

403 168

PATENTE DE INVENCION

~~403 168~~

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____



25 MAYO 1972

Memoria Descriptiva

sobre:

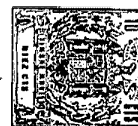
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO Y AL ENVEJECIMIENTO.

=====
Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Int. Cl. ² : C 08 F

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo de elevada resistencia al impacto, a base de copolímeros de injerto elástico-termoplásticos que contienen un copolímero de un éster alquílico de ácido acrílico y un compues

POOR
QUALITY



to amida-N-alquilol del ácido metacrílico como base de injerto.

5. Los copolímeros de injerto de estireno sobre un homopolímero o copolímero diénico son conocidos como "poliestirenos de elevado impacto". Los denominados polímeros "ABS" (para acrilonitrilo, butadieno y estireno) son también conocidos en la técnica. Estos polímeros son composiciones de moldeo obtenidas mediante copolimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo sobre un homopolímero o copolímero de butadieno y mezclado opcional de un copolímero de estireno/acrilonitrilo preparado por separado.

10. El poliestireno de elevado impacto posee una evidente resistencia al impacto y buenas propiedades de flujo. Los polímeros "ABS" son superiores, en comparación, en lo que respecta a su solidez a los disolventes, brillo superficial, estabilidad térmica, dureza, tenacidad y rigidez.

15. Desafortunadamente, las composiciones de moldeo de elevado impacto que contienen homopolímeros o copolímeros diénicos están sujetas al envejecimiento y pierden sus propiedades mecánicas favorables transcurrido cierto tiempo. Una posible causa del envejecimiento es la rotura de los dobles enlaces C=C del polímero diénico por el oxígeno atmosférico bajo la acción de la luz y del calor.

20. Por consiguiente, en un intento para inhibir el envejecimiento, se han aplicado polímeros elastoméricos como bases de injerto que no contienen dobles enlaces C=C o solo tienen unos pocos.

25. 30.

403 168

- 3 -



5. Por ejemplo, sobre polietileno clorado, como base de caucho, se han injertado estireno y acrilonitrilo y se han añadido copolímeros de estireno-acrilonitrilo preparados por separado. Según se esperaba, estas composiciones de moldeo muestran un pequeño envejecimiento, pero sin embargo son difíciles de procesar en máquinas de moldeo por inyección y en extruders. De hecho, solo pueden utilizarse las máquinas que operan con una gama de temperaturas estrecha. En adición, estas composiciones de moldeo poseen una tenacidad totalmente insatisfactoria a 0°C aproximadamente, es decir, en una gama de temperatura de significado práctico.

10. Los copolímeros de etileno-propileno y terpolímeros de etileno-propileno poseen unas temperaturas de transición de segundo orden mucho más inferiores que las temperaturas del polietileno clorado. Cuando se utilizan como bases de injerto, la deterioración de la tenacidad a bajas temperaturas es menos pronunciada pero aún es bastante seria. Sin embargo, el injerto sobre

15. copolímeros de etileno-propileno y terpolímeros de etileno-propileno implica unos métodos de producción más complicados que la producción convencional de polímeros ABS. Además, las composiciones de moldeo de elevado impacto producidas a partir de tales cauchos no muestran

20. una resistencia elevada al envejecimiento lo cual era esperado a partir del bajo contenido en dobles enlaces C=C.

25. Los copolímeros de injerto de estireno- y estireno-acrilonitrilo, de elevado impacto, sobre una base

30. de injerto de polipentenamero exhiben una elevada resis-



tencia al envejecimiento y una tenacidad sobresaliente, incluso a bajas temperaturas. Aunque estos productos reunen unas necesidades que son imposibles hasta el presente de satisfacer, su resistencia al envejecimiento es

5. insuficiente para las demandas muy exigentes de las aplicaciones en exteriores.

Los copolímeros de ésteres de ácido acrílico pueden emplearse también en la producción de plásticos de elevado impacto con una resistencia mejorada al envejecimiento. Sin embargo, la polimerización de injerto de monómeros o combinaciones de monómeros tales como estireno o estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de ésteres de ácido acrílico con diolefinas tales como butadieno o isopreno, proporciona productos que son

10. insuficientemente resistentes al envejecimiento debido a la presencia, en los mismos, de dobles enlaces C=C.

15.

Los intentos para evitar la presencia de dobles enlaces C=C mezclando un polímero duro y frágil con un éster de ácido poliacrílico saturado que es elástico a temperatura ambiente y reticulación de los componentes por vía de la formación de grupos funcionales, proporciona productos de elevada estabilidad al envejecimiento, pero con una dureza, calidad superficial y homogeneidad el brillo, insatisfactorios.

