

3. 301A

PATENTE DE INVENCION

La A 15 371-Sp.

432795

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE MOLDEO TERMOPLASTICOS

Int. Cl.: C08 F

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos moldeables a partir de mezclas de copolímeros que se componen principalmente de estireno y acrilonitrilo (resinas SAN) y polímeros de injerto que han sido sintetizados a partir de copolímeros de etileno/éster de vinilo,

el sustrato de injerto y una mezcla de compuestos monovinílicos aromáticos, (met) acrilonitrilo y, en caso dado, monocolefinas que forman los monómeros de injerto.

5 Ya se conoce la obtención de compuestos moldeables SAN, con elevada resistencia al choque en pieza entallada, por mezcla de resinas de estileno acrilonitrilo con polímeros que
10 tengan propiedades elásticas como el caucho o que no sean capaces de dar elasticidad a las resinas SAN debido a su contenido en componente elastómero. Las propiedades mecánicas del termoplástico se pueden así ajustar por la cantidad de componente elastificante incluido. Así, por ejemplo, las resinas SAN con alta resistencia al choque se pueden obtener mezclando copolímeros SAN con polibutadieno, copolímeros de butadieno o polímeros de injerto de mezclas de estireno acrilonitrilo en poli
15 butadieno o copolímeros de butadieno [véase H. Ebneth en Gummi Asbest, Kunststoffe Nº 6 (1.962) 522 y Ind. Plastiques Mod. 16 (6) (1.964) 85]. Polímeros de injertos similares, basados en estileno-propileno-caucho se emplean como modificadores para mejorar la resistencia al impacto de las resinas SAN (véase publicación alemana DOS 1.745.945).

20 Los mencionados polímeros de injerto se pueden mezclar fácilmente con resinas SAN, para obtener productos que tengan excelentes propiedades mecánicas de resistencia, pero que son inadecuados para su uso en el exterior debido a su mala resistencia al envejecimiento y a los agentes atmosféricos.
25

Por esta razón, el objeto de la presente invención es la obtención de resina de estireno-acrilonitrilo que no solo tengan buenas propiedades de resistencia mecánica y sean fáciles de elaborar, sino que también tengan excelentes resistencias a los agentes atmosféricos. Sorprendentemente se ha
30

descubierto que esto se puede lograr mezclando las resinas SAN con polímeros de injerto de copolímeros de etileno-éster de vinilo, como sustrato de injerto, y unidades injertadas de mezclas de monómero de (met)-acrilonitrilo, compuestos de vinilo aromáticos y opcionalmente monoolefinas.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a compuestos moldeables termoplásticos de mezclas de:

- 5
- A) 10 - 90 % en peso, preferentemente 30 a 65 % en peso de un copolímero de
- 10 I 10 a 85 % en peso, preferentemente 10 a 40 % en peso de (met)-acrilonitrilo y
- II 10 a 90 % en peso, preferentemente 60 a 85 % en peso de como mínimo un compuesto de vinilo aromático y
- 15 III 0 a 20 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso de como mínimo una monoolefina, siendo la suma de los componentes I a III igual a 100 % y
- B) 90 a 10 % en peso, preferentemente 25 a 70 % en peso de un polímero de injerto de
- 20 IV 10 a 70 % en peso, preferentemente 35 a 55 % en peso de un copolímero de etileno/éster de vinilo conteniendo un 25 a 75 % en peso de un éster de vinilo injertado en el copolímero y
- 25 V 90 a 30 % en peso, preferentemente 65 a 45 % en peso de unidades polimerizadas de
- a) 15 a 85 % en peso, preferentemente 15 a 35 % de (met) acrilonitrilo.
- 30 b) 85 a 15 % en peso, preferentemente 65 a 85 % en peso

de como mínimo un compuesto de monovinilo aromático y

- 5 c) 0 a 20 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso de como mínimo una monoolefina conteniendo 2 a 18 átomos de carbono, siendo la suma de A + B igual a 100 y la suma de los componentes a) a c) igual a 100 y la suma de los componentes IV y V igual a 100.

10 Los componentes A) empleados para las mezclas de la presente invención son copolímeros de (met)-acrilónitrilo, compuestos aromáticos de monovinilo tales como estireno, alquil-estireno, sustituidos en el núcleo y conteniendo 1 a 5 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como 4-metilestireno,
15 α -metilestireno o estirenos halogenados, tales como 4-cloroestireno o mezclas de los mismo o monoolefinas alifáticas conteniendo 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, tales como propileno, isobutileno o buteno-1.

