

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 751-Sp.



F.C.-10-2-76

421180

Int. CIA. 0082

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES

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

La Patente alemana No. 1.170.141 describe composiciones de moldeo consistentes en 90 a 30 % en peso de un policarbonato de hidrocarburos alifáticos di-(monohidroxifenil)-sustituídos y 10 a 70 % en peso de un polímero de injerto preparado a partir de polibutadieno y una mezcla

5.

POOR
QUALITY



de acrilonitrilo y un hidrocarburo vinílico aromático. Cuando dichas composiciones se moldean por inyección, se obtienen artículos de moldeo con líneas de soldadura de resistencia inadecuada. Por ejemplo, un artículo de moldeo similar a un entramado, producido por moldeo por inyección, puede romperse realmente durante su desprendimiento del molde.

5.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar composiciones de moldeo mejoradas que carecen de dicha desventaja.

10.

Por consiguiente, la invención se relaciona con composiciones de moldeo que contiene policarbonato y copolímeros de injerto de monómeros formadores de resina sobre un caucho.

Más particularmente, la invención se relaciona con composiciones de moldeo de:

15.

1.) De 70 a 30 partes en peso de un policarbonato termoplástico, y

2.) De 30 a 70 partes en peso de una mezcla de

2.1) 25 a 100 % en peso de un copolímero de injerto de un

2.1.1) caucho sobre el cual se polimeriza una

20.

2.1.2) mezcla de monómeros de

2.1.2.1) 95 a 50 % en peso de estireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos, y

2.1.2.2) 50 a 5 % en peso de acrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos, y

25.

2.2) 0 a 75 % en peso de un copolímero de

2.2.1) 95 a 50 % en peso de estireno, α -metilestireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos

2.2.2) 50 a 5 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos,

30.

en donde



5. a) la proporción en peso de caucho (2.1.1) a mezcla de monómeros (2.1.2) es de 85:15 a 40:60,
b) el copolímero de injerto (2.1) en la composición de moldeo consiste en partículas que tienen un diámetro medio de 0,2 a 5 micras, con preferencia de 0,2 a 1 micra, y
c) la composición de moldeo contiene de 10 a 35 % en peso, con preferencia de 15 a 30 % en peso, del caucho (2.1.1).

10. Estas composiciones de moldeo proporcionan artículos de moldeo que poseen una elevada resistencia en la línea de soldadura. Generalmente, la resistencia de la línea de soldadura asciende a significativamente más de 10 cmkp/cm^2 . De este modo, pueden fabricarse artículos de moldeo con numerosas líneas de soldaduras, tales como entramados. Las propiedades mecánicas de tales artículos de moldeo son similares a las de los correspondientes artículos de moldeo de policarbonato puro.

15. Basicamente, son adecuados cualesquiera policarbonatos termoplásticos para las composiciones de moldeo de la invención. Los policarbonatos son ya conocidos en la técnica y pueden obtenerse haciendo reaccionar compuestos dihidroxi o polihidroxi con fosgeno o diésteres del ácido carbónico. Los compuestos dihidroxi particularmente adecuados son los dihidroxidiarilalcanos, incluyendo aquellos que contienen grupos alquilo o átomos de cloro o bromo en la posición orto con respecto al grupo hidroxilo. Los siguientes compuestos representan dihidroxidiarilalcanos preferidos: 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropanol (bisfenol A), tetrametilbisfenol A, tetraclorobisfenol A, tetrabromobisfenol A y bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno. Además de los policarbonatos producidos a partir de los dihidroxidiarilalcanos solos, es también posi-

20.

25.

30.



ble utilizar policarbonatos ramificados. Para producir policarbonatos de este tipo, se reemplaza parte del compuesto dihidroxi, por ejemplo de 0,2 a 2 moles %, por un compuesto polihidroxi. Ejemplos de compuestos polihidroxi adecuados son:

5. 1,4-bis-(4',4,2'-dihidroxitrifenilmetil)-benceno, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano y 2,2-bis-[4,4-(4,4'-dihidroxi-difenil)-ciclohexil]-propano.

10. Los policarbonatos del tipo antes mencionados se describen, por ejemplo, en las Patentes USA Nos. 3.028.365; 2.999.835; 3.148.172; 3.271.368; 2.970.137; 2.991.273; 3.271.367; 3.280.078; 3.014.891 y 2.999.846. Los policarbonatos tienen preferiblemente un peso molecular del orden de

15. 10.000 a 60.000, más particularmente de 20.000 a 40.000.