20.

También se conocen procedimientos para la polimerización de injerto de estireno o mezclas de estireno-acrilonitrilo sobre copolímeros libres de dobles enlaces de ésteres acrílicos y monómeros que facilitan el injerto, tales como vinilalquiléteres o p-isopropil- α -metil-

25. estireno.

30.

403 168

- 5 -



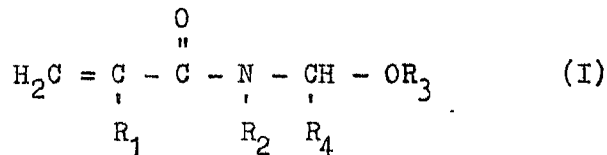
- Los plásticos resistentes al envejecimiento obtenidos de este modo muestran una tenacidad suficiente solo para un contenido en elastómero relativamente elevado. Así, aunque dichos plásticos pueden fabricarse con unas propiedades de tenacidad como las de los plásticos ABS convencionales, sin embargo no son tan duros. Esta baja dureza se refleja también en un hinchamiento indeseablemente elevado del material en hidrocarburos alifáticos y en un brillo superficial irregular de los artículos de moldeo por inyección fabricados a partir de los mismos.
5. se con unas propiedades de tenacidad como las de los plásticos ABS convencionales, sin embargo no son tan duros. Esta baja dureza se refleja también en un hinchamiento indeseablemente elevado del material en hidrocarburos alifáticos y en un brillo superficial irregular de los
10. artículos de moldeo por inyección fabricados a partir de los mismos.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento para la producción de composiciones de moldeo de elevado impacto en el que se polimerizan por injerto 95 a 10 partes en peso, con preferencia 90 a 15 partes en peso de una mezcla de:
15. i) estireno, alquilestireno nuclear o de cadena lateral, éster alquílico ($C_1 - C_4$) de ácido metacrílico o mezclas de los mismos,
20. ii) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, un éster alquílico ($C_1 - C_4$) de ácido metacrílico o fumárico o mezclas de los mismos,
- en una relación en peso de i) : ii) de 100 : 0 a 60 : 40, a una temperatura de 60 a 70°C en una dispersión acuosa,
25. en presencia de 5 a 90 partes en peso y con preferencia de 10 a 85 partes en peso de un elastómero a) y el polímero de injerto (A) formado se mezcla opcionalmente con un copolímero (B) producido a partir de monómeros (i) y monómeros (ii) en una relación en peso de (i) : (ii) de
30. 100 : 0 a 60 : 40, en unas proporciones tales que la com-

403168



posición de moldeo contiene de 5 a 50 %, con preferencia de 10 a 40 % del elastómero a), en cuyo proceso el elastómero a) es un polímero en emulsión de 94 a 99,5 partes en peso de un éster alquílico de ácido acrílico con 4 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo y 0,5 a 6 partes en peso de un compuesto acrilamida- o metacrilamida-N-alquilol de fórmula general (I):



10. en la que R₁ representa H ó CH₃; R₂ representa H ó un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono; R₃ representa H, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo carboxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono; y R₄ representa H ó CH₃,
 15. habiéndose producido el elastómero a) a una temperatura inferior a 70°C.

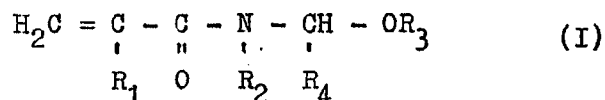
Es esencial que la base de elastómero contenga un compuesto de acrilamida- o metacrilamida-N-alquilol de fórmula general (I) y que las temperaturas de polimerización mencionadas anteriormente estén acopladas al mismo. Es particularmente sorprendente que la presencia de un compuesto acrilamida- o metacrilamida-alquilol, mejora considerablemente la capacidad de injerto del elastómero y que las propiedades mejoradas, comparadas con las composiciones de moldeo de elevado impacto convencionales, solamente se obtienen cuando se adoptan las temperaturas de polimerización especificadas.

20.
 25.



