



P.- 41.903
Case 67:558

JUL 1958

368442

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN **por 20 años**

a nombre de SINCLAIR-KOPPERS COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 440 College Park Drive, Monroeville, Pennsylvania, Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN MULTIPOLIMERO EN PERLAS" (Clase Internacional C08f).



Es conocida la producción de polímeros de impacto, de acrilonitrilo, polímero de butadieno, y estireno, disolviendo el polímero de butadieno y el acrilonitrilo monómero en estireno monómero para formar una solución de los mismos, y dispersando luego esta solución en un sistema de suspensión acuosa, y polimerizando para formar un multipolímero en perlas. Tales multipolímeros tienden a tener defectos superficiales o "ventanas", probablemente debido a la presencia de polímero de butadieno en forma de unidades discretas o geles en el multipolímero. Cuando se añaden pigmentos o colorantes al multipolímero, estas ventanas impiden la dispersión uniforme de los mismos, y producen un producto manchado o con defectos. Además, tales multipolímeros padecen de poco brillo y malas propiedades de fluidez.

Se ha hallado que si la porción de polímero de butadieno de tal multipolímero es reemplazada en parte por un copolímero de bloque elastómero de butadieno y estireno, se puede producir un multipolímero en sistemas de suspensión de perlas, que no tiene defectos en el polímero y que tiene gran brillo y buenas propiedades de fluidez.

Se preparan plímeros en perla, de acrilonitrilo-polibutadieno-estireno, de alto impacto, que tienen grandes índices de brillo, y valores del índice de fluidez mayores que 1,0 por un procedimiento en el que se usa una nueva composición de doble caucho. Los nuevos polímeros de impacto se producen polimerizando en suspensión acuosa de 15 a 20% en peso de una solución de elastómeros consistente en caucho de polibutadieno y un copolímero de bloque de butadieno-estireno que contiene de 73 a 77% de butadieno y



de 27 a 23% de estireno, en una mezcla de 50 a 65% en peso de estireno y de 20 a 30% en peso de acrinonitrilo,, a temperaturas de 70 a 80°C, durante un periodo de 7 a 11 horas, y de 115 a 125°C durante un periodo de 4 a 8 horas.

5 Los multipolímeros de alto impacto contienen de 15 a 20% en peso de los elastómeros polibutadieno y copolímero de polibutadieno-estireno-; de 50 a 65% en peso de estireno; y de 20 a 30% en peso de acrinonitrilo. La porción elastómera comprende de 25 a 75% en peso de polibutadieno y de 75 a 25% de un copolímero de bloque que consiste esencialmente de 73 a 77% en peso de butadieno y de 27 a 23% en peso de estireno. El uso de menos de aproximadamente 25% de copolímero de bloque causa una perjudicial reducción de las propiedades de fluidez del multipolímero, perjudicial mientras que el uso de más de aproximadamente 75% reduce significativamente las propiedades de impacto del multipolímero resultante.

15 El copolímero de bloque que constituye de 75 a 25% en peso de la porción elastómera del multipolímero de alto impacto es un copolímero que tiene de 73 a 77% en peso de butadieno y de 27 a 23% en peso de estireno, y se puede ilustrar esquemáticamente como - BBBBBBBBBB - SSS -, donde B significa una unidad de butadieno y S significa una unidad de estireno. Si el copolímero de bloque contiene más de aproximadamente 77% de butadieno, el multipolímero producido padecerá de malas propiedades de fluidez, mientras que el uso de copolímeros de bloque que tienen menos de aproximadamente 73% de butadieno no da las propiedades de impacto deseadas. El resto de la porción elastómera del multipolímero de alta impacto comprende un polímero de po-



límnero de polibutadieno usual, incluyendo diversos polímeros de butadieno del tipo estereoespecífico.

5 El contenido de estireno y acrilonitrilo en el multipolímnero es importante, siendo estireno de 50 a 65% en peso del multipolímnero, y siendo acrilonitrilo de 20 a 30%. Si los contenidos de estireno y acrilonitrilo están fuera de estos intervalos prescritos, el multipolímnero no tendrá las propiedades de alto impacto, brillo y fluidez que resultan de seguir el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, manteniendo constante la porción elastómera y aumentando la porción de estireno se provocará fragilidad en el multipolímnero, y reduciendo de las propiedades de resistencia a disolventes. Si se mantiene constante el contenido de acrilonitrilo y se aumenta la porción de estireno, se produce un multipolímnero que tiene propiedades reducidas de impacto. Por otra parte, si se mantiene constante la porción elastómera y se disminuye la porción elastómera y se disminuye la porción de estireno, se produce un polímnero duro y es difícil la solubilidad del elastómero en la mezcla monómera. Manteniendo constante el contenido de acrilonitrilo y aumentando la porción elastómera se tendrán también problemas de solubilidad del elastómero en la solución monómera.

