

358 625

PATENTE DE INVENCION

Memoria Descriptiva.

28



sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA TERMOPLASTICA "

Solicitante: UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en
1230 Avenue of the Americas, New York, Estado de New York,
EE.UU. de A.

La presente invención está relacionada con mezclas de resina y goma plástica, refiriéndose en particular a una mezcla de una resina de polisulfona y un plástico de goma de acrilonitrilo-butadieno-estireno (en adelante denominado un "plástico de goma ABS" o "resina ABS").

5.



Se ha comprobado que una mezcla de una resina de polisulfona y un plástico ABS tiene propiedades de fluencia sorprendentemente buenas y en ciertos casos fluye más fácilmente ya sea que la resina o la goma plástica o sobre sí misma. En ciertos casos esta fluencia mejorada se logra en conjunción con una temperatura térmica de doformación muy elevada. En general las mezclas de la presente invención también pueden exhibir una buena resistencia a la flexión y a los impactos. Las mezclas contienen una proporción mayor de resina de polisulfona son también usualmente auto-extinguibles.

5.

10.

De acuerdo a la presente invención se provee una mezcla de una poliarilen poliéter polisulfona termoplástica lineal y un plástico de goma de acrilonitrilo-butadieno-estireno. La mezcla preferiblemente contiene de 10 a 90 partes en peso de resina de polisulfona y correspondientemente de 90 a 10 partes en peso del plástico de goma ABS. Otras proporciones preferidas para la mezcla incluyen de 40 a 80, 40 a 60 y también desde aproximadamente 60 a aproximadamente 70 partes en peso de resina de polisulfona con cantidades correspondientes de plástico de goma ABS. En general la mezcla contiene preferiblemente 50 partes en peso de resina de polisulfona.

15.

20.

Se apreciará que el material óptimo de polisulfona para la mezcla varía con los diferentes tipos de resina de polisulfona y plástico de goma ABS. En general la cantidad óptima es con la que se obtiene la mejor combinación de viscosidad manifiesta y temperatura de deformación térmica para la mezcla.

25.

El plástico de goma ABS utilizado puede ser cualquiera de la amplia variedad de las composiciones de plásticos de gommas de polímeros termoplásticos que contiene acrilonitrilo, butadieno y estireno combinado. Ahora se comprenderá bien que la expresión ABS incluye los plásticos de gommas en los cuales otros monómeros estricta

30.

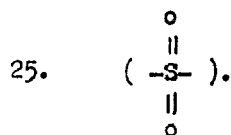


- mente relacionados tales como alfa metil estireno, metacrilonitrilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo que pueden sustituir parcial o totalmente el estireno o el acrilonitrilo. De este modo el plástico de goma ABS puede ser del tipo de copolímero de injerto o
5. del tipo de mezcla física (polimezcla) o una combinación de los dos. Los copolímeros de injerto ABS convencionales son realizados copolimerizando con injertos los monómeros formadores de resina, a saber estireno y acrilonitrilo, sobre una estructura fundamental de caucho de polibutadieno previamente preparado o una estructura
 10. fundamental de caucho de copolímero de butadieno-estireno, en el copolímero de injerto final la porción resinosa y la porción gomosa se supone que están en gran proporción químicamente combinados. El copolímero de injerto se puede obtener mediante una técnica de polimerización en emulsión, en la cual un látex previamente preparado de polibutadieno o caucho similar, que sirve como estructura
 15. fundamental es sometido a las condiciones de polimerización en emulsión con una mezcla monomérica de estireno y acrilonitrilo emulsionado en la misma. Alternativamente, el copolímero de injerto se puede preparar mediante los métodos de polimerización en solución o
 20. por la técnica denominada de glóbulo-masa. Por otra parte, el tipo de mezcla física de ABS es típicamente una mezcla de caucho butadieno-acrilonitrilo con resina de estireno-acrilonitrilo preparada en forma separada. En algunos casos, el polímero de injerto del tipo ABS se mezcla con una cantidad adicional de una resina de estireno acrilonitrilo preparada en forma separada y/o un caucho de butadieno-acrilonitrilo. Cualquiera de dicho tipo de resina ABS es
 25. adecuada para mezclar con la resina de polisulfona termoplástica de acuerdo con la presente invención. En algunos casos, el polímero ABS se puede mezclar con otras resinas, tal como resinas vinílicas, especialmente
 30. cloruro de polivinilo.