La invención se relaciona también con composiciones de moldeo que comprenden:

5. C) 5 a 50 partes en peso, con preferencia 10 a 40 partes en peso, de un copolímero elastomérico de 94 a 99,5 partes en peso de un éster alquílico de ácido acrílico con 4 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo y 0,5 a 6 partes en peso de un compuesto acrilamida- o metacrilamida-N-alquilol de fórmula general (I):



10. en la que R_1 representa H ó CH_3 ; R_2 representa H ó un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono; R_3 representa H, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo carboxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono; y R_4 representa H ó CH_3 , y
15. D) 95 a 50 partes en peso, con preferencia 90 a 60 partes en peso de una mezcla polimerizada de:
- i) estireno, alquilestireno nuclear o de cadena lateral, éster alquílico $\text{C}_1 - \text{C}_4$ de ácido metacrílico o mezclas de los mismos,
20. ii) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, un éster alquílico $\text{C}_1 - \text{C}_4$ de ácido metacrílico o fumárico o mezclas de los mismos,
- en una relación en peso de i) : ii) de 100 : 0 a 60 : 40, habiéndose polimerizado por injerto el 20 % como mínimo de la mezcla total D) presente en dispersión acuosa en presencia del elastómero C). El grado de injerto del copolímero de injerto, definido como la relación en peso de monómeros injertados a copolímero elastomérico, es de
- 25.



0,05 a 3.

5. Los artículos de moldeo producidos a partir de las composiciones de la invención exhiben una elevada tenacidad, un brillo superficial uniforme, un hinchamiento limitado en hidrocarburos alifáticos y una excelente estabilidad al envejecimiento.

10. Los elastómeros (bases de injerto) de la invención se preparan mediante copolimerización de 94 a 99,5 % de ésteres alquílicos de ácido acrílico con 4 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo, y 0,5 a 6 % en peso de compuestos de acrilamida- o metacrilamida-alquilol de fórmula general (I), en emulsión acuosa, mediante métodos conocidos en la técnica.

15. Los ésteres alquílicos de ácido acrílico preferidos son el éster n-butílico de ácido acrílico, éster terc-butílico de ácido acrílico, éster hexílico de ácido acrílico, éster octílico de ácido acrílico, éster ciclohexílico de ácido acrílico o éster 2-etilhexílico de ácido acrílico.

20. Ejemplos de compuestos de acrilamida- y metacrilamida-alquilol de fórmula (I), incluyen: acrilamida-metilol-metil-éter, acrilamida-N-metilol y metacrilamida-metilol-metil-éter, metacrilamida-N-metilol, metacrilamida-N-metilol-butil-éter, acetato de metacrilamida-N-metilol.

25. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de los emulsionadores usuales en cantidades de hasta 5 % en peso, basado en los monómeros, tales como sales alcalinas de ácidos sulfónicos alifáticos de cadena larga, ácidos arilsulfónicos, ácidos car-

30.

403 168

- 9 -



5. boxílicos con 10 a 20 átomos de carbono o productos de reacción de 5 a 20 moles de óxido de etileno con 1 mol de un alcohol graso con 10 a 20 átomos de carbono o con 1 mol de alquilfenol. La reacción de polimerización puede realizarse también en ausencia de emulsionadores en el caso de que el contenido en compuesto de acrilamida o metacrilamida-alquilol no sea superior al 3 % en peso.

10. Como activadores de la polimerización se utilizan compuestos peróxidos tales como persulfato alcalino o de amonio, peróxidos de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoylo o compuestos azoicos alifáticos, que son capaces de iniciar la reacción de polimerización mediante la descomposición en radicales. También es posible el empleo de sistemas redox tales como persulfato alcalino/pirosulfato sódico o sulfito sódico o sulfoxilato de formaldehído sódico. Otro ejemplo de un sistema redox adecuado es el sistema formado por hidroperóxido de cumeno-dextrosa. Los activadores o sistemas activadores antes mencionados se utilizan en las cantidades usuales, es decir, en cantidades de 0,1 a 3 % basado en la mezcla monómera total. La temperatura de polimerización no deberá ser superior a 70°C y, con preferencia, será de 20 a 70°C.

15. Adicionalmente, pueden copolimerizarse cantidades pequeñas de monómeros reticulantes tales como dimetacrilato de etileno o divinilbenceno.

20. Los monómeros a injertar, con preferencia estireno o mezclas de estireno-acrilonitrilo, se polimerizan en presencia del latex elastómero preparado en la forma antes descrita, por ejemplo, mediante un proceso
- 25.
- 30.