El segundo constituyente de las composiciones de moldeo es un copolímero de injerto basado en caucho. En estos productos, se polimeriza por injerto, sobre un caucho, una mezcla monómera de 95 a 50 % en peso de estireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos y de 5 a 50 % en peso de acrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos.

20. Los cauchos particularmente adecuados son poli-butadieno, copolímeros de butadieno/estireno que tienen hasta un 30 % en peso de estireno copolimerizado, copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con hasta un 20 % en peso de acrilonitrilo,

25. o copolímeros de butadieno con hasta un 20 % en peso de un éster de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico (por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo). En principio, puede emplearse

30. cualquier componente elastificante siempre y cuando que



muestren un comportamiento elástico como el caucho.

5. La proporción en peso de caucho a monómeros polimerizados por injerto, deberá estar dentro de la gama de 85:15 a 40:60. Los polímeros de injerto deben estar presentes en la composición de moldeo en forma de partículas con un diámetro medio de 0,2 a 5 micras, con preferencia de 0,2 a 1 micra.

10. Los copolímeros de injerto de este tipo son ya conocidos. Pueden obtenerse, por ejemplo, polimerizando los monómeros sobre catalizadores radicalares en presencia de un latex de caucho. El tamaño de las partículas de caucho en este latex es con preferencia del orden de 0,2 a 1 micra, debido a que la polimerización por injerto de los monómeros no produce ningún incremento apreciable en el tamaño de las partículas.

15. Además del copolímero de injerto, la composición de moldeo puede contener también un copolímero de los monómeros de injerto o monómeros similares. El copolímero en cuestión consiste en 95 a 50 % en peso de estireno, α -metilestireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos con 5 a 50 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos. Los copolímeros de este tipo se forman con frecuencia como productos secundarios durante la reacción de polimerización por injerto, en especial en aquellos casos en donde se injertan grandes cantidades de monómeros sobre pequeñas cantidades de caucho. A este respecto, es posible añadir copolímeros de este tipo, preparados por separado, además de o en lugar de los copolímeros así formados.

20.

25.

30. Los dos o tres constituyentes de las composiciones de moldeo según la invención, pueden prepararse por separado y mezclarse entonces en mezcladores conocidos. Los mezcladores adecuados para esta finalidad son, por ejemplo, cilindros mez-



421180

5. cladores, extruders de doble husillo o mezcladores internos. Igualmente, es posible preparar inicialmente la mezcla del polímero de injerto y copolímero, es decir, la mezcla especificada en 2, elaborando los dos componentes conjuntamente, y a continuación combinar esta mezcla con el policarbonato. Durante el mezclado, pueden añadirse también a las composiciones de moldeo, cargas, fibra de vidrio, pigmentos u otros aditivos tales como estabilizantes, agentes ignífugos, fundentes, lubricantes, agentes de desprendimiento del molde, agentes antiestáticos.

10. Las composiciones de moldeo según la invención pueden utilizarse para la producción de artículos de moldeo de cualquier tipo. En particular, los artículos de moldeo pueden producirse mediante moldeo por inyección. Ejemplos de artículos de moldeo que pueden ser obtenidos a partir de las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención, incluyen secciones de carcasas de cualquier tipo (por ejemplo para aplicaciones domésticas tales como licuadores, máquinas de café y mezcladores) o paneles de cobertura para la construcción. Son particularmente adecuados para utilizarse en ingeniería eléctrica debido a que poseen propiedades eléctricas extremadamente favorables. Otra forma de procesado es la producción de artículos de moldeo mediante estirado profundo a partir de láminas o películas prefabricadas.

25. EJEMPLO 1 (Ejemplo comparativo)

En un mezclador interno, y a una temperatura de 240°C, se mezclan 70 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto de ABS consistente en

30. a) 30 partes en peso de un polímero de injerto (I), preparado injertando 35 partes en peso de estireno y 15



5. partes en peso de acrilonitrilo sobre 50 partes en peso de un polibutadieno de partículas bastas (mediante polimerización en emulsión de acuerdo con DAS 1.247.665 y DAS 1.269.360), siendo el diámetro medio de partículas de la base de injerto de polibutadieno presente en forma de latex del orden de 0,3 a 0,4 micras, y
- b) 70 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo con una relación estireno:acrilonitrilo de 70:30 y una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 79,1 (medida en dimetilformamida a 20°C,
10. con 40 partes en peso de un policarbonato aromático basado en 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (bisfenol A) con una viscosidad en solución relativa η_{rel} de 1,28 (medida en una concentración de 5 g/l en cloruro de metileno a 25°C), y el producto resultante se granula.
- 15.