5. El material ABS tiene tanto un componente gomoso (por ejemplo: una estructura fundamental de polibutadieno o butadieno-estireno o un componente de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo) y un componente resinoso (estireno-acrilonitrilo), y por lo tanto se lo considera normalmente como un tipo de material de "plástico de goma". Generalmente la proporción del componente gomoso en el plástico de goma ABS es de 5 al 35% mientras que la proporción de resina es correspondientemente de 95 a 65%. La proporción total de acrilonitrilo, butadieno y estireno por lo general está dentro de las siguientes proporciones: 10 al 40% de acrilonitrilo; 5 al 65% de butadieno y 25 al 85% de estireno. Los ejemplos de dichos plásticos de goma están indicados en las patentes estadounidenses números 2.439.202; 2.600.024; 2.820.773; 3.111.501; 3.198.853 y 3.261.887.

15. Las resinas de polisulfona que se pueden utilizar son convenientemente definidas como compuestos de poliarileno en los cuales las unidades arileno se entremezclan al azar con ligaduras de éter y sulfona. Preferiblemente no deben existir dos ligaduras de éter (-O-) directamente unidas al mismo grupo arileno y la cadena de polímero debido a que las buenas propiedades de deformación térmica es posible que no se logren totalmente. Preferiblemente, por lo menos el 25% de las ligaduras entre los grupos arileno son grupos de sulfonas



30. Por lo general aproximadamente 1/3 de las ligaduras son grupos de sulfonas. Aparte de las ligaduras de éter y sulfona, los grupos de arileno pueden estar ligados directamente entre sí o pueden estar separados por grupos inertes, por ejemplo: grupos de al-



quilideno tal como los grupos de isopropilideno, que aparecen en la cadena cuando el bifenol A se utiliza en la preparación de la polisulfona.

Las propiedades de la mezcla de la resina de polisulfona y el plástico de goma ABS pueden ser dispuestos para cumplir con una variedad de requerimientos modificando la calidad y tipo de la polisulfona empleada. Además las propiedades de la resina de polisulfona se pueden modificar variando los tipos y proporciones de las diferentes ligaduras entre los grupos de arileno en la cadena polimérica dado que estas propiedades dependen del poder del electrón separado o el electrón donante de las diferentes ligaduras.

Otra consideración útil de las resinas de polisulfona que se pueden utilizar puede hallarse en la patente británica N° 1.060.546 y en partes de la patente estadounidense N° 3.264.536 la cual se extiende a un grupo más amplio de resinas que aquellas que se pueden incorporar convenientemente en las mezclas de la presente invención. Los grupos de arileno también pueden llevar sustituyentes nucleares inertes.

Los ejemplos de resinas de polisulfona que se pueden utilizar en la mezcla de la presente invención incluyen aquellas que se preparan partiendo de 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano y 4,4'-diclorodifenilsulfona y diferentes productos de reacción equivalentes, tales como aquellos que se preparan partiendo de 4,4'-diclorodifenilsulfona con el bifenol de benzofenona o el bifenol de acetofenona o el bifenol de vinil ciclohexano o 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.

La mezcla de la presente invención se prepara convenientemente mezclando juntos el plástico de goma ABS y la resina de polisulfona en las proporciones deseadas. La mezcla se puede efectuar



con la ayuda de cualquier dispositivo mezclador adecuado que se utiliza convenientemente para mezclar cauchos o plásticos tal como un mezclador a rodillo o un mezclador interno. Con el fin de facilitar una mezcla a fondo de los polímeros, la mezcla se lleva a cabo preferiblemente a temperatura elevadas que son suficientes para ablandar los polímeros, de modo que son bien dispersados y entremezclados entre sí. La temperatura de la mezcla variará en general con el plástico de goma ABS especial y la polisulfona especial empleada, por lo general la polisulfona, que es el material de ablandamiento a temperatura más elevada, regirá la temperatura de la mezcla seleccionada. La mezcla continua hasta que se obtiene una mezcla uniforme.