20 Los copolímeros se pueden preparar en solución. Disolventes adecuados comprenden tetrahidrofurano, dimetilformamida, triamida de ácido hexametilfosfórico, acetona, etilacetato y aromatos, tales como benceno, tolueno o clorobenceno. Los copolímeros se pueden preparar asimismo por polimerización en suspensión en fase acuosa u orgánica continua. Como
25 disolventes orgánicos para ello son especialmente adecuados los alcoholes, tales como metanol, etanol o terc.-butanol. Los copolímeros se preparan preferentemente por polimerización en perla, libre de disolvente, o por polimerización en emulsión. Las viscosidades intrínsecas de los copolímeros, determinadas
30 en una solución de dimetilformamida a 25°C se encuentran entre

$(\eta) = 0,5$ y $(\eta) = 10,5$.

Los componentes (A) son preferentemente copolímeros de estireno y acrilonitrilo obtenidos por polimerización en emulsión, suspensión o en masa y tienen viscosidades intrínsecas determinadas en dimetilformamida a 25°C, de $(\eta) = 0,5$ y $(\eta) = 2,0$. La proporción entre estireno y acrilonitrilo en los copolímeros pueden encontrarse preferentemente en la zona azeotrópica del sistema estireno-acrilonitrilo, pero, en principio, se puede emplear cualquier composición que sea capaz de conducir a polímeros aún fluidos.

Compuestos de moldeo termoplásticos preferentes contienen, por lo tanto, como componente (A):

- 30 a 75 % en peso de un copolímero de
- I 15 a 40 % en peso de acrilonitrilo
- 15 II 60 a 85 % en peso de estireno y
- III 0,1 a 5 % en peso de monoolefina.

Los polímeros de injerto empleados según la presente invención, que se componen de copolímeros de estireno/éster de vinilo con unidades injertadas de compuestos de vinilo aromático y (met)-acrilonitrilo, se pueden obtener por el procedimiento según la patente británica número 917.499 o según las publicaciones alemanas DOS 1.964.479 y 2.137.780.

Los polímeros de injerto preferentes de copolímeros de etileno/éster de vinilo con unidades de injerto de una mezcla de compuestos de vinilo aromático, (met)-acrilonitrilo y α -olefinas conteniendo 2 a 18 átomos de carbono se pueden preparar por el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.215.588 o según la publicación alemana DOS 2.305.681.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo contienen 25 a 75 % en peso, preferentemente 35 a 55 % en peso de

ésteres de vinilo incorporados.

Los ésteres de vinilo pueden ser ésteres de vinilo orgánicos de ácidos monocarboxílicos saturados, con 1 a 18 - átomos de carbono, que pueden estar sustituidos por halógeno, especialmente por cloro, o ácidos monocarboxílicos aromáticos con 7 a 11 átomos de carbono, por ejemplo, los siguientes: formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloropropionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, capronato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, preferentemente acetato de vinilo.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo se obtienen por procedimientos conocidos de alta presión o síntesis de presión media, en caso dado en disolventes, tales como butanol terciario.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo, obtenidos por el procedimiento de síntesis de alta presión, tienen valores de índice de fusión entre 0,1 a 100, preferentemente entre 1,0 a 10, especialmente 4,5 a 6. Las viscosidades intrínsecas determinadas en tetralina a 120° C se encuentran generalmente entre 0,6 y 1,5.

Los pesos moleculares determinados por el método de difracción de luz se encuentran preferentemente entre 50.000 y 1.000.000. La no uniformidad U , definida como $\frac{M_w}{M_n} - 1$ (G.V. - Schulz, Z.phys. Chem. (B) 43 (1.939) páginas 25 - 34), es de 5 a 30. Estos copolímeros se disuelven fácilmente en hidrocarburos calientes.

