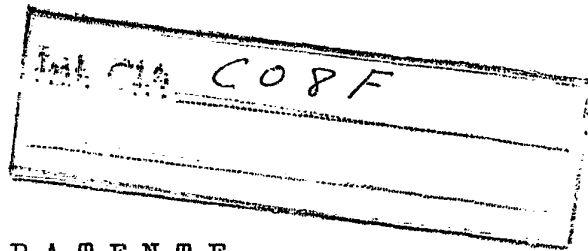




411955



P A T E N T E
 D E
 I N V E N C I Ó N

a favor de KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa, domiciliada en Tokyo-To (Japón), 8, 1-Chome, Nihonbashi Horidome-CHO, Chuo-Ku, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE RESINAS DE POLIMERO INJERTADO DE BUTADIE-NO-ESTIRENO-METACRILATO DE METILO, MODIFICADAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones de resinas de polímero de cloruro de vinilo altamente resistente a los impactos y que tiene una excelente resistencia a la atmósfera.

5. Hasta ahora se han conocido diversos procedimientos en los que la resistencia al impacto de una resina de cloruro vinilo es mejorada mezclando con la misma una resina de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo (mencionada seguidamente como "resina "MBS") o
10. una resina de polímero injertado de butadieno-estireno-acril



lonitrilo (mencionada seguidamente como "resina ABS") y estas resinas aditivas han sido empleadas ampliamente como resinas reforzantes para las de cloruro de vinilo.

5. Sin embargo, estas resinas MBS o ABS tienen una desventaja esencial, baja resistencia a la intemperie, lo cual es inherente a la naturaleza de sus componentes. Debido a este defecto, se han utilizado sencillamente o en combinación diversos estabilizadores tales como 2,6-diterciario-butil-paracresol, 2,2'-metileno-bis 4-metilo-6-terciario-butil-fenol, fenil-beta-naftilamina, N,N'-di-beta-naftil-parafenildiamina, dilauril-3,3'-tiodipropionato, diocetil-estaño-diocril-tioglicolato, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, y 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenilo) benzotriaxibenzofenona, y 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenilo) benzotriaxol, pero no se ha conseguido con ellos una suficiente mejora en la resistencia a la intemperie.

10. Es por tanto un objeto de la presente invención el proporcionar un procedimiento para obtener una composición de resina de polímero de cloruro de vinilo que tiene una mejor resistencia a la intemperie sin sacrificar las propiedades únicas de la resina MBS y la resina ABS empleadas como resinas de refuerzo, o como modificadores de impacto para las resinas de cloruro de vinilo.

15. El objeto de la presente invención se ha conseguido después de profundos estudios. Más particularmente, se ha comprobado que la resistencia a la intemperie de la resina MBS puede mejorarse significativamente agregando un alquil mercaptan representado por una fórmula general R-SH a la

4119557



resina MBS en su estado de emulsión.

La presente invención se describirá más específicamente a continuación junto con una docena de ejemplos preferidos de la misma.

5. La resina MBS citada anteriormente designa aquellos polímeros injertados obtenidos por injerto de un monómero de vinilo aromático y un monómero de éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno sobre un polímero de diolefina conjugado o un copolímero de un monómero de diolefina conjugado en una mayor cantidad y otro monómero mono-olefino copolimerizable con el mismo en una menor cantidad; o injertar un monómero de vinilo aromático y un monómero de éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno sobre un copolímero de un monómero diolefino conjugado y un monómero de vinilo aromático; o injertar un monómero de vinilo aromático y un monómero éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno sobre un copolímero de un monómero diolefino conjugado y un monómero éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno. Además, la resina MBS incluye una resina, donde una porción del éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno que es uno de los componentes en los polímeros respectivos descritos anteriormente es substituido por un monómero de cianuro de vinilo.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El 1,3 butadieno y el isopropeno son representativos del monómero de diolefina conjugado; el estireno y alfa-metilestireno del monómero vinílico aromático; el acrilato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de octilo; meta-

411955

17

FEB 1957



crilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de octilo del monómero éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno; y el acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo de dicho monómero cianuro de vinilo.

5.

De acuerdo con la presente invención, una composición preferida del citado polímero injertado es a partir de un 25 a un 75% en peso de un monómero de diolefina conjugado, de un 10 a un 50% en peso de un monómero de vinilo aromático, de un 5 a un 40% en peso de un monómero de éster alquílico de ácido carboxílico no saturado a modo de etileno y, si se requiere, una pequeña cantidad (menor de un 10%) de un cuarto componente copolimerizable con estos monómeros, un regulador de polimerización, un agente reticulador, y demás, para formar las cantidades totales de monómero de un 100% en peso.

10.

15.

El alquil mercaptan representado por la fórmula general R-SH puede contener un radical de alcohol alifático residual que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, pero un alquil mercaptan que contenga de 6 a 16 átomos de carbono es preferible particularmente para el propósito de la presente invención. Los alquil mercaptanes de esta clase se han empleado generalmente hasta ahora como reguladores de polimerización para la producción de resinas MBS, y son agregados tanto con anterioridad a la reacción de polimerización como durante la misma, y la mayor parte de los mismos casi se consume en el momento cuando se completa la reacción. Más particularmente, aún si se agrega alquil mercaptan al

20.

25.

411955 17



sistema de polimerización en una cantidad mayor que la necesitada para regular el grado de polimerización, ello produce diversos impedimentos en la reacción, tales como una prolongación del tiempo de polimerización y un descenso notable del grado de polimerización y, además, difícilmente se puede observar una mejora en la resistencia a la intemperie del producto de polímero conformado. Con el fin de mejorar la propiedad de resistencia a la intemperie de la resina de cloruro de vinilo, se debe agregar alquil mercaptan al latex de polímero después de que la resina MBS ha sido polimerizada.

Como quiera que la molécula del alquil mercaptan está acoplada con una unión doble residual en la diolefina, conjugada, la máxima cantidad del alquil mercaptan a ser empleada puede ser la misma en número de mols que el componente de diolefina conjugado dentro de la resina MBS, pero ordinariamente, el empleo de un alquil mercaptan en una gama de 1/100 a 1/2 mol con respecto al número de moles del componente de diolefina conjugado satisfará el objeto de la presente invención y permitirá además la ventaja económica de la misma.

La reacción de adición de un alquil mercaptan se realiza en una condición de emulsión, donde alquil mercaptan, un catalizador, un emulgente, y agua son agregados al látex del polímero después de que la resina MBS ha sido polimerizada dentro del mismo. En este caso, se utiliza un radical libre que forma un catalizador tal como componentes de azo-bis-nitrilo, persulfato, peróxidos orgánicos, y

17 FEB 1955



411955

hidroperóxidos en una cantidad de 0 hasta un 3% con respecto al alquil mercaptan agregado. Sin embargo, cuando el catalizador no se disuelve ni en alquil mercaptan ni en agua, pero es soluble en los disolventes orgánicos tales como benceno y tolueno, el catalizador se disuelve primeramente en una cantidad mínima de uno de estos disolventes orgánicos y luego es agregado dentro del látex de polímero.

5.

Con el fin de mantener la estabilidad química del látex de polímero durante la reacción para evitar que se

10.

deposite la resina sólida, y para realizar también uniformemente la reacción sin ningún inconveniente, se emplea un emulgente conocido generalmente como un jabón ácido graso, un sulfonato de alquilo, y un sulfonato de aril-alquilo en una cantidad de un 0,1 hasta un 2% con respecto a la resina

15.

MBS. Además, una cantidad adecuada de agua es agregada al sistema de reacción para rebajar la viscosidad del látex y eliminar el calor generado por la reacción, ya que la concentración de la resina dentro del látex y la viscosidad

20.

de la misma tiende a incrementarse como resultado de la reacción de adición antes descrita. También es preferible agregar una cantidad adecuada de un agente antioxidante al sistema para la estabilización de la resina MBS modificada formada a partir de la misma.

25.

Se puede emplear cualquiera de los métodos conocidos hasta ahora para mezclar la resina MBS modificada así producida por adición del alquil mercaptan de acuerdo con el procedimiento antes mencionado en una resina de cloruro de vinilo en tanto que el método es adecuado para el propó-

411955



- sito previsto. Por ejemplo, la resina MBS en su condición de emulsión puede ser mezclada dentro de una solución acuosa de una resina de cloruro de vinilo, o puede ser mezclada con una resina de cloruro de vinilo en forma de polvo, y luego se seca la mezcla. También es posible que el polvo obtenido por la deposición del ácido y la coagulación del látex de resina MBS modificada sea mezclada en seco con un polvo de resina de cloruro de vinilo. Un equipo adecuado tal como un mezclador Henschel y mezclador de cinta se emplea para la mezcla en polvo.
- 5.
- 10.

- La cantidad de mezcla de la resina MBS modificada en una resina de cloruro de vinilo puede variar de acuerdo con su aplicación. En los casos donde se requiere una elevada resistencia al impacto, es apropiado mezclar una cantidad de 10 a 30 partes en peso de la resina MBS modificada en una cantidad de 90 a 70 partes en peso de una resina de cloruro de vinilo. En los casos donde se requiere retener las propiedades generales de la resina de cloruro de vinilo tales como las de resistencia al impacto, temperatura de deformación al calor, resistencia a la tensión, y demás, es preferible agregar una cantidad de 3 a 10 partes en peso de la resina MBS modificada dentro de una cantidad de 97 a 90 partes en peso de resina de cloruro de vinilo. Además, dependiendo de la necesidad, se pueden agregar estabilizadores de calor, fotoestabilizadores, agentes, antioxidantes, lubricantes, plastificadores, cargas y pigmentos a la composición de resina para mejorar las condiciones de procedimiento y la calidad del mismo.
- 15.
- 20.
- 25.

411955¹⁷F



5. Las composiciones de resina de cloruro de vinilo producidas de acuerdo con la presente invención pueden ser moldeadas por los procedimientos de moldeo convencionales, empleados para las resinas ordinarias de cloruro de vinilo, tales como moldeo por extrusión, compresión, inyección, so-
plado, y procedimiento de calandra, cualquiera de los cua-
les puede ser elegido de acuerdo con el propósito previsto de aplicación.

10. Una resina de cloruro de vinilo empleada para po-
ner en práctica la presente invención es un homopolímero de cloruro de vinilo o copolímeros de monómero de cloruro de vinilo en una mayor cantidad y otro monómero en una me-
nor cantidad copolimerizable dentro del mismo, tal como
15. cloruro de vinilideno, éster acrílico, éster metacrílico, éster vinílico de ácido graso, acrilonitrilo y mono-olefi-
na.

20. Con miras a que una persona diestra en la mate-
ria pueda poner en práctica la presente invención, se ofre-
cen los siguientes ejemplos preferidos. Sin embargo, debe observarse que la invención no está limitada sólo a dichos
ejemplos, y que se puede efectuar cualquier cambio dentro del alcance de la invención tal como se indica en las rei-
vindicaciones anexas.

EJEMPLOS 1 a 6.

25. (A) Producción de resina MBS

Se cargaron 12,5 g de benceno divinilo, 1.000 g de butadieno que contiene 1,25 g de hidroperóxido de cume-
no, 250 g de estireno, 12,5 g de oleato potásico, 0,0625

411955



- g de sal disódica del ácido etileno-diamino-tetra-acético, 0,625 g de sulfoxilato de sodio formal-dehído, 0,0375 g de sulfato ferroso y 4.000 g de agua que contiene 1,875 g de pirofosfato sódico, dentro de un autoclave provisto con
5. un agitador y el conjunto fue sometido a polimerización a 60°C durante 20 horas. Al látex resultante se agregaron 62,5 g de una solución acuosa de un 2% de sulfosuecitano de dioctilo, después de lo cual se agregó lentamente al látex una solución de un 0,5% de solución acuosa de ácido
10. sulfúrico para reducir el pH del látex de polímero de 9,2 a 7,0. Subsecuentemente, se agregó una solución acuosa de un 0,5% de hidróxido sódico para elevar el pH del látex hasta 10,0.
- Además, se agregaron a este látex 2,625 g de ben
15. ceno divinilo, 350 g de estireno que contiene 0,525 de hidróperóxido de cumeno, 175 g de metil-metacrilato y 10 g de agua con 0,173 g de sulfoxilato sódico formaldehído, y el conjunto fue sometido a polimerización a 60°C: durante 5 horas.
20. Seguidamente, a este látex así formado se agregaron 1,125 g de benceno divinilo, 225 g de metacrilato de metilo conteniendo 0,225 g de hidróperóxido cumeno, y 10 g de agua conteniendo 0,1125 de sulfoxilato sódico formaldehído, y la mezcla fue sometida a polimerización a 60°C
25. durante 7 horas. El látex así formado contenía 32,6% de resina sódica.

(B) Producción de resina MBS modificada.

Al látex de resina MBS producido de acuerdo con el

411955

17



procedimiento antes descrito se le agregó seguidamente una emulsión donde se había añadido una mezcla de n-dodecil mercaptan, azo-bisisobutiro-nitrilo, y benceno y se emulsionó en una solución acuosa de oleato potásico, y la mezcla fue cargada dentro de un autoclave provisto con un agitador para su reacción a 60°C durante 20 horas.

5. La Tabla 1 muestra composiciones para la resina MBS modificada, donde se varió la cantidad de n-dodecil mercaptan, y la proporción de acoplamiento (mol%) del n-dodecil mercaptan con las uniones dobles de butadieno disponibles en la resina MBS. La proporción de acoplamiento de n-dodecil mercaptan fue calculada cuantitativamente determinando el contenido de sulfuro en la resina MBS modificada así formada, por medio de un método de análisis por rayos X.

10.

411955



T A B L A 1

Ejemplos Componentes	1	2	3	4	5	6
Látex de resina MBS	300	300	300	300	300	300
n-dodecilo mercaptan	9,4	18,7	37,4	93,5	149,6	187
Azo-bis-isobutironitrilo	0,094	0,187	0,37	0,94	1,5	1,87
Benceno	2,8	5,6	11	28	45	56
Oleato potásico	1,1	1,2	1,5	2,2	2,9	3,4
Agua	16	32	63	159	255	318
Proporción del acoplamiento del n-dodecilo mercaptan (mol %)	5	9	18	42	67	82

Nota.- Los valores numéricos anteriores de cada componente está expresado en términos de "partes en peso".

(C) Composición de resina de cloruro de vinilo.

Se preparó una composición de resina de cloruro de vinilo empleando cada una de las resinas MBS modificadas, formadas de acuerdo con el procedimiento antes descrito, se metidas a la siguiente composición.

5.

<u>Componente</u>	<u>CANTIDAD</u> <u>(partes en peso)</u>
Resina MBS modificada (de acuerdo con la presente invención)	10
Resina de cloruro de vinilo (grado de polimerización de 1.030)	90

4119557 FEB 1960



Sulfato de plomo tribásico	2
Estearato de Plomo dibásico	0,5
Estearato de plomo	1
Ácido esteárico	0,3
Blanco de titanio	3
Negro de carbón	0,2

Los componentes anteriores fueron mezclados concienzudamente mediante un mezclador Henschel, y luego amasados a 190°C durante 3 minutos mediante un rodillo amasador piloto de 203 mm, para producir una lámina de composición de resina de cloruro de vinilo. La lámina fue colocada seguidamente en una máquina moldeadora por compresión, donde fue calentada a 205°C durante 6 minutos, y luego comprimida bajo una carga de 150 kg/cm² durante 4 minutos mediante lo cual se consiguió una placa que tenía un grosor de 6 mm. Se cortaron probetas de esta placa moldeada por compresión para los ensayos de intemperie.

La resistencia a la intemperie de las probetas fue medida por un cortador de atmósfera y claridad de día normal "WE-Sun-HC Type" que es un producto de la Toyo Rikagaku Instruments Inc., y emplea un arco voltaico para la irradiación de luz. Los resultados de las pruebas fueron indicados en términos de la resistencia al impacto Izod (ASTM-D-256-56), cuando cada probeta había sido irradiada durante 100, 200 y 400 horas respectivamente, tal como puede apreciarse por la Tabla 2 siguiente.

Para efectos de comparación, se coaguló un látex de resina MBS producido con el procedimiento antes señalado

411955 17 FEB.



(A) y luego se redujo a polvo, cuyo polvo de resina fue empleado para formar una probeta, que fue sometida, entonces, al mismo ensayo que se ha indicado anteriormente, los resultados del cual se muestran también en la Tabla 2.

T A B L A 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	Ejemplo Comparativo
Proporción de <u>aco</u> plamiento del <u>n-do</u> decilo mercaptan (mol %)	5	9	18	42	67	82	0
Tiempo de <u>irradia</u> ción (horas)							
0	131	146	147	147	148	148	113
100	66	80	106	125	135	136	20
200	55	78	93	120	130	133	7
400	47	76	89	109	120	125	9

5. Nota.- Los valores numéricos anteriores denotan una resistencia al impacto Izod (kg-cm/cm²) tal como se midió a 23°C mediante el método prescrito en la ASTM-D-256-56-.

10. Como es evidente por los resultados de los ensayos mostrados en la Tabla 2, las composiciones de resina de clo-
15. ruro de vinilo que contenían las resinas MBS modificadas producidas por la adición de n-dodecil mercaptan de acuerdo con la presente invención, tenían menos tendencia a perder la resistencia al impacto de las mismas que por ejemplo comparativo, aún después de haber irradiado en las mismas rayos ultravioletas, y cuanto mayor es la proporción de acopla-

411955¹⁷ FEB



miento del n-dodecil mercaptan respecto a la resina MBS resulta menor la deterioración de la composición de resina de cloruro de vinilo debido al ambiente atmosférico.

EJEMPLOS 7 a 11.

5. Resinas MBS modificadas fueron producidas por el mismo método que el descrito en los ejemplos anteriores 1 a 6, excepto por las diferentes clases de alquil mercaptan empleado. Se mezclaron 10 partes en peso de cada una de las resinas modificadas con 90 partes en peso de una resina de cloruro de vinilo (grado de polimerización de 1.030) con la siguiente adición de diversos aditivos en la misma preparación, tal como se especifica en los ejemplos 1 a 6, a partir de los cuales se formaron las probetas y se sometieron a ensayos atmosféricos, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3 que sigue. Hay que reconocer por los resultados de las pruebas, que la resistencia a la intemperie se mejora aún con aquellas clases diferentes del alquil mercaptan empleado.

T A B L A 3

Ejemplo	7	8	9	10	11
Proporción de acoplamiento del mercaptan (mol %)	Etil Mercaptan	n-Octil mercaptan	n-decil Mercaptan	t-decil Mercaptan	n-Mirietil Mercaptan
	5	6	7	5	8
Tiempo de irradiación (horas)					
0	130	133	138	131	142
100	60	68	72	66	76
200	54	58	60	55	67
400	47	50	54	47	58

411955

17 FEB 1973



Nota.- La resistencia al impacto Izod fue medida por el mismo método que se indica en los ejemplos 1 a 6 anteriores.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

5. 1. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar una tal resina de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, con un alquil mercaptan, en una proporción de 1/100 a 1/2 mol por cada mol de una diolefina conjugada, que se encuentra polimerizada en la referida resina de polímero injertado.
- 10.
15. 2. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la resina de polímero injertado que se trata de modificar tiene una composición monomérica polimerizada de 25 a 75 partes en peso de un monómero de diolefina conjugada, 10 a 50 partes en peso de un monómero de vinilo aromático, 5 a 40 partes en peso de un alquiléster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, y 0 a 10 partes en peso de un monómero copolimerizado con ello, siendo el peso total de estos monómeros de 100
- 20.

411955

17 FEB



partes en peso.

3. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la resina de polímero injertado que se trata de modificar es hecha intervenir en la reacción bajo la forma de un látex.
5. 4. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el alquil mercaptan tiene una porción alquilo de 2 a 20 átomos de carbono.
10. 5. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas, según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el alquil mercaptan es etil mercaptán, n-octil mercaptán, n-decil mercaptán, n-dodecil mercaptán, t-dodecil mercaptán o n-miristil mercaptán.
15. 6. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo modificadas, están destinadas a la producción de composiciones resinosas de cloruro de vinilo polimerizadas, resistentes al impacto y que tienen una propiedad mejorada de resistencia a la intemperie, por combinación de 3 a 30 partes en peso de la resina modificada, con 93 a 70 partes en peso de la resina de clo-
- 20.
- 25.

411955 17 FEB 1973



ruro de vinilo polimerizado.

7. Procedimiento para la obtención de resinas de polímero injertado de butadieno-estireno-metacrilato de metilo, modificadas.

La presente memoria descriptiva consta de diecisiete hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 17 de febrero de 1973

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

P.a.