Además de la resina polisulfona y el plástico de goma ABS, las mezclas de la presente invención pueden, si se desea, contener otros ingredientes modificadores, incluyendo pigmentos o rellenos, agentes estabilizadores, auxiliares de elaboración, lubricantes o agentes liberadores de moldes. Las mezclas se pueden elaborar sin agentes sopladores, para obtener materiales expandidos.

Las mezclas basadas en un copolímero de injerto del tipo de plásticos de goma ABS son las preferidas, especialmente desde el punto de vista de la resistencia a los impactos, aunque las mezclas basadas en el tipo de polimezcla (mezcla física de plásticos de goma ABS) tienen una razonable resiliencia cuando se las compara con un material a base de cloruro de polivinilo o similar.

Las mezclas de la presente invención pueden ser aptas para ser empleadas en muchas aplicaciones que requieran un plástico resistente a temperaturas elevadas, resistente a los impactos y auto-extinguibles. Los ejemplos de dichas aplicaciones incluyen los artículos industriales y del hogar y aplicaciones en automotores. Las mezclas de la presente invención tienen una gran ventaja, pues variando



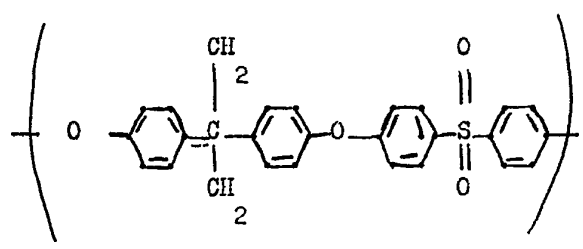
la relación de plástico de goma ABS a resina de polisulfona pueden ser aptas para los métodos de fabricación convencionales, especialmente el moldeo por inyección y también extrusión y moldeo por soplado. Por lo tanto, las mezclas de la presente invención se pueden emplear para fabricar cabinas de camiones (camionetas) y remolques o carrocerías. Los laminados se pueden preparar incluyendo una capa expandida de la mezcla de la presente invención. En partes fabricadas partiendo de la mezcla de esta invención, la resiliencia es notable que no depende únicamente del espesor de las partes.

La invención será ahora ilustrada con referencia a los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes están expresadas en peso.

EJEMPLO 1

Se prepara un plástico de goma ABS conteniendo 22,2% de acrilonitrilo, 26,5% de butadieno y 51,3% de estireno, mezclando 53 partes de un copolímero de injerto con 47 partes de resina de estireno-acrilonitrilo que se prepara en forma separada. El copolímero de injerto que se emplea es un copolímero de injerto de 34 partes de estireno y 16 partes de acrilonitrilo injertado sobre 50 partes de polibutadieno. La resina de estireno-acrilonitrilo utilizada contiene 71% de estireno y 29% de acrilonitrilo.

El plástico de goma ABS se mezcla con una polisulfona termoplástica que tiene unidades repetidas que tienen la fórmula estructural.



Mezclando juntos los dos materiales en un mezclador Banbury a 238°C



durante dos minutos. Las diferentes mezclas son luego laminadas sobre un laminador a 190°C y cortados en forma de cubos.

5. Para determinar las propiedades del flujo de las mezclas, la viscosidad manifiesta se midió en un reómetro capilar Instron, Modelo TTC, MCR. Para este fin, se preparan varillas de 12,70 centímetros por 0,95 centímetros moldeando por inyección el material a ser ensayado. Cada varilla es ensayada a 232,22°C en el barril del reómetro. Un émbolo buzo es luego presionado hacia abajo en la parte superior de la varilla caliente forzando la varilla a fluir
10. capilarmente a través de un diámetro de 1,52 milímetros que tiene una relación de longitud a diámetro de 33. El émbolo buzo desciende a una velocidad constante de 0,25 milímetros por minuto, y se mide además la fuerza requerida para extruir la varilla a través del capilar. La velocidad del émbolo buzo empleado es tal que produce regímenes de corte evidentes que corresponden aproximadamente con aquellos de una máquina viscómetro Mooney con una marcha de
15. 2 rpm.