EJEMPLO 2

60 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto de ABS consistente en:

- a) 65 partes en peso del polímero de injerto (I) del ejemplo 1, y
- b) 35 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 70:30 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 79,1,
- 20.

se procesan para formar una mezcla homogénea a 230°C con 40 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad en solución relativa η_{rel} de 1,280, como se describe en el Ejemplo 1.

25.

EJEMPLO 3

Se mezclan homogéneamente, a 250°C, 50 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

30.



5. a) 65 partes en peso del polímero de injerto (I) del ejemplo 1, y
- b) 35 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 70:30 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 79,1,
- con 50 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad en solución relativa η_{rel} de 1,280, del modo descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

10. En un mezclador interno se mezclan, a 250°C, 70 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

- a) 80 partes en peso del polímero de injerto (I) del Ejemplo 1, y
15. b) 20 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 81:19 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 80,9,
- con 30 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,29, y el producto resultante se granula en la forma descrita en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

25. Se extruyen, en un extruder de doble husillo, 40 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

- a) 80 partes en peso del polímero de injerto (I) del Ejemplo 1, y
30. b) 20 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una relación de 80:20 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 81,3,



con 60 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,260, y el producto resultante se granula.

EJEMPLO 6

5. En un extruder de doble husillo, se extruyen, a 230°C, 60 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en

10. a) 65 partes en peso de un polímero de injerto preparado injertando 16,25 partes en peso de estireno y 8,75 partes en peso de acrilonitrilo sobre 75 partes en peso de un polibutadieno de partículas bastas (mediante polimerización en emulsión de acuerdo con DAS

1.247.665 y DAS 1.269.360), siendo el diámetro medio de las partículas del orden de 0,3 a 0,4 micras, y

15. b) 35 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 80:20 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 106,

20. con 40 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,26, y el producto resultante se granula.

EJEMPLO 7

Se mezclan a 250°C, 60 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto de ABS consistente en:

25. a) 50 partes en peso del polímero de injerto (I) del Ejemplo 1, y

b) 50 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 65:35 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 79,7,

30. con 40 partes en peso de un policarbonato aromático basado en 93 moles % de bisfenol A y 7 moles % de tetrabromobisfenol A

421180

- 10 -



con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,31, y el producto resultante se granula en la forma descrita en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 8

5. En un mezclador interno, a 280°C, se mezclan 30 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

10. a) 90 partes en peso de un polímero de injerto preparado injertando 25 partes en peso de estireno y 5 partes en peso de acrilonitrilo sobre 70 partes en peso de un polibutadieno de partículas bastas (mediante polimerización en emulsión de acuerdo con DAS 1:247.665), siendo el diámetro medio de las partículas de la base de injerto de polibutadieno, presente en forma de latex, del orden de 0,3 a 0,4 micras, y

15. b) 10 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 90:10 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 79,9,
20. con 70 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,280, y el producto resultante se granula como se ha descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 9

25. En un extruder de doble husillo, se extruyen, a 220°C, 70 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

30. a) 95 partes en peso de un polímero de injerto preparado injertando 45 partes en peso de estireno y 15 partes en peso de acrilonitrilo sobre 40 partes en peso de un polibutadieno de partículas bastas (mediante polimeri-

421180

- 11 -



5. zación en emulsión de acuerdo con DAS 1.247.665 y DAS 1.269.360), siendo el diámetro medio de las partículas de la base de injerto de polibutadieno, presente en forma de latex, del orden de 0,3 a 0,4 micras y,
- b) 5 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 70:30 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 80,7,
10. con 30 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,280, y el producto resultante se granula.

EJEMPLO 10

Se homogeneizan 60 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

15. a) 50 partes en peso de un polímero de injerto, preparado injertando 24 partes en peso de estireno y 16 partes en peso de acrilonitrilo sobre 60 partes en peso de un polibutadieno de partículas bastas (mediante polimerización en emulsión de acuerdo con DAS 1.247.665
20. y DAS 1.269.360), siendo el diámetro medio de partículas de la base de injerto de polibutadieno presente en forma de latex del orden de 0,3 a 0,4 micras, y
- b) 50 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 85:15 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 81,0,
25. con 40 partes en peso de un policarbonato aromático basado en 85 moles % de bisfenol A y 15 moles % de tetraclorobisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,32, y el producto resultante se granula como se ha descrito en el Ejemplo 1.
- 30.