25 El procedimiento de la presente invención comprende disolver primero la porción elastómera del multipolímnero, en una solución formada por el estireno y el acrilonitrilo a usar. Los elastómeros se introducen en la solución de estireno-acrilonitrilo, y la mezcla se agita y calienta a una temperatura moderada, aproximadamente 50°C, con agitación. Al cabo de un periodo de aproximadamente 3 a 5 horas,

11.7.69

- 4 -

**POOR
QUALITY**



los elastómeros se disuelven completamente en el acrilonitrilo y el estireno, formando una solución viscosa.

Después de la disolución de los elastómeros en la solución de estireno-acrilonitrilo, se añaden a la solución los catalizadores y modificadores deseados. Entre los catalizadores útiles se incluyen los catalizadores que inician por radicales libres, tales como peróxidos orgánicos, incluyendo peróxido de benzóilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de lauroílo, y otros catalizadores que producen radicales libres, tal como el azo-bis-isobutironitrilo. Los catalizadores están presentes generalmente en cantidad de aproximadamente 0,5 a 2,5% en peso, basado en el contenido combinado de monómero y elastómero. En el presente procedimiento se usa preferiblemente un sistema catalítico doble, usando aproximadamente de 0,5 a 2% de un iniciador a baja temperatura (aproximadamente de 70 a 80°C), tal como peróxido de lauroílo, y usando aproximadamente de 0,01 a 0,5% de un iniciador a alta temperatura (aproximadamente de 115 a 125°C), tal como perbenzoato de terc-butilo.

Además, se puede añadir un antioxidante a la solución de los elastómeros, estireno y acrilonitrilo. La presencia de un antioxidante en la receta producirá un producto no descolorado. Son especialmente útiles los antioxidantes del tipo fenólico, tal como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, u otros tipos fenólicos alcoholados, tal como el antioxidante de tipo fenólico alcoholado líquido vendido por Neville Chemical Company con la marca registrada Nevastain A^(R). En general, se usa aproximadamente de 0,25 a 2,5 en peso de antioxidante, basado en la mezcla monómera combinada.



Para el control del peso molecular, se pueden añadir a la mezcla la polimerización agentes de transferencia de cadena adecuados. Entre los agentes de transferencia de cadena útiles se incluyen los alcoholmercaptanos normales o terciarios que tienen de 4 a 16 átomos de carbono, tales como terc-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano. Entre otros agentes útiles se incluyen los alcohol inferior-xantógenos, tal como diisopropilxantógeno; alfa-bromoetilbenceno; alfa-cloroetilbenceno; tetrabromuro de carbono; dímero de alfa-metilestireno; y similares. Tales modificadores se añaden generalmente en cantidad de aproximadamente 0,4 a 1,5% basado en la mezcla combinada de monómero-elastómero.

La solución de monómero-elastómero se polimeriza bajo atmósfera inerte de nitrógeno u otro gas inerte, en suspensión acuosa, dando un multipolímero en perlas, Los sistemas de suspensión adecuados comprenden aquellos sistemas acuosos que contienen agentes de suspensión inorgánicos tales como los descritos en la patente de A`Alelio EE.UU. 2.983.692, en combinación con un agente tensoactivo aniónico, y los agentes de suspensión orgánicos descritos en Buchholtz y otros, EE.UU. 2.950.261.

La relación tiempo-temperatura necesaria para producir el multipolímero de gran brillo y alto impacto de la presente invención comprende una secuencia de polimerización en dos etapas. La suspensión acuosa de la solución de elastómero-monómeros en agua se calienta y una temperatura de 70 a 80°C durante aproximadamente de 7 a 11 horas. Los tiempos más cortos dan una conversión insuficiente, mientras que los tiempos más largos son ineficaces, debi-



do al agotamiento del catalizador. Preferiblemente, la mezcla de polimerización se calienta a de 70 a 80°C g hasta que haya tenido lugar al menos el 80% de la conversión de los monómeros, y luego se eleva la temperatura para completar la polimerización. Después del periodo de calentamiento a menor temperatura, la temperatura se eleva hasta de 115 a 125°C, y se continúa la polimerización durante de 4 a 8 horas. Esto permite una conversión de los monómeros sustancialmente total.

Después de la secuencia de polimerización, se retira del reactor la mezcla de reacción, se separan los monómeros residuales, preferiblemente por destilación con vapor de agua, y se enfría. Se acidifica la mezcla, y las perlas de multipolímero se retiran de la suspensión acuosa, mediante una centrifuga o similar, y se secan. Luego se pueden extruir las perlas de polímero, para darles forma de gránulos, por medios usuales, añadiéndose preferiblemente aditivos o más estabilizadores durante la operación de mezcla y extrusión.

Los multipolímeros producidos según la presente invención tienen excelentes características de impacto y fluidez. Las propiedades de impacto de determinaron por ensayos de impacto Izod, que muestran la resistencia del material a una carga de choque. El ensayo, según ASTM D 256, implica practicar una muesca en probetas que se ponen en las mandíbulas de una máquina y son golpeadas por un péndulo de peso conocido. Las propiedades de fluidez fueron medidas como índices defluidez, es decir, cantidad de material que se puede forzar a través de un orificio de 2,1 mm cuando se somete a una fuerza de 2160 g, durante 10 min a 190°C,



5 generalmente según ASTM D 1238-65T. También se determinaron otras propiedades físicas por métodos ASTM, tales como la resistencia a la tracción, D 638-64T; módulo, D-638; límite aparente de resistencia a la tracción, D-638; alargamiento en el límite de elasticidad aparente y alargamiento a la rotura, D-638; y temperatura de distorsión térmica, D-648.

La invención se ilustra más mediante los siguientes ejemplos.

10

EJEMPLO I

A un reactor que tenía un impulsor de 3 aspas se añadieron 100 partes de agua que tenía, como agentes de suspensión, 2,0 partes de fosfato tricálcico y 1,0 parte de beta-tetrahidronaftalensulfonato sódico. Se añadió al medio acuoso agitado una mezcla de monómeros que comprendía 15 55 partes de estireno y 25 partes de acrilonitrilo, teniendo la mezcla disueltas 10 partes de caucho de polibutadieno y 10 partes de un copolímero de bloque de butadieno y estireno 75/25 (Solprene 1205). La solución de monómeros 20 contenía, como catalizador, 0,5 partes de peróxido de laurilo y 0,1 partes de perbenzoato de terc-butilo; como modificador del peso molecular, 0,5 partes de dímero de alfa-metilestireno y 0,25 partes de n-dodecilmercaptano; y como 25 estabilizador 0,5 partes de un antioxidante, Nevastain A, un antioxidante de genol alcoholado líquido que tiene una densidad relativa de 1,08 a 1,09 a 30/15,6°C, y una viscosidad de 50 a 60 S.U.S. a 99°C. El reactor fue purgado con nitrógeno y calentado a 70°C con agitación. La polimerización se efectuó calentando la suspensión agitada durante 3 30



horas a 70°C, 5 horas a 80°C, y 4 horas a 115°C. Tras separar con vapor de agua, la suspensión producida fué enfriada hasta la temperatura ambiente, y las perlas de polimerizo fueron separadas de la fase acuosa por centrifugación, lavadas con agua, y secadas al aire. Se analizaron las perlas para determinar los monómeros residuales, y contenían 1,2% de estireno y 1,1% de acrilonitrilo. Las perlas de acrilonitrilo-polibutadieno-estireno fueron tratadas en un Banbury de 2,3kg, con adición de 0,5 partes de hidroxitolueno butilado como estabilizador, y las perlas fueron mezcladas durante 3 min después de la elaboración, Se cargó estearato cálcico, 0,5 partes, y se continuó mezclando durante 2 minutos adicionales. El producto resultante fué pasado por un molino Cumberland y granulado en un extrusor NRN de 25,4 mm. El polímero de impacto resultante no tenía geles ni defectos superficiales debidos a polibutadieno ocluído, tenía las siguientes propiedades físicas:

	Temperatura de moldeo	227°C
20	Resistencia a la tracción, kg/cm ² .	332 "
	Módulo, kg/cm ² x 10 ⁴	1,97
	Lími aparente de resistencia a la tracción, kg/cm ²	376
	Alargamiento en el límite elástico, %	2,7
25	Alargamiento a la rotura, %	11
	Temperatura de distorsión térmica	90°C
	Resistencia al impacto çIzod, con muesca	30,5 cm/kg.
	Caida de peso Gardner	mas de 670 cm/kg
30	Indice de fluidez	1,5 g/10 min

EJEMPLO 2



Se efectuó una serie de experimentos para mostrar el efecto del uso de 25 a 75% en peso de un copolímero de bloque de estireno-butadieno como porción del contenido de elastómero de los multipolímeros, sobre las propiedades de brillo de los multipolímeros de la presente invención. Las polimerizaciones se efectuaron usando el método general del ejemplo 1. En un experimento (A) se usó como elastómero 10% de polibutadieno y 10% de copolímero de bloque de estireno-butadieno; en un segundo experimento (b) se usó 7% de polibutadieno y 13% de copolímero de bloque de estireno-butadieno; y en un tercer experimento (C) no se usó copolímero de bloque de estireno-butadieno, sino 15% de polibutadieno como elastómero. El efecto del copolímero de bloque de estireno-butadieno sobre los valores de brillo de los mutipolímeros producidos fu'el siguiente:

TABLA I

Experimento	Polibutadieno, % en peso	Copolímero de bloque S-B, % en peso	Lectura de brillo a 20°
A	10	10	34
B	7	13	32
C	15	0	9

Las medidas de brillo se hicieron en una unidad fotométrica automática Gardner, usando como probetas de ensayo discos de 51 mm, moldeados por inyección. Se hicieron 4 medidas en 4 posiciones diferentes de un lado del disco, siendo el valor registrado el valor medio de las 4 medidas, tomado a un ángulo de 20°. Cuando mayor es el valor mejor es el brillo. Como puede verse por los datos anteriores, el producto de la presente invención tiene unos valores de brillo significativamente aumentados, respecto



5 a los de un multipolímico de butadieno que no contiene copolímico de bloque de estireno-butadieno. Además de los bajos valores de brillo de los multipolímicos que no contenían elastómero de copolímico de bloque, (C), los multipolímicos tenían geles, o áreas de polibutadieno ocluido, evidentes en el multipolímico.

EJEMPLO 3

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, salvo en que no se usó elastómero de polibutadieno, y se usó como único elastómero 20% en peso del copolímico de bloque de estireno-butadieno. El producto tenía una resistencia al impacto inaceptable, de solamente 6,5 cm.kg/cm por Izod con muesca, y una caída de peso Gardner de solo 360 cm/kg. Así la sustitución de todo el elastómero por copolímico de bloque no da propiedades de impacto adecuadas.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 4 de noviembre de 1968, número 773.281, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

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 siguientes:

30 1.- Procedimiento para preparar un multipolímico en perlas, de acrilonitrilo-butadieno-estireno, de alto



impacto, que tiene un valor Izod mayor que 27 cm.kg/cm, gran brillo, y un índice de fluidez mayor que 0 1,0, que comprende: A) calentar en suspensión acuosa estabilizada una mezcla de polimerización catalizada por radicales libres, que comprende: 1) de 15 a 20% en peso de una solución de elastómeros consistente en: a) de 25 a 75% en peso de un caucho de polibutadieno, y b) de 75 a 25% en peso de un copolímero de bloque consistente esencialmente en de 73 a 77% en peso de butadieno y de 27 a 23% en peso de estireno; en 2) una mezcla de 50 a 65% en peso de estireno y de 20 a 30% en peso de acrilonitrilo, durante un periodo de 7 a 11 horas, a una temperatura de 70 a 80°C, seguido por un periodo de 4 a 8 horas a de 115 a 125°C, para completar sustancialmente la polimerización; B) separar de dicha mezcla de polimerización cualquier monómero residual; C) acidificar dicha mezcla de polimerización; y D) separar de ella dicho multipolímero en perlas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho copolímero de bloque consta de 75% en peso de butadieno y 25% en peso de estireno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho acrilonitrilo está presente en cantidad de aproximadamente 25% en peso, y dicho estireno está presente en cantidad de 55 a 60% en peso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dichos elastómeros comprenden 10% en peso de dicho copolímero de bloque de butadieno-estireno.

5.- Procedimiento para preparar un multipolímero en perlas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-



tece, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]
Director