

320530

S/Ref: MDH/PC - H. 6649 - Cas 229 - 0.7205

Y/Ref: O.G. 12.822.-MI



PATENTE DE INVENCION

320530

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS TERPOLIMEROS DE  
ESTIRENO-ACRILLO-NITRILO-ISOBUTILENO "

-----

Solicitante: YEDA RESEARCH & DEVELOPMENT Co., Ltd., entidad  
israelí, domiciliada en P. O. Box 26, REHOVOTH,  
Israel.

-----

Inventores: Don Armand Fruehling-Finkelstein; Don Moshe  
Goren; Don Aharon Katchalski y Don David  
Vofsi.

-----



La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevos terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-isobutileno, del tipo que comprende de un 20 al 30% en peso de acrilonitrilo, de 2 al 8% de peso de isobutileno y el resto estireno, ópticamente claro que está caracterizado porque presenta unas propiedades mecánicas y térmicas ventajosas. El nuevo terpolímero posee una resistencia a los choques relativamente elevada, un punto de reblandecimiento elevado y una elevada resistencia a la flexión. La presente invención se refiere igualmente a un nuevo procedimiento para la producción de terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-isobutileno y los terpolímeros preparados según este nuevo procedimiento.

Otras características de la invención aparecerán a continuación.

Se conocen ya numerosos polímeros y copolímeros del estireno, tales como los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, así como terpolímeros que contienen estireno, acrilonitrilo y butadieno. Estas últimas composiciones son conocidas en el mercado bajo el nombre de terpolímeros ABS y poseen una elevada resistencia a los choques en comparación con la del poliestireno. No obstante, estos materiales no son verdaderos terpolímeros y se preparan normalmente a partir de mezclas de dos copolímeros o por injerto de estireno sobre la cadena de un elastómero. La preparación de un verdadero terpolímero que contiene un dieno, como el butadieno, presenta una dificultad inherente en la medida en que resulta un polímero denominado "popcorn" que es un material reticulado, que no se presta a las operaciones de moldeo. En consecuencia, hasta la fecha ha sido casi imposible obtener un

320530



terpolímero a base de estireno que tenga un buen equilibrio entre la claridad óptica, una temperatura de deformación por el calor moderadamente elevada y una buena resistencia a los choques. Cuando se conseguía obtener la excelencia

5. de unas de estas propiedades, siempre era inevitablemente a costa de otra propiedad. Por ejemplo, las composiciones de poliestireno que tienen una elevada resistencia a los choques, son opacas y presentan un punto de deformación por el calor más bien bajo. Por otro lado, las composiciones ópti-

10. camente claras, sin generalmente un poco quebradizas.

Los nuevos terpolímeros según la invención son composiciones que contienen estireno, y presentan un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Se preparan por polimerización en masa o en suspensión,

15. pero no en emulsión. Se eliminan los constituyentes diénicos para evitar el efecto "popcorn". Se sabe que, por copolimerización con un monomero, el cual cuando se polimeriza completamente sólo, dá un producto cauchoso, se pueden dar propiedades de elevada resistencia a los choques, a los polí-

20. meros y terpolímeros.

De acuerdo con la presente invención, se utilizan el isobutileno como comonomero. Los terpolímeros que contienen isobutileno han sido descritos con anterioridad, por ejemplo, en la Patente de los EE. UU. nº 2.833.746.

25. En este Patente, se describen unos terpolímeros que contienen de 40 a 80% de acrilonitrilo, de 5 a 45% en peso de estireno y de 10 a 30% en peso de isobutileno. Estas composiciones se obtienen por polimerización en emulsión. Estos terpolímeros presentan una resistencia a los

30. choques mejorada, pero estan exentos de claridad óptica y

320530



no son fáciles de moldear. Dado que los aditivos utilizados en los procedimientos en emulsión, los emulsionantes, los coloides estabilizantes y análogos, no pueden eliminarse completamente, se ven reducidas las propiedades óptica y

5. térmica del producto.

De acuerdo con la presente invención, se ha eliminado este inconveniente efectuando la polimerización en masa. Además, de acuerdo con la presente invención, se utiliza una proporción estireno/acrilo-nitrilo que es muy próxima de

10. la composición azeotrópica de la mezcla de estos dos componentes, a saber, tres partes en peso de estireno por una parte en peso de acrilonitrilo. A este sistema binario de monómeros, se añade un exceso de isobutileno y se efectúa la polimerización a una temperatura elevada y a presión. A pesar

15. del exceso de isobutileno, no se encuentra más que un máximo del 10% aproximadamente de este constituyente en el producto. El contenido preferido es de un 2 a un 8% de isobutileno. El exceso de comonomero de baja reactividad posee la ventaja de actuar como diluyente en el sistema de reacción,

20. lo que mejora la conductibilidad calorífica y facilita el control del procedimiento. El terpolímero obtenido por el nuevo procedimiento de la invención puede producirse de manera discontinua o continua. Posee unas propiedades de resistencia a los choques medias a superiores juntamente con

25. una claridad óptica, una temperatura elevada de deformación por el calor y una elevada resistencia a la flexión.

Un poliestireno típico posee una resistencia a los choques comprendida en el intervalo de 0,73 a 0,83 kg/cm/cm<sup>2</sup> (muestra no entallada, según la norma alemana DIN 53453) una

30. temperatura de deformación por el calor de 65-66°C aproxima-

320530



- damente (según Martens) y una resistencia a la flexión que puede llegar hasta los  $700 \text{ kg/cm}^2$ . Un copolímero estireno-acrilo-nitrilo que posee una buena claridad óptica presenta una resistencia a los choques de 1 a  $1,1 \text{ kg/cm/cm}^2$  una
5. temperatura elevada de deformación por el calor, es decir, de  $69$  a  $72^\circ\text{C}$  y una resistencia a la flexión próxima a los  $1260 \text{ kg/cm}^2$ . En los poliestirenos resistentes a los choques típicos, las elevadas resistencias a los choques alcanzan un valor de  $2,3$  a  $2,5 \text{ kg/cm/cm}^2$ , su temperatura de deforma-
10. ción por el calor es más baja y tiene unos valores comprendidos entre  $58$  y  $66^\circ\text{C}$ , pero su resistencia a la flexión es inferior a la del poliestireno ordinario y no sobrepasa los  $700 \text{ kg/cm}^2$ . Como se verá claramente en los ejemplos siguientes, el terpolímero según la presente invención posee una
15. resistencia a los choques superior a  $2,3 \text{ kg/cm/cm}^2$  y puede llegar hasta los  $5,0 \text{ kg/cm/cm}^2$ , aproximadamente, una temperatura de deformación por el calor superior a  $68^\circ\text{C}$  y una resistencia a la flexión que sobrepasa los  $700 \text{ kg/cm}^2$ .

- Otra ventaja considerable de la nueva composición
20. según la presente invención, con relación al copolímero clásico de estireno-acrilo-nitrilo es una sensible disminución de la velocidad de propagación de las fisuras medida por el aparato de la General Electric para la medida de la resistencia a los choques por caída de una bola, o por procedimientos
25. semejantes.

- El nuevo terpolímero de la invención posee una excelente claridad óptica y, a pesar de su elevada temperatura de deformación por el calor que es comparable a la de los copolímeros de estireno-acrilo-nitrilo caracterís-
30. ticos producidos con el fin de obtener esta propiedad, tie-

320530



ne la ventaja de moldearse con mucha más facilidad. La temperatura de tratamiento del nuevo terpolímero es de 182-193°C, en vez de 216°C para el copolímero antes mencionado.

El nuevo terpolímero de la invención contiene aproximadamente de 20 a 40% en peso de acrilonitrilo, de 2 a 10% en peso de isobutileno y el resto de estireno. El procedimiento de polimerización se realiza a temperaturas elevadas situadas entre 60 y 200°C, preferentemente entre 100 y 120°C aproximadamente.

10. El procedimiento según la invención se realiza en presencia y en ausencia de un catalizador productor de radicales libres.

Si se opera sin catalizador, el procedimiento se desarrolla por iniciación térmica a una temperatura práctica de 80-120°C aproximadamente. En este caso, es conveniente operar en presencia de un agente regulador de la longitud de cadena (ver el Ejemplo 3), con el fin de evitar un peso molecular demasiado elevado del producto.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar por esto su alcance.

#### EJEMPLO 1

Se carga una ampolla de vidrio de pared gruesa con 30 gr. de estireno, 10 gr. de acrilonitrilo conteniendo 0,05 gr. de azobisisobutironitrilo, y se añaden 8 gr. de isobutileno después del enfriamiento a 25°C. La ampolla se refrigera en aire líquido, se desgasifica a presión reducida (0,01 mm/Hg), se sella, se introduce en un horno giratorio y se mantiene durante un período de 48 horas a 80-85°C y durante otras 24 horas a 110-115°C. La ampolla de vidrio se refrigera por debajo de 0°C, se abre para de-

320530



9 DIC 1966

jar escapar el isobutileno que no ha reaccionado, se rompe la ampolla y se pesa su contenido. Se observa una conversión casi completa, calculada sobre la base del estireno y del acrilonitrilo, y se recuperan 5,5 gr. de isobutileno

5. aproximadamente.

Para eliminar todo rastro de los monómeros que no han reaccionado, se coloca el terpolímero en un horno de vacío a 60°C durante 4 días.

Se mide la viscosidad del terpolímero obtenido en un viscosímetro de Oswald (solución, de 1% del terpolímero en el cloroformo) y se comprueba que es igual a 2,4 - 2,85. El microanálisis da los siguientes resultados: C (%) 85-86, H (%) 7.5 - 7.6 y N (%) 6.0, lo que corresponde a la siguiente composición ponderal : estireno - 71 %, acrilonitrilo - 23 %, isobutileno - 6 %.

El terpolímero se muele y moldea con ayuda de una máquina standard de laboratorio de moldeo por inyección. Las propiedades mecánicas y térmicas de la muestra son las siguientes:

20. Resistencia a los choques (Kg/cm/cm <sup>2</sup> )	3,2 - 5,0
Temperatura de deformación por el calor (°C, según Martens)	68 - 70
Resistencia a la flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	1.000 - 1.200

El terpolímero es ópticamente claro y casi incoloro. Tiene buenas propiedades de deformación plástica y pequeña contracción en el moldeo.

EJEMPLO 2

Se carga un reactor tubular de acero inoxidable de vacío y con una potente refrigeración, con una mezcla de reacción consistente en 225,0 gr. de estireno, 75,0 gr.

320530



- de acrilonitrilo conteniendo 0,36 gr. de azobisisobutironitrilo y 60,0 gr. de isobutileno. El recipiente se cierra de manera estanca, se calienta durante 24 horas a 90°C, durante 24 horas a 110°C y durante 24 horas a 130°C. Al final de
5. este período se abre la válvula de salida para dejar escapar el isobutileno que no haya reaccionado. Después de algún tiempo, se hace el vacío en el reactor (0,01 mm/Hg) y se calienta durante 6 horas a 100°C. Se recoge el isobutileno que no ha reaccionado y se pesa; se obtiene una conversión casi
10. completa en estireno-acrilo-nitrilo.

- Se extruye el terpolímero a 190°C a través de una boquilla fijada a la base del reactor. Las varillas obtenidas se muelen y se someten a la operación de moldeo por inyección como en el Ejemplo 1. Se obtiene una viscosidad,
15. unos contenidos en C, N, H, idénticos, así como unas propiedades térmicas y mecánicas idénticas a las obtenidas en el Ejemplo 1.

### EJEMPLO 3

- Se efectúa la reacción como en el Ejemplo 1, pero
20. con una carga consistente en 62,6 gr. de estireno, 20,8 gr. de acrilonitrilo y 16,6 gr. de isobutileno y con 0,15 gr. de butil-hidroxitolueno (B.H.T.).

- Después de un período de reacción de 72 horas a 85-90°C, se obtiene una conversión casi completa sobre la
25. base del estireno y el acrilo-nitrilo. El producto tiene una proporción de estireno del 70% y una proporción de acrilonitrilo de 25%, consistiendo el resto en isobutileno. La resistencia a la tracción del producto es de 686 kg/cm<sup>2</sup>, la resistencia a la flexión de 784 kg/cm<sup>2</sup>, siendo su temperatura de deformación por el calor de 77,5°C y su resistencia
30. a los choques de 3,4 kg/cm/cm<sup>2</sup>.

320530



Después de un periodo de reacción de 48 horas, se obtiene una conversión de 65% sobre la base del estireno.

N O T A

5. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS TERPOLIMEROS DE ESTIRENO-ACRILONITRIL-ISOBUTILENO", con Prioridad de la demanda de Patente en
10. Inglaterra nº 50.194, de fecha 9 de Diciembre de 1964, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1ª.- Procedimiento de preparación de nuevos terpolímeros de estireno-acrilo-nitrilo-isobutileno, del tipo que comprende de un 20 al 30% en peso de acrilo-nitrilo, de 2 al 8% de peso de isobutileno y el resto estireno, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar acrilo-nitrilo y estireno en la relación deseada determinada de antemano con un exceso de isobutileno, en presencia o en
20. ausencia de un catalizador a una temperatura elevada y a presión, en una atmósfera sensiblemente exenta de oxígeno hasta que tenga lugar la reacción deseada y en eliminar las materias volátiles.

25. 2ª.- Procedimiento de preparación de nuevos terpolímeros de estireno-acrilo-nitrilo-isobutileno, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el procedimiento se pone en práctica a una temperatura situada en el intervalo de 60 a 200°C. y preferentemente entre 100 y 120°C.

30. 3ª.- Procedimiento de preparación de nuevos terpolímeros de estireno-acrilo-nitrilo-isobutileno, según

320530



reivindicación 1ª y caracterizado porque si el procedimiento se pone en práctica sin catalizado, es preciso operar en presencia de un agente regulador de la longitud de la cadena.

4ª.- Procedimiento de preparación de nuevos terpo-

5. límeros de estireno-acrilo-nitrilo-isobutileno, según reivindicación 1ª y caracterizado porque el exceso de isobutileno es aproximadamente igual a dos - diez veces el contenido en isobutileno del producto final.

5ª.- Procedimiento de preparación de nuevos terpo-

10. límeros de estireno-acrilo-nitrilo-isobutileno, según reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 4ª, caracterizado por el terpolimero así obtenido porque posee una resistencia a los choques superior a 2,3 kg/cm/cm<sup>2</sup> (según la norma alemana DIN 53453), una temperatura de deformación por el calor (según Martens) superior a 68°C aproximadamente y una resistencia a la flexión superior a 700 kg/cm<sup>2</sup> y comprende de 20 a 40% en peso de acrilonitrilo, de 2 a 10% en peso de isobutileno y de 50 a 78% en peso de estireno.

6ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS TERPO-

20. LÍMEROS DE ESTIRENO-ACRILÓ-NITRILÓ-ISOBUTILENO.

Según queda sustancialmente descrito en la presen-

.../..

320530

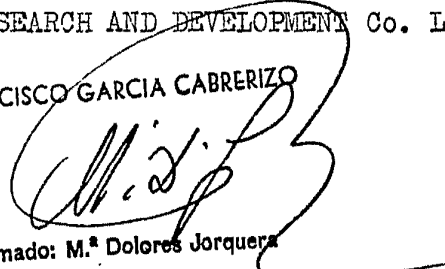


te memoria, que consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 de Diciembre de 1965

YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT Co. Ltd.  
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

  
Firmado: M.ª Dolores Jorquera