421180



EJEMPLO 11 (Ejemplo comparativo)

Se mezclan a 245°C, 50 partes en peso de una mezcla de polímero de injerto ABS consistente en:

- 5. a) 70 partes en peso de un polímero de injerto (II) preparado mediante injerto de 35 partes en peso de estireno y 15 partes en peso de acrilonitrilo sobre 50 partes en peso de un polibutadieno finamente dividido con un diámetro medio de partículas de 0,05 a 0,15 micras, y
- 10. b) 30 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 70:30 con una viscosidad limitativa en solución $[\eta]$ de 80,6,
- 15. con 50 partes en peso de un policarbonato aromático basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,30, y el producto resultante se extruye en la forma descrita en el Ejemplo 1.

Valores para la resistencia de las líneas de soldadura, número Vicat y módulo E

Mezcla polimera del Ejemplo	Contenido total en caucho		Resistencia de la línea de soldadura cmkp/cm ²	Número Vicat °C	Módulo E kp/cm ²
	Partículas bastas	Partículas finas			
1	9,0	-	3	138	24.000
2	19,5	-	12	130	20.000
3	16,3	-	11	135	21.000
4	28,0	-	19	120	16.000
5	16,0	-	10	133	20.500
6	29,3	-	22	118	15.600
7	15,0	-	11	135	22.000
8	18,9	-	12	132	20.000
9	26,6	-	16	133	22.800
10	18,0	-	13	133	22.000
11	-	17,5	3	135	20.000

1421180

- 13 -



NOTA

- 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 se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 59 565.9 de 6 de diciembre de 1.972 y a una adición alemana nº P 23 53 428.3 de 25 de octubre de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceder 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 OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables, caracterizado porque en una primera etapa, se polimeriza radicalmente, en presencia de un latex de caucho, una mezcla de un 95 - 50 % en peso de estireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos y un 50 - 5 % en peso de acrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos, formándose un polímero de injerto en forma de un latex; en una
 10. segunda etapa, se polimeriza en emulsión acuosa un copolímero de un 95 - 50 % en peso de estireno, α -metilestireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos y un 50 - 5 % en peso de acrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos; en una tercera etapa, los
 15. dos látices obtenidos se mezclan en tales cantidades de manera que en la mezcla estén presentes 25 - 100 partes en peso de polímero de injerto y 0 - 75 partes en peso de copolímero; en una cuarta etapa, los látices presentados se precipitan
 - 20.
 - 25.
 - 30.





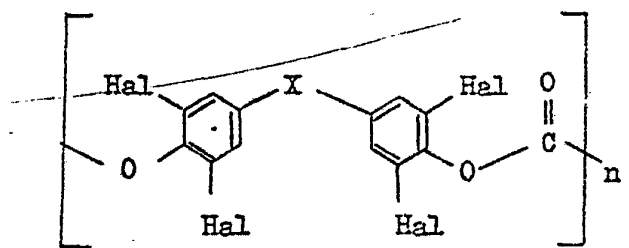
con un electrolito; en una quinta etapa, la mezcla de polímeros se separa y se seca; y en una sexta etapa se agrega un policarbonato termoplástico de manera que estén presentes 30 - 70 partes en peso de mezcla de polímeros y 70 - 30 partes en peso de policarbonato; debiendo ser la proporción entre los monómeros y el caucho en la preparación del polímero de injerto de 85 : 15 a 40 : 60, teniendo las partículas de polímero en el latex del polímero de injerto un diámetro medio de partícula de 0,2 a 5,0 μ y ascendiendo el contenido en caucho de la masa moldeable a un 10 - 35 % en peso.

5.

10.

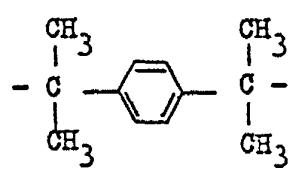
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como policarbonato se emplea un 50 - 85 % en peso de un policarbonato de un fenol libre de halógeno y un 15 - 50 % en peso de un policarbonato conteniendo halógeno de fórmula

15.



donde n representa 15 - 200, X significa alquilenos o alquilideno con 1 - 5 átomos de carbono, cicloalquilenos o cicloalquilideno con 5 - 15 átomos de carbono, un enlace sencillo, -O-

20.



y Hal significa cloro o bromo.

3.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-



421180

- 15 -



Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 MAR. 1974

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GONZALEZ ACEBS Y ASOCIADOS
S. P. Elmadro: L. Cecilia Fernandez