Los polímeros de injerto empleados para la obtención de los compuestos moldeables según la presente invención son principalmente aquellos basados en copolímeros de etileno/

acetato de vinilo conteniendo 25 a 75 % en peso, especialmente 35 a 55 % en peso de acetato de vinilo incorporado en el copolímero y que tiene una viscosidad según Mooney (DIN 53 523, ML 4' (100°C) de aproximadamente 8 a 55. Los valores η (viscosidad intrínseca de los polímeros de injertos solubles determinado en dimetilformamida a 25°C o en clorobenceno a 120°C), se encuentra en la zona de 0,5 a 4,5 (100 cc/g). Los monómeros de injerto empleados pueden ser monómeros de vinilo aromático tales como estireno, alquilestireno que están sustituidos en el núcleo y contienen 1 a 5 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como 4-metilestireno, α -metilestireno, estirenos halogenados, tales como 4-cloroestireno o mezclas de los mismos, preferentemente estireno, metacrilonitrilo y/o acrilonitrilo. Las monoolefinas alifáticas conteniendo 2 a 18 y preferentemente 2 a 8 átomos de carbono se emplean como reguladores del peso molecular. Las siguientes son ejemplos específicos de monoolefinas adecuadas: etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, isobutileno, 2-metilbuteno-2, 3-metilbuteno-1, diisobutileno, triisobutileno, penteno-1, 4-metilpenteno-1, octadeceno-1, ciclopenteno. Se da preferencia al propileno, buteno-1, isobutileno o mezclas de los mismos.

Masas moldeables termoplásticas especialmente preferentes, que presentan una alta resistencia al impacto y al choque en pieza entallada, así como un amplio margen térmico de elaborabilidad, se componen de:

- A) 30 - 75 % en peso de una resina de estireno - (met)acrilonitrilo que tiene la composición arriba indicada y
- B) 25 a 70 % en peso de un polímero de injerto de
- IV 10 a 70 % en peso, preferentemente 35 a 55 % en peso de un

copolímero de etileno/acetato de vinilo
conteniendo 35 a 55 % en peso de aceta-
to de vinilo y

V 90 a 30 % en peso, preferentemente 65 a 45 % en peso de -
5 unidades polimerizadas de

a) 15 a 35 % en peso de (met)acrilonitrilo,

b) 65 a 85 % en peso de estireno o 2-metilestireno y

c) 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso

de como mínimo una monoolefina conteniendo

10 do 2 a 18 átomos de carbono, siendo la

suma de los componentes A y B igual a

100, la suma de los componentes a) a c)

igual a 100 y la suma de los componentes

IV y V igual a 100.

15 Los polímeros de injerto se pueden obtener disol-
viendo copolímeros de etileno/éster de vinilo, por ejemplo,
empleando terc.-butanol como disolvente, y agregando los polí-
meros de injerto, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo y una
α-olefina como regulador del peso molecular e iniciando la
20 polimerización mediante adición de un agente formador de radi-
cales y calentamiento, y finalmente aislando el polímero sus-
pendido, una vez terminada la polimerización, y eliminando el
disolvente y el monómero residual mediante destilación de va-
por.

25 Los polímeros de injerto se pueden obtener en sus-
pensión acuosa. Asimismo es posible que un prepolímero se pre-
pare primeramente en una emulsión inversa (agua emulsionada -
en una mezcla de monómero-polímero) y la emulsión inversa se
transforme entonces en una suspensión del prepolímero en agua
30 mediante ulterior adición de agua, cuando una proporción de-

terminada de monómero se haya polimerizado, completándose entonces la polimerización en la suspensión del prepolímero en agua.

5 Los polímeros de injerto se pueden preparar en suspensión acuosa o primeramente se puede preparar un prepolímero en una emulsión inversa (agua emulsionada en la mezcla de monómero - polímero) y la emulsión inversa se puede transformar entonces en una suspensión del prepolímero en agua mediante ulterior adición de agua cuando una proporción determinada de monómero se haya polimerizado, completándose entonces la -
10 polimerización en la suspensión del prepolímero en agua.

Frecuentemente es ventajoso efectuar la ulterior reticulación del copolímero de injerto, por ejemplo, mediante peróxidos, tales como peróxido de di-terc.-butilo o peróxido de dicumilo o por exposición a luz actínica.
15

Los compuestos moldeables según la presente invención se obtienen generalmente mediante mezcla intensa de los componentes A y B. Cualquier proceso de mezcla conocido debe ser empleado para esta finalidad. Los componentes del compuesto moldeable mezclados en la proporción necesaria se extruyen preferentemente juntos a través de una extrusora de tornillo sinfín.
20

Alternativamente se pueden preparar las mezclas de los polímeros, por ejemplo, mezclando una emulsión del componente A con un látex injertado de etileno/éster de vinilo. La mezcla de polímero deseada se puede aislar de la emulsión resultante por coagulación seguido de lavado con agua o por secado por pulverización.
25

Si se desea, la solución de los dos componentes del compuesto moldeable se puede mezclar en disolventes que sean
30

5 adecuados para ambos componentes. Disolventes adecuados para ambos componentes son, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados, tales como cloruro de metileno, tetracloroetileno y clorobenceno, tetrahidrofurano o dimetilformamida. Los compuestos de moldeo se pueden aislar de la solución por separación por evaporación del disolvente o por precipitación con no-disolventes. No disolventes adecuados son, por ejemplo, los alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol.