- Los resultados, tal como se indican en la Tabla I, indican que las mezclas de ABS y polisulfona fueron capaces de ser extruidas mejor que cualquier ABS puro o polisulfona pura utilizada
20. en las mezclas. Las ventajas principales del flujo mejorado incluyen temperaturas de elaboración más bajas; capacidad de ciclos más cortos para moldear partes complicadas, menor tensión en las partes moldeadas, un mejor acabado de la superficie de la parte y un
25. diseño de molde más simple.

En la relación de 40-80% de polisulfona y más especialmente en la relación de 50%-70% de polisulfona, el comportamiento de la temperatura de deformación térmica es especialmente notable. Por lo tanto, la temperatura de deformación térmica de la mezcla aumenta lentamente a medida que aumenta el porcentaje de polisulfona



hasta que se alcanza el nivel del 40%. Sobre el 40% de polisulfona, la temperatura de deformación térmica aumenta rápidamente a medida que aumenta el porcentaje de polisulfona. Esta es, sorprendentemente, un área de excelentes propiedades de flujo en la mezola. Al 5. 40% de una polisulfona particular comercialmente disponible, la temperatura de la deformación térmica de la mezcla es de 41,6°C, inferior a la temperatura de la polisulfona pura. A una polisulfona del 60%, la diferencia es solo de -6°C. En otras palabras, un aumento del 20% en la concentración de esta polisulfona basada en 10. el peso total de la mezcla provocó la temperatura de deformación térmica de la mezcla para aumentar el 71,6% de la diferencia de la temperatura de la deformación térmica entre la polisulfona pura y el ABS puro.

Además de la combinación inesperada de las características de flujo y la temperatura de deformación térmica, esta mezcla 15. de polisulfona y ABS posee otras propiedades valiosas. Estas propiedades incluyen una excelente resiliencia y una alta resistencia a la flexión. Las mezclas mantienen la mayor parte de las características convenientes de la polisulfona y además cubren una excelente mejora en la resiliencia principalmente contribuida por la parte 20. de ABS de la mezcla.

TABLA I

PROPIEDADES FISICAS DE LAS MEZCLAS DE POLISULFONA-ABS

	0	10	20	30	40	50
25. % de Polisulfona	100	90	80	70	60	50
% de ABS, del tipo de injerto SAN						
Ensayo de impacto Izod con una muesca de 6,35 mm.Kg fuerza/cm	39	34	33	32	30	23
Temperatura de deformación térmica, °C 18,56 Kg/cm ²	100	102	100	103	107	137
30. Resistencia a la flexión, Kg/cm ²	538	573	634	682	713	798



	Viscosidad manifiesta 232°C, Poise, x10 ⁵	7,6	7,3	7,4	7,2	7,6	6,7
	Auto extinguidora	No	No	No	No	No	Si
	% de Polisulfona	60	70	80	90	100	
	% de ABS, del tipo de injerto SAN	40	30	20	10	0	
5.	Ensayo de impacto Izod con una muesca de 6,35 mm.Kg fuerza/cm	21	17	15	12	6	
	Temperatura de deformación térmica, °C 18,56 Kg/cm ²	155	157	163	157,7	166,6	
	Resistencia a la flexión, Kg/cm ²	896	891	945	-	1068	
10.	Viscosidad manifiesta 232°C, Poise, x10 ⁵	6,9	8,2	17,0	15,2	25,6	
	Auto extinguidora	Si	Si	Si	Si	Si	

La Tabla I también indica que las mezclas también tienen una alta resiliencia y una buena resistencia a la flexión.

La propiedad de auto-extinción indicada en la Tabla I
15. fué medida por ASTM D635-63.

EJEMPLO II

Se prepara un plástico de goma ABS mezclando 67% de resina de estireno-acrilonitrilo con 33% de caucho de butadieno-acrilonitrilo. El plástico de goma ABS producido tiene un contenido total
20. de 49% de estireno, 19% de butadieno y 32% de acrilonitrilo.

El plástico de goma ABS polimezclada resultante fué mezclada con la resina de polisulfona utilizada en el Ejemplo I. El método de mezclar y las propiedades indicadas en la siguiente Tabla también son de acuerdo al procedimiento del Ejemplo I.

