleando un ciclo térmico de polimerización apropiado, estudiado
 para evitar el inconveniente del incremento del peso molecular del
 copolímero formado durante el curso de la polimerización; este fe-
 20. nómeno es probablemente debido al "efecto gel" (Tromsdorf). - - -

Por estas razones, a fin de evitar la formación de un
 copolímero con un peso molecular cada vez más alto se ha seguido
 la técnica de incrementar la temperatura de polimerización simul-
 táneamente con el curso de la polimerización. - - - - -

25. Con tal modo de operar es posible obtener un copolímero con
 un peso molecular prefijado y deseado que es constante durante todo



el curso de la reacción de polimerización. - - - - -

5. El fenómeno de amarilleo del copolímero se evita o se reduce substancialmente, según el procedimiento de esta invención, realizando la destilación al vapor de los monómeros no reaccionados antes de que el grado de conversión de los mismos monómeros haya alcanzado el valor correspondiente a la temperatura final con respecto al ciclo térmico de la polimerización elegido. - - - - -

10. Se ha observado que el grado de amarilleo de los copolímeros con una conversión final de monómeros igual a 99% (en peso) puede disminuirse fuertemente reduciendo a 94-96% (en peso) la conversión por medio de anticipación de la destilación al vapor de los monómeros no reaccionados precisamente en este grado de conversión (94-96%). - - - - -

15. La polimerización se realiza en suspensión acuosa, empleando sistemas de suspensión conocidos de una manera general por los expertos en la materia. Se prefiere operar con una relación en peso monómeros/agua generalmente próxima a 1.- - - - -

20. El procedimiento de esta invención puede realizarse empleando una amplia gama de agentes de suspensión; se obtendrán buenos resultados empleando como agentes de suspensión aquellos compuestos que, incluso si despliegan su acción de estabilización la suspensión acuosa no ejerce una influencia negativa sobre la transparencia del copolímero así obtenido. -

25.

Se obtendrán ventajas particulares empleando un producto de hidrólisis alcalina parcial de polimetilmetacrilato con 75% de grado de hidrólisis, que tiene en una solución



30 5328

acuosa al 5% una viscosidad de 200 centipoises a temperatura ambiente, o un copolímero de ácido metacrílico con metilmetacrilato. - - - - -

5. Los ejemplos siguientes se dan para mejor ilustrar la idea inventiva de esta invención. - - - - -

Ejemplo 1

10. Se introdujeron, para la polimerización de solución acuosa, 100 partes (en peso) de agua en un autoclave de acero inoxidable forrado de vidrio, resistente a la presión y dotado de aparato de agitación. - - - - -

15. Después se añadió una mezcla de 100 partes (en peso) de monómeros constituida por 71% (en peso) de estireno y 29% (en peso) de acrilonitrilo; el catalizador, compuesto de peróxido de butilo terciario, se añadió también en cantidad de 0.03% (en peso) con respecto a la mezcla de monómeros. - - - - -

Entonces se permitió el inicio de la polimerización, calentando el contenido del autoclave a temperatura de 110°C durante 50 minutos. - - - - -

20. Después se introdujo el sistema de suspensión en el autoclave. Estaba compuesto de una mezcla que comprendía 0.2 partes de Na₂SO₄ y 0.5 partes de un copolímero de ácido metacrílico y metilmetacrilato, con respecto a 100 partes de mezcla monomérica. - - - - -

25. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 2 horas a 110°C; entonces, durante 3 horas, la temperatura se

30 5328 17



incrementó hasta 150°C. A esta temperatura la mezcla de reacción se mantuvo durante otras 2 horas. - - - - -

Después de esto la mezcla de reacción se destiló al vapor a fin de extraer los monómeros no reaccionados. -

- 5. El contenido del autoclave se enfrió, los granos así obtenidos se centrifugaron, se secaron y sucesivamente se extruyeron y se moldearon. - - - - -

El producto así obtenido mostró las características siguientes: - - - - -

- 10. HDT = 95°C
- Estampabilidad = 0.32 pulgadas en 2 minutos (apr. 8.1 mm)
- Amarilleo = ligeramente amarillo

Ejemplo 2

Trabajando bajo las mismas condiciones que el ejemplo precedente pero empleando un agente de transferencia de cadena (dodecilmercaptano terciario) en cantidad de 0.2% (en peso) con respecto a la mezcla monomérica, se obtuvo un producto que mostró las características siguientes: - - - - -

- 20. HDT = 95°C
- Estampabilidad = 0.48 pulgadas en 2 minutos (apr. 12.2 mm)
- Amarilleo = ligeramente amarillo

De este ejemplo puede observarse como la introducción de pequeñas cantidades de un agente de transferencia de cadena, podría mejorar la estampabilidad del producto. Sin embargo una tal mejora resulta limitada solamente a la estampabilidad, siendo igual e inalterada la HDT y el grado de

- 25.



30 5328

amarilleo del producto. -----

Ejemplo 3

5. Se introdujeron, para la polimerización en solución acuosa, 100 partes de agua en un autoclave de acero inoxidable, forrado de vidrio, resistente a la presión y dotado de aparato de agitación. -----

Después se introdujo una mezcla de 100 partes de monómeros que tenía la siguiente composición: -----

- 10. Estireno = 58% (en peso)
- Alfa-metilestireno = 14% " "
- Acrilonitrilo = 28% " "

Después de ello se añadió el catalizador compuesto de 0.15% de peróxido de butilo dterciario (con respecto a los monómeros). -----

15. Entonces se permitió el inicio de la polimerización, calentando el contenido del autoclave a la temperatura de 112°C durante 50 minutos. -----

20. Sucesivamente se añadió el agente de suspensión. Esta estaba constituido de Na_2SO_4 y de un producto de hidrólisis alcalina parcial de polimetilmetacrilato con un grado de hidrólisis del 75%, que tenía en solución acuosa al 5% una viscosidad de 200 centipoises a temperatura ambiente. -----

Estas sustancias se emplearon respectivamente en cantidades de 0.2% y 0.5% en peso respecto a la mezcla monomérica.

25. La mezcla de reacción se mantuvo bajo calentado y agitación, incrementando la temperatura de polimerización de 112°C a 150°C durante 9.5 horas. -----

La mezcla de reacción se destiló luego al vapor a



30 5328

170

fin de extraer los monómeros no reaccionados. - - - - -

El contenido del autoclave se enfrió, el autoclave se descargó y los granos así obtenidos de copolímeros se centrifugaron, se secaron y después se extruyeron y se moldearon.

5. El producto así obtenido mostró las características siguientes:

- HDT = 100°C
- Estampabilidad = 0.42 pulgadas en 2 minutos (apr. 10.7 mm)
- Amarilleo = ligeramente amarillo

10. Trabajando como se ha descrito anteriormente, la polimerización se realizó empleando una mezcla monomérica con la composición siguiente: - - - - -

- Estireno = 32.5% (en peso)
- Alfa-metilestireno = 36.0% " "
- 15. Acrilonitrilo = 31.5% " "

El copolímero así obtenido mostró las características siguientes: - - - - -

- HDT = 104°C
- Estampabilidad = 0.38 pulgadas en 2 minutos (apr. 9.7 mm.)
- 20. Amarilleo = ligeramente amarillo

De esta última polimerización puede observarse como el incremento del porcentaje de alfa-metilestireno en la mezcla monomérica puede mejorar realmente las propiedades de estabilidad y resistencia térmica del producto, quedando prácticamente igual e inalterada la estampabilidad y el amarilleo del producto así obtenido. - - - - -

25.



Ejemplo 4

Se utilizó una mezcla monomérica con la composición siguiente: - - - - -

- Estireno = 32.5% (en peso)
- 5. Alfa-metilestireno = 36.0% " "
- Acrilonitrilo = 31.5% " "

Se repitió el procedimiento de los ejemplos precedentes operando con dos ciclos térmicos de polimerización diferentes.

- 10. 1) La mezcla polimerizable se calentó de 25°C a 112°C, cuidando que este incremento de temperatura tuviera lugar durante un período de tiempo de 50 minutos; sucesivamente se incrementó la temperatura del contenido del autoclave de 112 a 150°C durante 9.5 horas. - - - - -

- 15. En este punto la mezcla de reacción se destiló al vapor para extraer los monómeros no reaccionados; luego el contenido del autoclave se enfrió, el autoclave se descargó y los granos así obtenidos de copolímeros se centrifugaron, se secaron y sucesivamente se extruyeron y moldearon. - - -

El producto mostró las características siguientes:

- 20. HDT = 104°C
- Estampabilidad = 0.38 pulgadas en 2 minutos (apr. 9.6 mm)
- Amarilleo = ligeramente amarillo

- 25. 2) La mezcla polimerizable se calentó de 25°C a 112°C, cuidando que este incremento de temperatura tuviera lugar durante un periodo de tiempo de 1 hora; sucesivamente la temperatura del contenido del autoclave se incrementó de 112°C



a 150°C durante 6 horas. - - - - -

5. En este punto la mezcla de reacción se destiló al vapor para extraer los monómeros no reaccionados; luego el contenido del autoclave se enfrió, el autoclave se descargó, y los granos así obtenidos de copolímero se centrifugaron, se secaron y sucesivamente se extruyeron y moldearon. - - -

El producto así obtenido mostró las características siguientes: - - - - -

- HDT = 104°C
- 10. Estampabilidad = 0.47 pulgadas en 2 minutos (apr. 11.9 mm)
- Amarilleo = ligeramente amarillo

15. De este ejemplo puede observarse, como, siendo igual la concentración de alfa-metilestireno, puede obtenerse un producto con una estampabilidad mejorada debido al incremento del flujo de 0.38 a 0.47 pulgadas en 2 minutos si se opera con un ciclo térmico de polimerización como se ha descrito precisamente en la segunda parte de este ejemplo.-

Ejemplo 5

20. La segunda parte del ejemplo precedente se repitió polimerizando una mezcla monomérica con la composición siguiente: - - - - -

- Estireno = 32.5% (en peso)
- Alfa-metilestireno = 36% " "
- Acrilonitrilo = 31.5% " "

25. Las propiedades del producto así obtenido fueron las siguientes: - - - - -



31 5328

HDT = 104°C
 Estampabilidad = 0.47 pulgadas en 2 minutos (apr. 11.9 mm)
 Amarilleo = ligeramente amarillo

5. Durante la última parte de la polimerización, cuando la temperatura de polimerización se incrementó continuamente de 112 a 150°C durante 6 horas, se realizó la destilación al vapor partiendo de 140°C en vez de 150°C. - - - - -

El producto final así obtenido mostró las características siguientes: - - - - -

10. HDT = 104°C
 Estampabilidad = 0.47 pulgadas en 2 minutos (apr. 11.9 mm)
 Amarilleo = prácticamente incoloro.

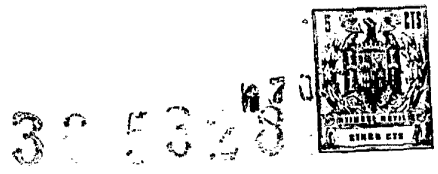
15. De este ejemplo puede observarse como puede obtenerse un producto libre de fenómenos de amarilleo, si la destilación al vapor se realiza en un momento del ciclo térmico de polimerización correspondiente a un grado de conversión de los monómeros incompleto, aunque si muy elevado. - - - - -

NOTA

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

REIVINDICACIONES

25. 1.- Procedimiento para preparar copolímeros que contienen estireno y acrilonitrilo, caracterizado por polimerizar en suspensión acuosa una mezcla de estireno, acrilonitrilo y alfa-metilestireno, empleando un ciclo térmico de polimerización apropiado y por destilar al vapor la mezcla de poli-



merización cuando al grado de conversión de los monómeros ha alcanzado un valor prefijado deseado. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla monomérica está constituida de composiciones que pueden representarse por puntos próximos a un segmento definido en un diagrama en forma de triángulo equilátero cuyos lados corresponden a los distintos porcentajes en peso de cada una de las tres componentes de la composición, estando determinado dicho segmento por un punto que representa una composición constituida por 24% de acrilonitrilo, 76% de estireno y 0% de alfa-metilestireno, y por otro punto que representa una composición constituida por 31% de acrilonitrilo, 0% de estireno y 69% de alfa-metilestireno. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichas mezclas monoméricas contienen de 20 a 35% en peso de acrilonitrilo con respecto a la mezcla total de los monómeros, estando constituida la parte restante de estireno y de alfa-metilestireno en cantidad que varía respectivamente de 90 a 5% y de 10 a 95% en peso con respecto a la mezcla de estireno y alfa-metilestireno. - - - - -

4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a fin de evitar la formación de copolímeros con un peso molecular cada vez más alto, la temperatura de polimerización se incrementa simultáneamente, con el incremento del grado de conversión de los monómeros. - - - - -

5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a fin de evitar fenómenos de amarilleo

30 5328 *7



del copolímero la destilación al vapor se realiza precisamente cuando el grado de conversión de los monómeros varía de 90 a 98% y preferentemente de 94 a 96%. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la polimerización se realiza en suspensión acuosa trabajando con una relación en peso de mezcla de monómeros / agua próxima de una manera general a 1.


10. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como agentes de suspensión se utilizan compuestos elegidos de la clase que comprende el producto de hidrólisis parcial de polimetilmetacrilato y los copolímeros de ácido metacrílico y metilmetacrilato. - - - - -

8.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS QUE CONTIENEN ESTIRENO Y ACRILONITRILLO". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra. - - - - -

BARCELONA, 17 OCT 1964

P.A.


M. CURELL SUÑOL



305328

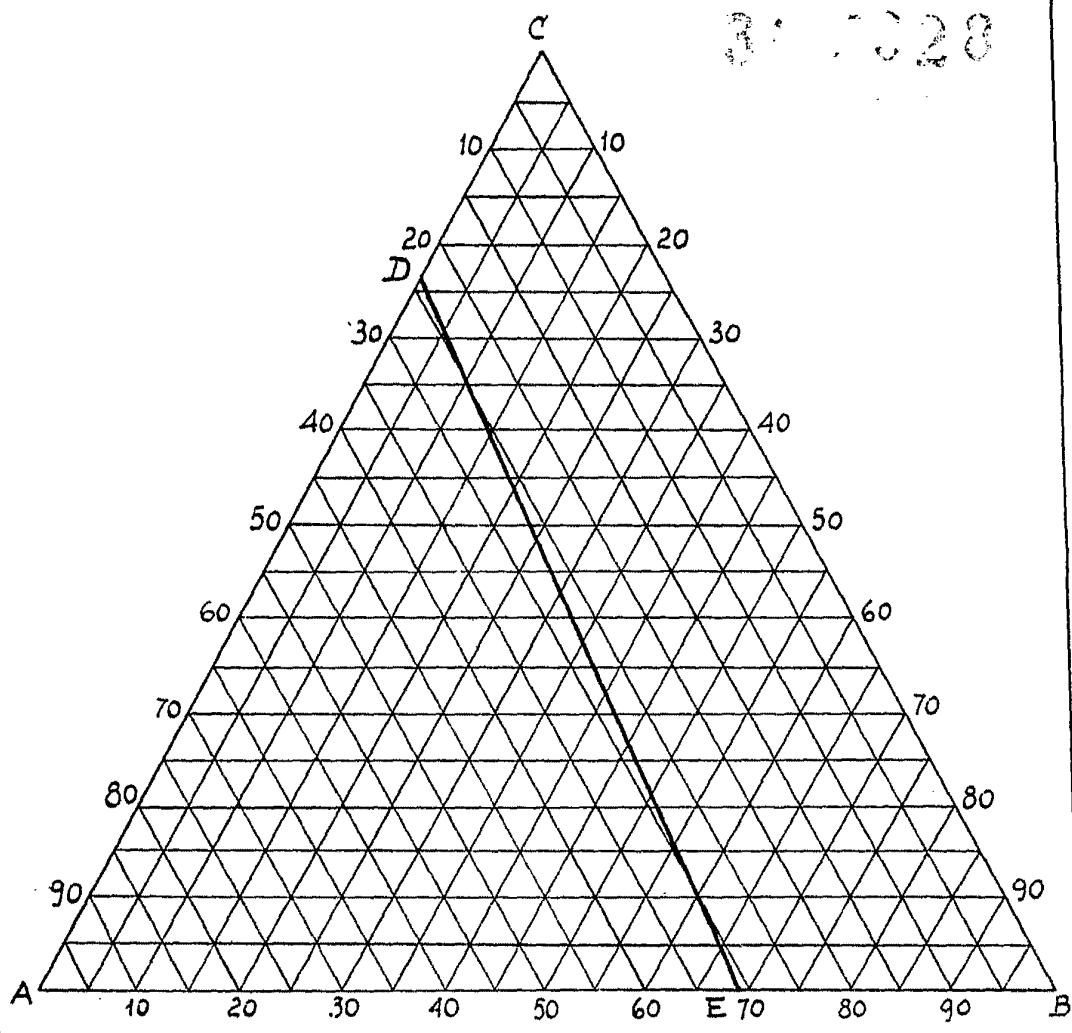


Fig. 1

BARCELONA, 17 OCT 1964

F.A.
[Signature]
A. CURELL SUÑER