- continuo de alimentación. En lugar de estireno y acrilonitrilo, pueden emplearse derivados alquílicos de los mismos, tales como α -metilestireno, metacrilonitrilo (el estireno puede estar alquilado bien en el núcleo fenilo o bien en la cadena lateral). También es posible emplear estireno y/o acrilonitrilo, halogenados, por ejemplo, 2,5-dicloroestireno, 2,4-dicloroestireno o α -cloroacrilonitrilo, con el fin de influenciar las propiedades de los polímeros. La polimerización de injerto puede realizarse también en presencia de un tercer monómero tal como un éster alquílico de ácido metacrílico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metacrilato de metilo o un metacrilato alquílico. Alternativamente, estos ésteres de ácido metacrílico pueden constituir los únicos monómeros a injertar.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En una versión preferida de la polimerización, se añaden 0,1 a 0,5 partes en peso, basado en el polímero de injerto total, de iniciadores de la polimerización peroxidicos del tipo de persulfato amónico o alcalino, al elastómero que está presente en forma de latex y, a continuación, se calienta el latex a una temperatura comprendida entre 60 y 70°C. Entonces se añaden 95 a 10 partes en peso, con preferencia 90 a 15 partes en peso, del monómero o mezcla de monómeros, en un periodo de 30 minutos a 6 horas, simultaneamente con una solución emulsionante consistente en 0,1 a 2 partes en peso de un emulsionador como anteriormente se ha mencionado y 25 partes en peso de agua, a 5 - 90 partes en peso, con preferencia 10 - 85 partes en peso, y más particularmente 40 - 85 partes en peso, del elastómero. La cantidad

403168

- 11 -



5. de emulsionador añadida no constituye un factor particularmente crítico. El emulsionador puede incluso omitirse totalmente cuando la estabilidad del latex de la base elastómera es suficientemente elevada o cuando la relación de elastómero a monómero de injerto es elevada.

10. Es esencial que la temperatura de la polimerización de injerto sea de 60 a 70°C para obtener las propiedades deseadas de las composiciones de moldeo. Las temperaturas de polimerización superiores a 70°C se traducen en una baja tenacidad y las inferiores a 60°C se traducen en un brillo superficial irregular.

15. Con el fin de mejorar las propiedades de procesamiento de los productos finales, pueden añadirse, durante la reacción de polimerización de injerto, reguladores del peso molecular como los utilizados normalmente para las reacciones de polimerización radicalar, tal como dodecil-mercaptan, en cantidades de hasta un 0,5 %, basado en el polímero de injerto.

20. El polímero termoplástico a mezclar con el polímero de injerto, puede prepararse mediante métodos similares y bajo condiciones similares a las empleadas en la traducción del polímero de injerto mismo. Sin embargo, el polímero termoplástico puede prepararse también mediante otros métodos, tales como polimerización en bloque, polimerización en solución, polimerización por precipitación o polimerización en suspensión. La composición del componente polimerizado por separado puede ser igual o diferente de la composición de la mezcla monómera polimerizada en presencia de la base elastómera.

25.

30.

403168

403168



5. El copolímero de injerto puede mezclarse con el polímero termoplástico polimerizado por separado, bien mediante mezclado de los látices y precipitación conjunta o bien mezclando los sólidos en rodillos mezcladores, extruders de husillo único o husillo múltiple o en mezcladores internos.

10. Las propiedades requeridas del producto final determinarán la composición de los polímeros de injerto y de los copolímeros de injerto. Un contenido en elastómero del 10 % es el límite más bajo en el cual el efecto de elasticidad del elastómero es todavía técnicamente interesante. La tenacidad incrementa a medida que lo hace el contenido en elastómero mientras que disminuye la dureza. Un contenido en elastómero superior al 40 %, 15. proporciona productos que son demasiado blandos para utilizarse como plásticos.

20. Independientemente de su contenido en elastómero, en las gamas indicadas, los copolímeros de injerto producidos muestran una tenacidad significativamente más elevada y un hinchamiento significativamente más bajo en hidrocarburos alifáticos, que los injertos de estireno o estireno/acrilonitrilo, de elevado impacto, sobre elastómeros de ésteres acrílicos.

25. Los polímeros se aíslan de los látices o mezclas de latex mediante coagulación tras la adición de un electrolito, tal como cloruro sódico, cloruro cálcico, sulfato de magnesio o de aluminio, o mediante coagulación a bajas temperaturas.

30. El producto sólido obtenido después de la separación de líquidos por filtración o centrifugación,

403 168

- 13 -



- lavado y secado, se procesa en rodillos mezcladores, amasadores, mezcladores internos o máquinas similares, a temperaturas de 145 a 220°C aproximadamente, y se convierte en un granulado. Antes de la precipitación pueden añadirse estabilizadores al latex. En los rodillos mezcladores y máquinas de mezclado pueden añadirse más estabilizadores, tintes, pigmentos y lubricantes.
- 5.

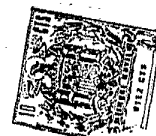
- El granulado obtenido después de dicha operación de mezclado puede procesarse adicionalmente en máquinas de moldeo por inyección de tipo husillo o de tipo pistón, para formar cualquier tipo de artículo de moldeo por inyección, o alternativamente pueden procesarse en una variedad de diferentes tipos de extruders, para formar tubos, perfiles o láminas, es decir, para fabricar productos semi-acabados.
- 10.
- 15.

El procedimiento según la invención y los productos obtenidos mediante dicho proceso, se ilustran en los siguientes ejemplos, en los cuales las partes son partes en peso a menos que se diga lo contrario.

20. Ejemplo 1

I. Producción de la base elastómera

- En un recipiente de reacción de cristal, equipado con un mecanismo de agitación, termómetro y embudo de goteo, se introduce una solución de una parte de alquilsulfonato sódico (C₁₂ - C₁₈) y 0,3 partes de persulfato potásico en 200 partes de agua desalificada, y se calienta a 63-65°C. Se hace caer uniformemente, desde el embudo de goteo, en un periodo de 4 horas, una mezcla de 96 partes de acrilato de butilo y 4 partes de metacrilamida-N-metilol-metil-éter. Después de comple-
- 25.
- 30.



tarse esta adición, la mezcla agitada se mantiene a 63 - 65°C durante otras 4 horas. Se obtiene un latex al 33,3 % del copolímero de éster acrílico. Contenido en gel: 85 % en acetona.

5. II. Producción del polímero de injerto

Se añade una solución de 0,5 partes de persulfato potásico en 75 partes de agua desalificada a 150 partes de un latex elastómero, preparado como anteriormente se ha descrito, efectuándose luego un calentamiento a 65°C. A continuación, se introduce, con agitación, en un periodo de 4 horas, a esta temperatura, una solución de 0,5 partes de alquilsulfonato sódico (C₁₂ - C₁₈) en 25 partes de agua desalificada y una mezcla de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo. Después de completarse esta adición, la mezcla se mantiene durante 4 horas más a 65°C a la vez que se agita. Se obtiene una emulsión al 33,3 % que contiene el copolímero de injerto. En una muestra de este polímero se midió un grado de injerto G, definido como la relación en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo injertado a la base de injerto, de 0,56.

10. III. Mezclado, precipitación y combinación

15. Se mezclan 7.200 g del latex de polímero de injerto al 33,3 %, obtenido en la forma descrita en II, con 8.340 g de un latex de copolímero al 43,2 %, obtenido mediante la polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en una relación de 72:28 (viscosidad intrínseca 0,75 dl/g en dimetilformamida a 20°C). De este modo, la relación de polímero de injerto a copolímero de estireno-acrilonitrilo asciende a 40:60. Después de la

20.

25.

30.



- adición de 30 g de un agente de anti-envejecimiento, tal como 2,6-di-terc-butil-p-cresol, la mezcla de latex se coagula mediante la adición de un volumen igual de una solución de sulfato de magnesio al 2 %, se filtra el
5. coagulado y se lava y se seca. El polvo de grano fino se consolida en rodillos mezcladores a 170°C para formar una lámina basta que a continuación se granula. Se inyectan pequeñas barras standard a partir del granulado y en la Tabla 1, columna 1, se indican sus datos físicos.

10. Ejemplo Comparativo A

- Se prepara un polímero de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, excepto que la base elastómera se produce a partir de 100 partes de acrilato de butilo, es decir, en ausencia de metacrilamida-N-metilol-metil-
15. -éter. En los demás aspectos, el procedimiento es idéntico al descrito en el ejemplo 1. Las propiedades de esta mezcla se indican en la Tabla 1, columna A.

Ejemplo Comparativo B

- Se prepara una mezcla polímera en la forma descrita en el ejemplo 1, excepto que se omite la etapa de polimerización de injerto. De este modo, la mezcla se prepara a partir de 1.200 g de latex elastómero producido en la forma descrita en I y 3.700 g del latex de copolímero de estireno-acrilonitrilo al 43,2 % que tiene
20. una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g en dimetilformamida a 20°C. El producto se elabora de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1. Las propiedades de este mezcla se indican en la Tabla 1, columna B.

Ejemplo Comparativo C

30. En este ejemplo, se produce un copolímero de



injerto de estireno-acrilonitrilo a partir de un copolímero de éster acrílico de acuerdo con la técnica anterior.

5. Se polimerizan, con agitación, a 65°C, 24 partes de éter vinílico, 64 partes de acrilato de butilo, 11 partes de acrilonitrilo y una parte de diacrilato de butanodiol, en 200 partes de agua desalificada a la cual se ha añadido una parte de alquilsulfonato sódico (C₁₂ - C₁₈) y 0,3 partes de persulfato potásico. En otras palabras,
10. la totalidad del éter vinílico y el 20 % de los monómeros restantes se introducen inicialmente con el agua, emulsionante y catalizador. Una vez iniciada la reacción, se introduce uniformemente el resto de la mezcla monómera, en un periodo de 4 horas, y la mezcla se
15. agita entonces durante 4 horas más a 65°C.

- Se mezclan 300 partes del latex así preparado con 35 partes de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación de 72 : 28 y 70 partes de agua. Esta mezcla se polimeriza entonces con agitación a una temperatura de 80°C. Como iniciador de la polimerización se añaden nuevamente 0,5 partes de persulfato potásico.
- 20.

- Se mezclan 810 g del latex de injerto con 1.850 g del latex de copolímero de estireno-acrilonitrilo al 43,2 % empleado en los ejemplos anteriores y
25. la mezcla se elabora en la forma descrita en el ejemplo 1.

En la Tabla 1, columna C, se indican los datos físicos medidos sobre pequeñas barras standard producidas a partir de esta mezcla.

Ejemplo Comparativo D

30. El objeto de este ejemplo consiste también en



demostrar las propiedades de los copolímeros de injerto de estireno-acrilonitrilo basados en copolímeros de ésteres acrílicos del tipo que puede ser obtenido de acuerdo con la técnica anterior.

5. En un recipiente de reacción se introduce una solución de 62,5 partes de alquilsulfonato sódico (C_{12} - C_{18}), 3,75 partes de metabisulfito sódico y 2,5 partes de persulfato potásico en 5.000 partes de agua desalificada. A continuación, se emulsionan en esta solución
10. 2.312,5 partes de acrilato de butilo y 187,5 partes de p-isopropil-~~o~~-metilestireno. Una vez reemplazado el aire del recipiente de reacción por nitrógeno, se lleva a cabo una reacción de polimerización en un periodo de 20 horas a 40-45°C.
15. Se mezclan 1.136 partes del latex al 33,9 % así preparado con 3.000 partes de agua desalificada. Se emulsionan en la mezcla resultante 1.180 partes de estireno y 420 partes de acrilonitrilo. Después de calentar a 30°C, se añaden 2 partes de persulfato potásico disuelto en 40 partes de agua. A continuación se incrementa
20. la temperatura de la emulsión a 50-55°C en un periodo de una hora. La reacción de polimerización se completa después de 16 horas.

25. La emulsión polímera se estabiliza con 9 g de 2,6-di-terc-butil-p-cresol y se elabora en la forma descrita en el ejemplo 1.

Las propiedades físicas de las pequeñas barras de ensayo standard, producidas a partir de este polímero, se indican en la Tabla 1 bajo la columna D.



T a b l a 1

Ejemplo	1	A	B	C	D
Contenido en % de polímero de éster acrílico	20	20	20	20	20
Resistencia al impacto con entalladura kp/cm ² 20º DIN 53453	21	4,5	4,5	9,3	11,0
Resistencia al impacto kp/cm ² 20º DIN 53453	s.r. ¹	30	26	s.r. ¹	80
Dureza por indentación de bola kp/cm ² 60" DIN 53456	790	750	755	760	500
Hinchamiento en gasolina (%)	0,8	5,2	4,8	3,5	4,2
Brillo superficial de paneles moldeados por inyección medido a 45ºC con un brillómetro Gardener de acuerdo con ASTM D 2457-65 T	52	20 (irregular)	20 (irregular)	45	40

1) s.r. = sin rotura (esta abreviatura se aplica también a las siguientes Tablas.

- Como puede verse a partir de la Tabla 1, la
5. composición de moldeo de acuerdo con la invención muestra una resistencia al impacto que es diferenciadamente superior y, por consiguiente, una relación más favorable entre la resistencia al impacto y la dureza. Esto es crucialmente importante para fines prácticos. La resistencia más elevada a los hidrocarburos alifáticos y el
10. brillo superficial mejorado son también claramente reco-



nocibles.

Ejemplo 2

5. Se prepara un copolímero de injerto en la forma descrita en el ejemplo 1, excepto que se emplea una base elastómera consistente en 97 partes de acrilato de butilo y 3 partes de metacrilamida-N-metilol-metiléter.

10. La resistencia al impacto con entalladura de pequeñas barras de ensayo standard, moldeadas por inyección a partir de este producto, resultó ser de 15,6 kp cm/cm².

Ejemplo Comparativo E

15. Mediante una técnica convencional de polimerización en emulsión, se prepara un polímero ABS consistente en 40 partes de un polímero de injerto, que comprende 50 partes de polibutadieno de emulsión, 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo y de 60 partes de un copolímero de estireno-acrilonitrilo (viscosidad intrínseca 0,75 dl/g en dimetilformamida a 20°C).

20. Pequeñas barras de ensayo, standard, moldeadas por inyección a partir de este producto, tenían una resistencia al impacto con entalladura de 18,0 kp cm/cm² a 20°C.

25. Los productos del ejemplo 2 y del ejemplo E comparativo fueron sometidos a un envejecimiento artificial (ensayo Xenon de acuerdo con Draft DIN 53389). Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 2.



T a b l a 2

Ejemplo	E	2
Tiempo de exposición en horas	Resistencia al impacto a 20°C en kp/cm/cm ² DIN 53453	Resistencia al impacto a 20°C en kp/cm/cm ² DIN 53453
0	s.r.	s.r.
50	75	s.r.
100	52	s.r.
150	23	s.r.
200	12	s.r.
300	10	s.r.
500	8	s.r.

s.r. = sin rotura

5. La Tabla 2 demuestra la clara superioridad de las composiciones de moldeo según esta invención sobre los polímeros ABS basados en cauchos diénicos, en relación con la resistencia al envejecimiento.

10. De acuerdo con los ejemplos 1/I y 1/II, se producen polímeros de injerto de estireno-acrilonitrilo sobre diferentes copolímeros de éster acrílico. Los datos resumidos en la Tabla 3 muestran evidentemente la dependencia del injerto de la mezcla monómera de estireno-acrilonitrilo sobre la base elastómera, del contenido en metacrilamida-N-metilol-metil-éter de la base de injerto.

15. El grado de injerto G, definido como la relación en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo injertado sobre la base elastómera, es decir químicamente unido a esta última, con respecto a la base elastómera, se determi-



- na mediante extracción del copolímero de estireno-acrilonitrilo polimerizado por separado, es decir, no injertado, con acetona. Este método para determinar el grado de injerto se confirma mediante análisis del polímero de injerto insoluble residual, por medio de infra-rojos o por medio de cromatografía de gases de pirolisis.
- 5.

T a b l a 3

% de metacrilamida-N-metilol-metil-éter en copolímero de acrilato de butilo	Grado de injerto G
0	0,0
1	0,18
2	0,30
3	0,49
4	0,56
5	0,77

Ejemplos 9 a 12

10. Se prepara un número de copolímeros de injerto de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que durante tanto la preparación del latex elastómero como durante la preparación del latex de polímero de injerto, se aplican diferentes temperaturas de polimerización.
15. Los datos físicos obtenidos a partir de pequeñas barras de ensayo, standard, moldeadas por inyección, y artículos de moldeo por inyección producidos a partir de cada copolímero de injerto, se resumen en la Tabla 4.



Todos los copolímeros de injerto contienen 20 % de base elastómera de injerto, sintetizada a partir de 97 partes de acrilato de butilo y 3,0 partes de metacrilamida-N-metilol-metil-éter.

5.

T a b l a 4

Temperatura de polimerización durante la preparación de la base de elastómero	Temperatura de polimerización durante la preparación del polímero de injerto	1 a_k 20°C	2 a_n 20°C	3 0	Grado de injerto G
65°C	65°C	16	s.r.	brillante	0,46
80°C	65°C	4	50	brillante	0,24
65°C	80°C	8	70	brillante	0,34
50°C	50°C	15	s.r.	mate no uniforme	0,45

- 1) a_k = Resistencia al impacto con entalladura en kp cm/cm^2 según DIN 53453
- 2) a_n = Resistencia al impacto en kp cm/cm^2 según DIN 53453
- 3) 0 = Brillo superficial, evaluado visualmente

10.

La influencia de la temperatura de polimerización, durante la preparación del elastómero y del polímero de injerto, sobre la tenacidad de los polímeros y sobre la textura superficial de los artículos moldeados por inyección producidos a partir de los mismos, es fácilmente evidente a la vista de la Tabla 4.

15.

Ejemplo 13

En este caso, la base elastómera se prepara a partir de 99 partes de acrilato de butilo y 1 parte de metacrilamida-N-metilol-metil-éter, en ausencia de un emulsionante.

20.



- Para preparar el polímero de injerto, se deja caer uniformemente, en un periodo de 4 horas, a 65°C, una solución de 2 partes de la sal sódica de un ácido alquilsulfónico (C₁₂ - C₁₈) en 25 partes de agua desalificada y una mezcla de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo, en 150 partes del latex elastómero, habiéndose añadido previamente al latex elastómero una solución de 0,5 partes de persulfato potásico en 75 partes de agua desalada. Después de completarse la adición, la mezcla se mantiene a 65°C durante 4 horas más.

El latex de injerto se mezcla con un latex de copolímero de estireno-acrilonitrilo de modo que, después de la coagulación y secado, se obtiene un copolímero de injerto que contiene 15 % de elastómero.

- Las pequeñas barras de ensayo standard, moldeadas por inyección a partir de este producto, tenían una resistencia al impacto con entalladura de 12 kp cm/cm² a 20°C.

Ejemplo 14

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la relación de base de injerto a monómero de injerto, durante la preparación del polímero de injerto es de 80 : 20 y no se añade emulsionador alguno durante la reacción de polimerización de injerto.
- Después de mezclar con un copolímero de estireno-acrilonitrilo de viscosidad intrínseca 0,75 dl/g en dimetilformamida a 20°C, se obtiene un copolímero de injerto con un contenido en elastómero del 20 %. Este copolímero se moldea por inyección para formar pequeñas barras de ensayo standard que muestran los siguientes datos fisi-



cos:

Resistencia al impacto con entalladura:	18 kp cm/cm ² (a 20°C)
Resistencia al impacto:	sin rotura (a 20°C)
Dureza por indentación de bola 60":	750 kp/cm ²
5. Hinchamiento en gasolina:	1,2 %

Ejemplo 15

- Se prepara un copolímero de injerto en la forma descrita en el ejemplo 1, excepto que solo se utiliza metacrilato de metilo como monómero de injerto y el polímero de injerto se mezcla con un metacrilato de poli-metilo standard. Se obtiene una composición de moldeo con un contenido en elastómero acrilato del 20 %.
- 10.

Este producto tenía una resistencia al impacto con entalladura de 14 kp cm/cm² a 20°C.

15. Ejemplo 16

De acuerdo con el ejemplo 15, se produce un poliestireno resistente al impacto reemplazando el metacrilato de metilo por estireno y el metacrilato de poli-metilo por estireno.

20. Las pequeñas barras de ensayo standard producidas a partir de este producto, tenían una resistencia al impacto con entalladura de 16 kp cm/cm², a 20°C.

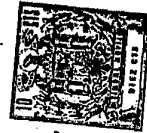
N O T A

=====

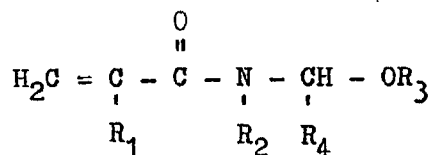
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También

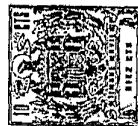
403 168

- 25 -



- se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 26 151.8 de 26 de mayo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO Y AL ENVEJECIMIENTO; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la producción de composiciones de moldeo de alta resistencia al impacto y al envejecimiento, caracterizado porque comprende polimerizar (A) 95 a 10 partes en peso de i) estireno, alquil estireno nuclear o de cadena lateral, éster alquílico (C₁ - C₄) de ácido metacrílico o mezclas de los mismos, ii) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, un éster alquílico (C₁ - C₄) de ácido metacrílico o fumárico o mezclas de los mismos, en una relación en peso de i) : ii) de 100:0
10. a 60:40, a una temperatura de 60 a 70°C, en una dispersión acuosa, en presencia de 5 a 90 partes en peso de (B) un elastómero, cuyo elastómero es un polímero en emulsión de 94 a 99,5 partes en peso de un éster alquílico de ácido acrílico con 4 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo y 0,5 a 6 partes en peso de un compuesto acrilamida- o metacrilamida-N-alquilol de fórmula general (I):
15. 20. 25.





en la que R_1 representa H ó CH_3 ; R_2 representa H ó un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono; R_3 representa H, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo carboxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono; y R_4 representa H ó CH_3 .

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade un copolímero de i) estireno, alquilestireno nuclear o de cadena lateral, éster alquílico $C_1 - C_4$ de ácido metacrílico o mezclas de los mismos, ii) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, un éster alquílico $C_1 - C_4$ de ácido metacrílico o fumárico o mezclas de los mismos, en una relación en peso de i) : ii) de 100:0 a 60:40, en una cantidad tal que la composición de moldeo resultante contiene de 10 a 40 % del elastómero.

10.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la composición de moldeo producida contiene de 10 a 40 % del elastómero.

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) es acrilamida-N-metilolmetiléter

25.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) es metacrilamida-N-metilolmetiléter.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) es metacrilamida-N-metilolbutiléter.

30.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) es acetato de metacrilamida-N-metilol



403 168

- 27 -



8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) es metacrilamida-N-metilol.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) es acrilamida-N-metilol.

10. 10.- Procedimiento para la producción de composiciones de moldeo de alta resistencia al impacto y al envejecimiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAYO 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Fernando L. García Fernández