10 Alternativamente, la suspensión del componente A y del polímero de injerto que ha sido preparado en fase acuosa o en disolventes orgánicos se pueden emplear juntos. Disolventes o agentes de dispersión particularmente adecuados son los alcoholes tales como metanol, etanol o terc.-butanol. Se da
15 preferencia al terc.-butanol. Los compuestos de moldeo se pueden aislar por filtración o eliminación del disolvente orgánico por evaporación.

Los compuestos de moldeo según la presente invención son adecuados para la obtención de productos conformados, incluyendo películas y filamentos, distinguiéndose éstos por
20 sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a los agentes atmosféricos.

En los ejemplos siguientes las partes representan partes en peso y los porcentos significan % en peso.

25 Preparación de los termoplásticos de injerto:

Polímero de injerto B 1

Una solución de 800 g de un copolímero de etileno/acetato de vinilo, conteniendo un 45 % en peso de acetato de vinilo (índice de fusión 3,6) en 1200 g de estireno y 397 g
30 de acrilonitrilo se calienta a 80°C bajo nitrógeno. Bajo agi-

tación se agrega una solución de 28 g de copolímero 1 : 1 de ácido metacrílico y metacrilato de metilo, a un PH de 6, en 3.050 cc de agua conteniendo 0,8 g de piro sulfito sódico. El autoclave se vuelve a enjuagar con nitrógeno y se calienta a 140° C. Después de 30 minutos a 140° C se agrega una solución de 5 g de diterc.-butilperóxido en 100 g de acetato de alilo. Al mismo tiempo se comienza a bombear una solución de 8 g de dihidrógeno fosfato sódico y 1,8 g de C₁₂₋₁₄ etilsulfonato sódico en 2.000 cc de agua y esta operación se continúa durante 2 horas. 30 minutos después de la primera adición del peróxido se añaden 5 g de diterc.-butilperóxido en 100 cc de acetato de alilo. Se continúa agitando durante 4 horas a 140° C, después de haber agregado solución acuosa de emulsionante. Los monómeros residuales se retiran entonces por destilación con vapor.

Después de secar se obtienen 1.660 g de un producto que tiene un punto de fusión de 189° C y es insoluble en dimetilformamida y clorobenceno. El producto contiene un 42,5% de copolímero de etileno/acetato de vinilo como base de injerto en el cual se han injertando un 47,5 % de estireno y un 10,0 % de acrilonitrilo.

Polímero de injerto B 2

6.000 cc de terc.-butanol, 2.000 g de copolímero de etileno/acetato de vinilo conteniendo un 45 % en peso de acetato de vinilo y 600 g de estireno se introducen en un autoclave de 12 litros de capacidad provisto de agitador. El autoclave se evacúa y se enjuaga con nitrógeno y entonces se introducen 200 g de propileno bajo presión. El contenido del autoclave se calienta a 85° C y a esta temperatura se agita durante 2 horas. Bajo nitrógeno se agrega una solución de 3.0 g

de peróxido benzóico con 100 cc de terc.-butanol y 200 g de acrilonitrilo. La mezcla se agita durante 7 horas a 85°C. Se obtienen así 2280 g de un producto de injerto que contiene -
5 88 % de polímero de etileno/acetato de vinilo como base de injerto sobre el cual se han injertado 3,5 % de acrilonitrilo, 8 % de estireno y aproximadamente 0,5 % de propileno.

Polímero de injerto B 3

8.250 g de agua, 726 cc de una solución al 8,5 % de agente dispersante (véase B 1) y 2,64 g de piro sulfito sódico se calientan a 80° C bajo nitrógeno en un autoclave de
10 40 litros de capacidad. Una solución en 4.158 g de estireno y 1.376 g de acrilonitrilo de 3.000 g de un copolímero de etileno/acetato de vinilo conteniendo un 45 % de acetato de vinilo se agrega a 80° C. Se continúa la agitación durante 1 hora a
15 80° C y durante 2 horas se bombea en una proporción uniforme:
a) una solución de 8,25 g de perpivalato de terc.-butilo en 400 g de acetato de alilo y
b) una solución de 13 g de C₁₂₋₁₄ alquilsulfonato sódico en 6.600 g de agua.

20 La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 80° C. El polímero perlado se libera del monómero residual por evaporación de vapor.

Se obtienen 6.830 g de un producto de injerto conteniendo un 11,8 % de acrilonitrilo, aproximadamente un 52 %
25 de estireno y 36,0 % de polímero EVA con una viscosidad intrínseca η de 2.58 en dimetilformamida a 25° C

Polímero de injerto B 4

Una solución de 336 g de estireno, 114 g de acrilonitrilo, 450 g de copolímero de etileno/acetato de vinilo, que
30 tiene un contenido en acetato de vinilo de un 45 % en peso y

9 g de un producto de injerto de estireno en un poliéter (véase publicación alemana DAS 1.137.554) se prepara en una caldera de 10 litros de capacidad, provista de agitador, a 80° C bajo nitrógeno. Se agregan entonces 171 g de un agente de dispersión (véase ejemplo B 1), 2.100 de agua y 0,9 g de peróxido de benceno y la mezcla se agita durante 1 hora a 80° C. Se añaden entonces, gota a gota, durante un período de 30 minutos 2.100 de agua conteniendo 6 g de C₁₂₋₁₄ alquilsulfonato sódico y la mezcla se agita durante 5 horas a 80° C. Durante la reacción se introducen 220 g de isobutileno. La elaboración del producto de reacción da 700 g de un producto de injerto que contiene 55 % de copolímero de etileno/acetato de vinilo como base de injerto y 6,1 % de acrilonitrilo, 38,5 % de estireno y aproximadamente un 0,4 % de isobutileno (η en dimetilformamida a 25° C es de 0,84).

Polímero de injerto B 5

3.000 g de un copolímero de etileno/acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de un 70 % en peso (valor Mooney 42), 3.000 g de estireno y 9.000 cc de terc.-butanol se calientan a 70° C bajo nitrógeno en un autoclave de 20 litros de capacidad provisto de agitador. Cuando se hayan disuelto todos los componentes se agregan 993 g de acrilonitrilo. Se añaden entonces 60 cc de una solución de 13,5 g de perpivalato de terc.-butilo en 150 cc de terc.-butanol. Simultáneamente se comienza a conducir isobutileno a través del preparado. 30 minutos después de la primera adición de peróxido se agregan de nuevo 60 cc y 30 minutos más tarde el resto.

El preparado se agita durante 2 horas a 70° C, durante 3 horas a 80° C. Durante el tiempo de reacción se conducen 660 g de isobutileno a través del preparado. Después de -

la elaboración se obtienen 5.550 de un copolímero de injerto con un 12,2 % de contenido en acrilnitrilo, 33,5 % de estireno, aproximadamente 0,3 % de isobutileno y 54 % de polímero EVA ((v)) en dimetilformamida a 25° C 1,42).

5 Polímero de injerto B 6

400 g de un copolímero de estileno/acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de un 45 % en peso y 1.600 g de estireno se introducen en un autoclave de 12 litros de capacidad provisto de agitador, bajo nitrógeno. El autoclave se evacúa y se lava con nitrógeno hasta estar libre de aire. Se agregan 200 g de propileno. La mezcla de reacción se calienta a 85° C y se agita hasta que la solución esté homogénea. -
10 Después se agregan 530 g de acrilnitrilo, 150 cc de un agente de dispersión (véase B 1) y 2.000 cc de agua de electrolito. La mezcla se agita durante 15 minutos a 85° C y en el transcurso de 10 minutos se agregan 10 g de perpivalato terc.-butílico en 20 cc de aceite de parafina. Después de agitar durante 2 horas a 85° C se agregan 3.75 g de perpivalato terc.-butílico en 15 cc de aceite de parafina, 110 cc de una solución -
15 de celulosa metálica al 5 % y 2.000 cc de agua. Después de agitar durante otras 8 horas a 85° C y elaborar se obtienen 2320g de un producto de injerto que contiene un 17,5 % de polímero EVA como base de injerto en el que se han injertado 19,7 % de acrilnitrilo 61,5 % de estireno y 1,3 % de propileno.

25 Las sustancias empleadas como componentes A pueden ser resinas comerciales de estireno-acrilnitrilo tales como Luran 368 R[®] de la BASF que se compone de aproximadamente un 70 % de estireno y un 30 % de acrilnitrilo o copolímero de -
estireno/acrilnitrilo preparados por procedimientos especiales, tales como por ejemplo aquellos descritos en la patente
30

US 2.833.746 o publicación alemana DOS número 2.142.617 o 2.057.250.

Ejemplo para la obtención de una resina SAN especial.

5 Termoplasto A 1

6.000 g de estireno, 1.985 g de acrilonitrilo, -
52.500 cc de agua, 400 g de C₁₂₋₁₄ -alquilsulfonato sódico,
o,5 g de sulfato amónico de hierro (II) y 16,2 g de ácido as-
córbico se introducen en un autoclave de 127 litros de capaci-
10 dad, provisto de agitador, bajo nitrógeno. El autoclave se -
avacúa y enjuaga con nitrógeno. A presión se introducen 2.000g
de propileno. El contenido del autoclave se calienta a 40° C
y se agita durante 30 minutos a 40° C. Se agregan 600 cc de -
una solución A que ha sido preparada de 48,6 cc de peróxido -
15 de hidrógeno al 30 % diluido a 3.000 cc con agua. Después de
agitar durante 30 minutos a 40° C se bombea en forma continua
la solución B de 18.000 g de estireno y 5.955 g de acrilonitri-
lo. Después de haber comenzado la introducción de la solución
B, tanto la solución A como la solución C, que se compone de
20 48,6 g de ácido ascórbico diluido a 2.400 cc con agua, se co-
mientan a bombear al mismo tiempo y se continúa el bombeo du-
rante 3 horas. El tiempo de bombeo de la solución B es asimis-
mo de tres horas. Se continúa la agitación durante 1 hora a
40° C después de haber completado la adición de A, B y C. Me-
25 diante precipitación y después de retirar la sal y las partes
volátiles se obtienen 26.600 g de una resina SAN que se compo-
ne de un 76 % de estireno y 24 % de acrilonitrilo y tiene una
viscosidad intrínseca η en dimetilformamida a 25° C de 1,54

Termoplástico A 2

30 6.720 g de estireno, 2.226 g de acrilonitrilo, 24 g

de perpivalato terc.-butílico, 850 cc de una solución al 10 %
de agente de dispersión (copolímero 1 : 1 de ácido metacrílico
y metacrilato de metilo ajustado a un pH de 6 con solución de
5 hidróxido sódico), 8500 cc de agua y 2,8 g de piro-sulfito só-
dico se introducen en un autoclave de 40 litros de capacidad
provisto de agitador. El autoclave se evacúa, y se enjuaga -
con nitrógeno. El contenido se calienta a 80° C y en el trans-
curso de un período de 4 horas se agrega una solución de 6,3 g
10 de C₁₂₋₁₄-alquilsulfonato sódico en 10.500 cc de agua. La mez-
cla de reacción se agita durante 2 horas a 80° C. El polímero
perlado se aísla y se seca. Se obtienen 11.950 g de una resi-
na que tiene una viscosidad intrínseca η en dimetilformamida
de 1,16. La resina se extruye a varillas normalizadas de ensa
yo y se someten a un ensayo de envejecimiento en un weathero-
15 meter.

Condiciones:

Lámpara de arco de carbón. Tambores de muestras giratorios y
aparato pulverizador.

20 Ciclo de pulverización: 17 minutos de exposición a la luz
3 minutos de exposición a la luz
y pulverización

Temperatura de "Black panel": 42° C antes de la pulverización
22° C después de la pulverización

25 Duración de la exposición a la luz 0 500 1000
(horas)

Resistencia al impacto kpcm/cm² 35 15 10

Resultados después de la exposición a los agentes atmosféricos

Después de 8 meses la resistencia al impacto ha bajado de -
33 kp/cm/cm² a 3 - 4 kpcm/cm².

30 (exposición a los agentes atmosféricos en terreno abierto en
Engerfeld)

Ejemplo 1-6

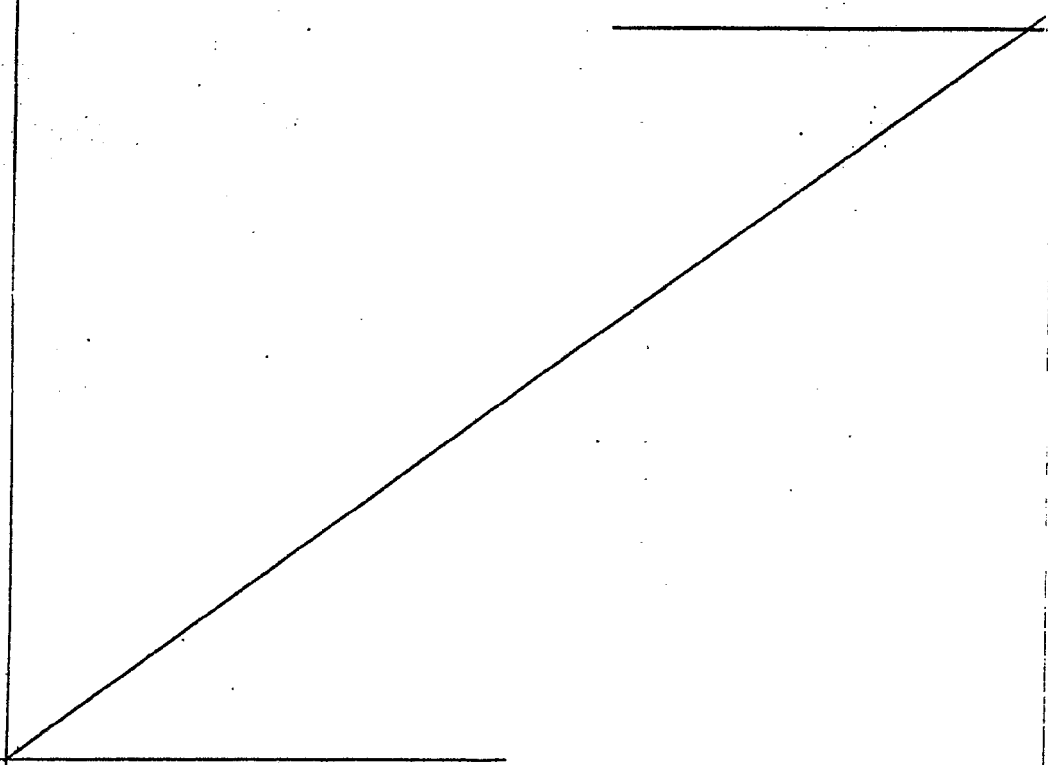
Polímeros de injerto y resinas SAN de varias composiciones se homogenizan en laminadores a 170 a 180° C durante 10 a 20 minutos. Las pieles de laminación se granulan y se extruyen a barritas de ensayo normalizadas.

Composición de los compuestos de moldeo de los ejemplos 1 - 6:

	1	2	3	4	5	6
Polímero de injerto básico	B 2	B 4	B 3	B 6	B 1	B 5
Resina SAN básica	A 2	A 1	Luran ^R	A 1	A 1	A 1
Contenido en etileno/acetato de vinilo de la mezcla	15,2	17	19,8	5,25	23,0	27,0

De la mezcla se extruyen barritas normalizadas de ensayo que se someten a un ensayo de envejecimiento en el weathermeter.

Las condiciones para este ensayo ya se han indicado bajo el "termoplasto A 2".



Propiedades	Método de ensayo	Unidad de medida	1	2	3	4	5	6	SAN Tipo A 1
Resistencia al impacto	DIN 53453	cm kp/cm ²	8/77 ^{x)}	60	70	60	44	71	34
Resistencia al impacto en pieza entallada	DIN 53453	cm kp/cm ²	5	7	5.7	4.7	8	12	3.6
Modelo E de flexión	DIN 53452	kp/cm ²	24.10 ³	19.10 ³	22.10 ³	23.10 ³	14.10 ³	17100	36.10 ³
Dureza a la presión de bola H _K 30	tentativa DIN standard 53456	kp/cm ²	950	720	770	920	510	680	1620
Estabilidad dimensional bajo calor según Vicat	DIN 53460	°C	100	89	94	102	72	81	110
Resistencia al impacto después de 1000 horas de exposición a la luz	DIN 53453	cm kp/cm ²	8/77	60	70	60	45	70	15
Resistencia al impacto después de 1500 horas de exposición a la luz	DIN 53453	cm kp/cm ²	8/77	60	70	60	44	72	5

x) 8/77 = 8 varillas de ensayo standard rotas a 77 cm kp/cm²

Ejemplo 17

55 partes de resina A 1 y 45 partes de un polímero de injerto B 3 se homogenizan en laminadores a 215° C. Las -
pieles de laminación se granulan y se extruyen formándose ba-
rritas de ensayo normalizadas. Se midieron las siguientes pro-
piedades mecánicas:

Resistencia al impacto según DIN 53 453	74 cm kp/cm ²
Resistencia al impacto con muesca según DIN 53 453	7 cm kp/cm ²
Módulo E de flexión según DIN 53 542	1.900 kp/cm ²
Dureza a la impresión de bola H 30" seg. DIN 53 456	670 kp/cm ²
Estabilidad dimensional bajo calor según DIN 53 460 según Vicat	85° C.