25. TABLA II

PROPIEDADES FISICAS DE LA MEZCLA DE POLISULFONA-ABS

	% de Polisulfona	0	10	30	40	50
	% de ABS	100	90	70	60	50
30.	Temperatura de deformación térmica, °C, 18,56 Kg/cm ²	92,7	93	95	99	106



	Resistencia a la flexión, Kg/cm ²	431	486	587	648	715
	Viscosidad manifiesta 232°C, Poise, x10 ⁵	9,75	9,30	8,84	8,85	8,89
	% de Polisulfona	60	70	90	100	
5.	% de ABS	40	30	10	0	
	Temperatura de deformación térmica, °C, 18,56 Kg/cm ²	134	155	165	166,6	
	Resistencia a la flexión, Kg/cm ²	844	863	1054	1068	
10.	Viscosidad manifiesta 232°C Poise, x10 ⁵	8,85	10,5	16,1	25,6	

En la Tabla II puede observarse que la viscosidad manifiesta de la mezcla permanece relativamente constante en un nivel aproximadamente igual a o inferior a la del plástico de goma ABS puro hasta que se alcanza el nivel de 70% de la polisulfona y están aún apreciablemente por debajo de la polisulfona pura aún a un nivel del 90%. Dado que la temperatura de deformación térmica de las mezclas aumenta rápidamente a medida que aumenta el porcentaje de polisulfona de 40% al 70%, las mezclas de este ejemplo contienen aproximadamente del 65 al 75% en peso de polisulfona y tienen una buena proporción de las ventajas de ambos materiales.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. N° 671.654 de 29 de septiembre de 1.967 accogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita



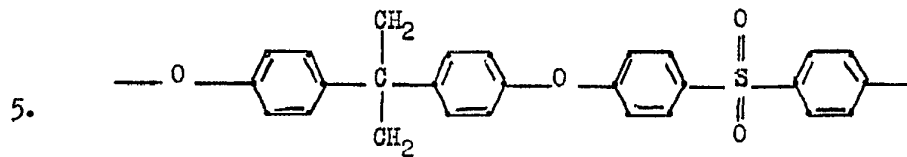
1968

Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA TERMOPLASTICA ", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de una resina termoplástica, caracterizada porque comprende mezclar una resina poli-arileno poliéter polisulfona termoplástica lineal con un plástico de goma de acrilonitrilo-butadieno-estireno.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan de 10 a 90 partes en peso de la resina de polisulfona con 90 a 10 partes en peso de la goma plástica.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se mezclan de 40 a 80 partes en peso de la resina de polisulfona.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezclan por lo menos 50 partes en peso de la resina de polisulfona.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezclan desde aproximadamente 60 a 70 partes en peso de la resina de polisulfona.
20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos el 25% de las ligaduras entre los grupos arileno en la resina polisulfona son grupos sulfona.
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque aproximadamente un tercio de dichas ligaduras son un grupo sulfona.
30. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de polisulfona contiene ligaduras de alquilideno entre grupos arileno.
30. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



anteriores, caracterizado porque la resina de polisulfona contiene unidades repetidas que tienen la fórmula:



10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plástico de goma ABS contiene un copolímero de injerto de estireno y acrilonitrilo sobre una estructura fundamental gomosa de un copolímero de polibutadieno o butadieno-estireno.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plástico de goma ABS contiene resina de estireno-acrilonitrilo preparada en forma separada.

15. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plástico de goma ABS contiene una mezcla de copolímero de butadieno-acrilonitrilo, un caucho y una resina de estireno-acrilonitrilo.

20. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente gomoso en el plástico de goma ABS constituye de 5 al 35% en peso y el componente resinoso es correspondientemente de 95 al 65% en peso.

25. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plástico de goma ABS contiene de 10 al 40% en peso de unidades de acrilonitrilo, del 5 al 65% en peso de unidades de butadieno y de 25 a 85% en peso de unidades de estireno.

30. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se adicionan también uno o más pigmentos, rellenos, agentes de estabilización, auxiliares de elabora-



ción, lubricantes, agentes liberadores o agentes insufladores.

16.- " Procedimiento para la obtención de una resina termoplástica", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 SEP. 1968

UNIROYAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz