

413494

413494



ABR 1973

Int. Cl.º: C 08 F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a una PATENTE DE INVENCION, por veinte años, por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS DE CAUCHO-RESINA COPOLIESTIRENICA, MEDIANTE POLIMERIZACION", que se solicita a favor de la firma ARRAHONA, S.A., de nacionalidad española, residente en SABADELL (Barcelona), Carretera de Barcelona, nº 444.

- - - oOo - - -

Este procedimiento se refiere a la polimerización, en un reactor, de mexclas de monómeros X- vinílicos (X- = fenilo, nitrilo, metil-fenilo) en que es mayoritario el componente vinil-fenilo), comúnmente conocido como estireno, en presencia de un caucho de poli-butadieno sobre el que simultáneamente se produce injerto de polímero.

5.-

Dicha polimerización se efectúa con la mezcla



10.- de monómeros en forma de dispersión fina y estable en fase acuosa y en presencia de una dispersión acuosa estable del caucho y de modo y condiciones tales, que el reactor se carga con los monómeros y caucho en las mismas proporciones que se encuentran en el material de utilización final denominado terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-
15.- Estireno.

20.- Con dicho procedimiento, se llega a obtener una dispersión de producto polimerizado de la que éste se puede separar en forma de polvo seco. Este polvo, una vez granulado, presenta las características de material termoplástico útil por cuanto:

- a) Tiene una procesabilidad adecuada para ser trabajado en las máquinas habituales en la industria de inyección, extrusión y termoformado, caracterizado por un índice de fluidez entre valores definidos.
- 25.- b) Unas propiedades mecánicas definidas de resistencia a la tracción, flexión y resistencia al choque o impacto regulares válidos para diseño.
- c) Buena resistencia a los agentes químicos orgánicos y conveniente tratado a la intemperie.
- 30.- d) Un buen brillo superficial.

Los polímeros obtenidos solamente a base de estireno, los Poliestirenos, son materiales rígidos, transparentes pero muy quebradizos y con resistencia a los disolventes orgánicos muy débil. No obstante, puede dismi-



35.- nuirse su rigidez y por tanto dejan de ser excesivamente quebradizos, incorporando cauchos en su masa por procedimientos diversos de polimerización en masa, suspensión o solución. No obstante, estos materiales obtenidos por los procedimientos mencionados, continúan teniendo baja resistencia de agentes químicos orgánicos y además se empeora el aspecto superficial.

40.- Para resolver estos últimos inconvenientes, debe recurrirse al empleo de un segundo monómero, tipo nitrílico, el etil o vinil nitrilo, comúnmente conocido como acrilonitrilo.

45.- La presente patente describe el procedimiento que se emplea para polimerizar estireno mezclado con acrilonitrilo y en presencia de un caucho para obtener el copolímero correspondiente que presenta las ventajas de buena resistencia al choque, superando fácilmente los valores de resistencia habituales del poliestireno, buena resistencia a los productos orgánicos y con un aspecto superficial brillante.

50.- El procedimiento difiere de los de suspensión, masa o solución normalmente empleados para el poliestireno, porque se recurre a efectuar la polimerización de la mezcla de monómeros dispersada de forma fina y estable en agua y en presencia de una dispersión fina y estable de caucho, lo cual permite libremente la predeterminación del tamaño de partícula de caucho en el polímero resultante, punto importante porque es uno de los factores condicionantes del

55.-
60.-



aspecto superficial de las piezas moldeadas con los materiales resultantes.

- 65.- Ello comporta el establecer unas condiciones de trabajo adecuadas para que tenga lugar simultáneamente a la reacción de polimerización, una reacción parcial de los monómeros produciéndose un injerto de polímero sobre la superficie de las partículas de caucho, lo cual comunica una buena compatibilidad y fuerte unión de las partículas de caucho a la masa resultante de poliestireno-acrilonitrilo, obteniéndose en estas condiciones un máximo de provecho de la combinación de las propiedades, sensiblemente mejoradas respecto a la de los termoplásticos derivados de homopolímeros del estireno, junto a una buena procesabilidad.
- 70.- Este procedimiento permite además variar las propiedades del material que se obtiene a fin de que sea adecuado a la aplicación que deba dársele, modificando la proporción de monómeros respecto a la proporción de caucho y la de los componentes de la dispersión de monómeros.
- 75.- También es posible modificar otras propiedades, tales como la temperatura de reblandecimiento por el empleo de un tercer monómero, tal como metil-estireno (X = metil fenilo) sustituyendo parcialmente pero en bajas proporciones, al mencionado componente principal, vinilbenceno o estireno, por metil estireno.
- 80.-
- 85.-



- Con este procedimiento y para los casos citados de variación de componentes, la polimerización se conduce en condiciones tales que el material que se obtiene, es
- 90.- prácticamente el de final aplicación, teniendo la composición correspondiente a la de las materias primas introducidas en el reactor sin tener que recurrir a mezclas posteriores de productos polimerizados o prepolimerizados en distintas condiciones, ya que en los procedimientos conocidos para obtener materiales a base de los mencionados componentes y que cumplan las características mínimas de resistencia al choque y al brillo superficial junto a una buena procesabilidad o índice de fluidez, debía recurrirse a efectuar la mezcla de materiales con los componentes
- 95.- tratados en diferentes condiciones de formulación, concentraciones y temperaturas para conseguir materiales que cumplieran las características mencionadas y fueran de aplicación para moldeo de piezas.
- 100.-

- La polimerización de los monómeros finamente dispersados en agua se lleva a cabo en reactores cilíndricos provistos de agitación y de calefacción-refrigeración por camisa exterior, con el siguiente método operativo:
- 105.-

- Se introduce en el reactor el agua que sirve de medio de dispersión disolviéndose a continuación un tensioactivo cuyo HLB sea adecuado para que la mezcla de monómeros quede dispersa en el medio. El tensioactivo puede ser un producto único o mezcla de productos; para este
- 110.-



115.- procedimiento cumplen la función productos de HLB comprendido entre 10 y 20, desprovistos de componentes que puedan interferir con la reacción de polimerización y que permiten que por acción de la agitación, los monómeros que se agregan posteriormente, queden dispersos establemente en la fase acuosa con tamaños de gota inferiores a 20 μ .

120.- Los monómeros, estireno-acrilonitrilo o estireno-acrilonitrilo-metilestireno, se mezclan antes de introducirse en el reactor, conteniendo esta mezcla de un 65 a 85% de estireno y el resto de 15 a 35% es acrilonitrilo, o bien en el caso de emplear metilestireno este sustituye al estireno de 5 a 10%. Formada pues, la dispersión de monómeros en agua dentro del reactor, se agrega la dispersión de caucho mencionada con anterioridad.

125.- Dicha dispersión debe estar constituida por polibutadieno de un contenido en gel de 15 a 70%, disperso en agua en proporciones de un 30 a un 70% de contenido en caucho seco. El tamaño de partícula del caucho disperso en el agua debe estar comprendido entre 0,1 y 6 μ . La cantidad de caucho a emplear es de 150 a 350 partes por cada 1.000 partes de monómeros (usualmente de 150 a 280 partes por o/oo).

130.- La mezcla total de monómeros y caucho dispersos, contenida en el reactor, se calienta a temperaturas comprendidas entre 40°C y 85°C (usualmente de 50 a 75°C) se-

135.-

- 7 -
413494



140.- gún el catalizador que se emplee y aplicación a que debe destinarse el material a obtener.

145.- El catalizador debe ser hidrosoluble, así se agrega al reactor una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, persulfato amónico o potásico, hidroperóxido de terbutilo o de isorpropileno. También se agrega una pequeña cantidad de agente de transferencia.

150.- Se deja que transcurra la polimerización de modo espontáneo manteniendo la temperatura durante un período que oscila entre 4 a 18 horas hasta alcanzar un grado de conversión de monómeros en polímero del orden del 95%. El 5% restante de monómeros residuales puede o bien eliminarse por vaporización o con un ulterior tratamiento a temperaturas del orden de 100°C durante cinco horas adicionales hasta conseguir conversiones totales superiores al 99%.

155.- Del proceso resulta una dispersión del polímero sólido en la fase acuosa, de la cual se recupera destruyendo la dispersión y procediendo a la eliminación del vehículo acuoso, quedando finalmente en forma de polvo blanco, el cual con sólo adiciones pequeñas de lubricantes y colorantes, se puede elaborar granzas que pueden utilizarse sin posterior modificación de su composición. También es posible mediante el empleo de equipos adecuados, moldearlo sin el paso intermedio de granulación, pero en cualquier caso sin recurrirse a mezclas con otros

160.-



165.-

materiales obtenidos con las mismas materias primas y polimerizadas en distintas condiciones.

Han conducido a establecer las condiciones de operación una serie de ensayos de los que a título ilustrativo describimos los ejemplos de métodos operativos y resultados más significativos.

170.-

EJEMPLO I

Formulación tipo

	Agua	3,000 partes
	Tensioactivo (HLB14)	20 partes
175.-	Caucho (seco)	200 partes
	Monómeros (mezcla)	1,000 partes
	Regulador cadena	0,2 partes
	Catalizador, persulfato amónico solución 20%	15 partes
	Temperatura de polimerización.....	55 °C
180.-	Tiempo total de polimerización:.....	13 horas

Método operativo

185.-

En un reactor de 5 litros conteniendo 3 litros de agua a 55°C se disuelve tensioactivo (70% estearato sódico y 30% estearato dietilenglicol), se pone la agitación en marcha, se agrega la mezcla de monómeros (70% estireno y 30% acrilonitrilo) y la dispersión de polibutadieno (de un 60 a un 80% de partículas entre 1,5 y 3 μ, las partículas de menor tamaño detectables son de 0,1 y las de mayor de 6 μ). A continuación y sucesivamente se

190.-

agrega terlaurilmecaptano como agente de transferencia y



195.-

la solución de persulfato amónico, manteniéndose las condiciones, primero durante 2-3 horas, refrigerando y el resto de tiempo hasta un total de 8 horas, con calentamiento suave, al fin de las cuales se eleva la temperatura a 90-105°C durante 5 horas más, se enfría a 80°C. De esta dispersión el polímero se separa por coagulación, filtración, lavado y secado, en forma de polvo. En este polvo se determina el monómero residual que no ha polimerizado, dando valores medios del 0,5% y también la humedad 0,7%, con lo cual el polvo se aproxima entre un 90,0 90,7% a la formulación de los componentes monómeros más caucho, introducidos en el reactor.

200.-

205.-

El polvo se transforma en granulado tratándolo en un equipo de extrusión con un 0,5% de estearato cálcico como lubricante. El granulado se emplea para moldear probetas para el ensayo de choque Izod mediante máquinas de inyectar convencionales y también para determinar el índice de fluidez. El aspecto superficial y característico de moldeo se determinan por inyección de una plancha rectangular de 60 x 50 mm y espesores diversos de 3 mm a 0,8 mm.

210.-

En la tabla I se resúmen los resultados que se obtienen con diferentes tipos de cauchos.

TABLA I



215.-

Exp.	Contenido (x) en gel del caucho	Resistencia Impacto con entalla Kg cm/cm.	Índice de Fluidez g/10 min.	Monómero (xx) residual
A	Inferior a 15%	6	1,5	0,4%
B	15%	12	1,2	0,6%
C	40%	25	0,7	0,5%
D	60%	30	0,6	0,3%

220.- (x) Determinado como caucho insoluble de benceno.

(xx) Determinado por reacción con solución de Bromo valorada

Se deduce de la tabla el interés que para un determinado tamaño de partícula tiene el emplear cauchos de elevado contenido en gel para tener una resistencia al impacto, pero no excesivo a fin de conservar las condiciones de fluidez mínimas.

225.-

230.- En la tabla II se resumen los resultados que se obtienen en cuanto a fluidez con diferentes concentraciones de catalizador para caucho polibutadieno de contenido en gel del 40% y sin recurrir al empleo de mezclas de productos procedentes de diferentes condiciones de polimerización.

TABLA II

235.-

Exp.	Sol. persulfato amónico 20%	Índice de Fluidez
E	15 partes	0,7 g/10 min
F	25 partes	3,- g/10 min
G	50 partes	7,- g/10 min



240.-

En la tabla III se dan los tiempos de conversión de monómeros en polímero en función de la temperatura comparativos con el experimento F.

TABLA III

245.-

<u>Exp.</u>	<u>Tª.</u>	<u>Tiempo conversión 95% de monómeros en polímero</u>
F	55º	8 h.
H	50º	18 h.
I	60º	9 h.
J	70º	4 h.

250.-

Se ve pues, la versatilidad que ofrece el procedimiento para modificar las características del material resultante. En las tres tablas citadas en este ejemplo I sólo se han presentado los resultados dentro de los márgenes a que corresponden los materiales con buen aspecto superficial.

EJEMPLO II

255.-

Se emplea la formulación del experimento F con el método operativo del ejemplo I, a excepción de las cantidades de caucho a emplear que se varían entre 150 y 350 partes correspondientes a peso seco de polibutadieno.

260.-

En la tabla IV se resumen los resultados más significativos.

TABLA IV



Exp.	Caucho seco en partes por 1000 de monómeros	Resistencia Impacto con entalla Kg cm/cm	Indice de Fluidiez g/10 min.	Monómero residual
K	150	14	7	0,3
L	200	25	3	0,3
M	250	28	2,8	0,8
N	280	32	1,9	0,5

EJEMPLO III

270.- Se emplea la formulación del experimento F con el método operativo del ejemplo I a excepción de la composición de la mezcla de monómeros que se varía desde estireno 85% - acrilonitrilo 15% a estireno 68% - acrilonitrilo 32%.

275.- En la siguiente tabla se relacionan los resultados comparativos con el experimento F.

TABLA V

Exp.	Rel. Est. AN en %	Indice Fluidiez g/10 min	Aspecto
O	85-15	5,3	Tendencia exfoliación
P	80-20	4,2	Brillante-homogéneo
F	70-30	3,-	Brillante-homogéneo
Q	68-32	2,1	Brillante-amarillento

EJEMPLO IV

285.- Se opera como en el ejemplo I empleando la formulación del experimento F pero sustituyendo un 5% de estireno del total de la mezcla de monómeros por metil estireno. Exp. R.

En la tabla VI se comparan los resultados del

413494



experimento R con el F.

TABLA VI

Exp.	<u>Indice Fluidiez</u> <u>g/10 min</u>	<u>Temperatura de distorsión</u> <u>bajo carga °C (recocido)</u>
290.- F	3,0	93°C
R	0,8	103°C

Queda pues evidente, la utilidad del procedimiento para modificar a voluntad las características del material resultante. Operando con una composición de monómeros-caucho dentro del reactor, aproximada en un 98,5 % incluyendo el lubricante y para el que se han encontrado composiciones que no bajan del 95% para los tiempos de conversión citados respecto al producto acabado y de utilización final sin necesidad de recurrir a la mezcla de materiales de los mismos componentes pero en proporciones y concentraciones varias, refiriéndose este procedimiento concretamente a la obtención de terpolímeros que presentan propiedades termoplásticas de procesabilidad que se caracteriza por índices de fluidez de 0,3 a 10 g/10 minutos en condiciones I del método ASTM D 1238-65 T adecuadas para ser moldeadas en máquinas de extrusión, inyección, termoformado o compresión, mediante un proceso de polimerización único de una mezcla de monómeros X- vinílicos cuyo componente mayoritario (de 65 a 85%) es estireno (X = fenilo) y el resto diferentes proporciones de acrilonitrilo (X = CN), (de 15 a 35%) y metil estireno (X = metilfenilo) (de 0 al 10% sustituyendo a estireno).



315.-

Dicha polimerización se efectúa en fase dispersa en agua y en presencia de 150 a 350 partes de caucho de polibutadieno por cada 1000 partes de monómeros, también en forma de dispersión acuosa estable, de un tamaño de partícula preferente de 0,2 a 3/4, a fin de que el producto obtenido presente un brillo superficial apreciable y al mismo tiempo un contenido en gel del 15 al 70%, a fin de que el producto obtenido presente una resistencia al choque según ASTM D-256-56 a 20°C en probetas con entalla entre 10 y 50Kg. cm/cm y un índice de fluidez del orden mencionado anteriormente.

320.-

325.-

NOTA

Descrito suficientemente el objeto de esta solicitud de Patente, se declaran de novedad y propiedad las siguientes:

REIVINDICACIONES

330.-

1ª.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos de caucho-resina copoliésterénica, mediante polimerización, caracterizada porque esta se efectúa en dispersión acuosa estable de mezcla de monómeros vinílicos y de caucho de forma que la composición del polímero obtenido en el reactor es de aplicación final, correspondiendo su formulación al menos a un 95% a las materias primas cargadas en el reactor.

335.-

2ª.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos de caucho-resina copoliésterénica, median-

413494



340.-

te polimerización, según reivindicación 1ª, en que la mezcla de monómeros está constituida por estireno como constituyente mayoritario en proporciones de 65 a 85% y como segundo componente acrilonitrilo en proporciones del 15 al 35% constituyendo el estireno en la mezcla de monómeros del 85 al 68% y el acrilonitrilo del 15 al 32%.

345.-

3ª.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos de caucho-resina copoliestirénica, mediante polimerización, según reivindicación 1ª en que la proporción de dispersión de caucho presente durante la polimerización de los monómeros corresponde del 150 al 3.500 partes en peso seco por cada 1.000 partes de monómeros presentes.

350.-

4ª.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos de caucho-resina copoliestirénica, mediante polimerización, según reivindicación 1ª y 3ª en que la dispersión estable de caucho es de polibutadieno de un tamaño de partícula de 0,1 a 6 μ y de preferencia de un 60 a 80% de las partículas son de tamaño comprendido entre 1,5 y 3 μ , siendo el contenido en gel del polibutadieno del 15 al 70% de preferencia del 40 al 60%.

355.-

360.-

5ª.- Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos de caucho-resina copoliestirénica, mediante polimerización, según reivindicación 1ª y 2ª que hasta 10% de estireno puede sustituirse por metil-estireno.

365.-

6ª.- Procedimiento de obtención de materiales

Handwritten signature or initials



370.-

termoplásticos de caucho-resina copoliestirénica, mediante polimerización, según reivindicación 1ª, 2ª, 4ª y 5ª, en que se aplica a temperaturas de trabajo de 40 a 85º de preferencia de 50 a 75ºC durante períodos de 4 a 18 horas después de haber agregado el catalizador, hasta conducirla a un máximo de monómero residual del 5%.

7ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS DE CAUCHO-RESINA COPOLIESTIRENICA, MEDIANTE POLIMERIZACION.

375.-

Todo tal y como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de dieciseis hojas mecanografiadas por una sola de sus caras .

Madrid, a nueve de Abril de mil novecientos setenta y tres.

ARRAHONA, S.A.

p. a.

JOSE IBAÑEZ

Agente Oficial