Ejemplo 8

Una mezcla de 70 partes de un polímero de injerto B 3 con 30 partes de una resina SAN A 1 se prepara en una extrusionadora de doble tornillo. Las varillas de ensayo extruidas (I) se someten al ensayo de envejecimiento. Asimismo se preparan muestras de ensayo (II) de una mezcla de copolímero de injerto de butadieno y 30 partes de resina SAN tipo A y se someten al ensayo de envejecimiento en el weatherometer.

Condiciones:

Lámpara de arco de carbón. Tambor de muestras rotativo y aparato pulverizador:

Ciclo de pulverización: 17 minutos exposición a la luz.

3 minutos exposición a la luz y pulverización

Temperatura de "black panel": antes de la pulverización 42° C
después de la pulverización
22° C.

	100	300	500	800	1000 horas
I Sin romper	Sin romper	Sin romper	Sin romper	Sin romper	Sin romper
II Sin romper	10	8	8	8	8

5.

Los resultados aquí mostrados están suplementados muy confirmados por ensayos de envejecimiento comparativos de polímeros ABS y ASA por J. Zelinger y E. Wolfova en Kunststoffe, Volúmen 63 (1.973), Volúmen 5 páginas 319 - 324.

10.

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

- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para preparar compuestos de moldeo termoplástico, caracterizado porque en una primera etapa se copolimeriza en solución, suspensión o emulsión:

5. (A) (i) 10 a 85 % en peso de (met)acrilonitrilo,
(ii) 10 a 90 % en peso de como mínimo un compuesto de vinilo aromático, y
(iii) 0 a 20 % en peso de como mínimo una monoolefina alifática conteniendo 2 a 18 átomos de carbono,
10. siendo la suma de los componentes (i) a (iii) = 100; y en una segunda etapa, se combina íntimamente 10-90% en peso del copolímero resultante con:
(B) 10 a 90 % en peso de un copolímero de injerto de:
15. (iv) 10 a 70 % en peso de copolímero de etileno/éster de vinilo conteniendo 25 a 75 % en peso de éster de vinilo incorporado y,
(v) 90 a 30 % en peso de unidades polimerizadas de
a) 15 a 85 % en peso de (met)acrilonitrilo
b) 85 a 15 % en peso de como mínimo un compuesto de vinilo
20. aromático
c) 0 a 20 % en peso de como mínimo una monoolefina alifática conteniendo 2 a 18 átomos de carbono,
25. siendo la suma de (A) + (B) = 100, la suma de (iv) y (v) = 100 y la suma de los componentes a) - c) igual a 100.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se combina íntimamente en la segunda etapa, un 30 a 75 % en peso del copolímero (A) con un 25 a 70 % en peso del copolímero (B) siendo la suma de (A) + (B) = 100.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (ii) es estireno, un alquilestireno que está sustituido en el núcleo y en el cual el grupo alquilo contiene 1 a 5 átomos de carbono, un estireno halogenado o una mezcla de los mismos.
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el componente (ii) es 4-metilestireno, α -metilestireno o 4-cloro-estireno.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (iii) es propileno, isobutileno o buteno-1.
10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (iv) comprende un éster de vinilo orgánico de un ácido monocarboxílico saturado con 1 a 18 átomos de carbono que pueden estar sustituidos por halógeno o un ácido monocarboxílico aromático con 7 a 11 átomos de carbono.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el éster de vinilo es formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloropropionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, caproato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, estearato de vinilo o benzoato de vinilo.
20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) es estireno, un alquilestireno que está sustituido en el núcleo y en el cual el grupo alquilo contiene 1 a 5 átomos de carbono, o un estireno halogenado.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente c) es estileno, propileno, buteno-1, buteno-2, isobutileno, 2-metilbuteno-2, 3-metilbuteno-1, diisobutileno, triisobutileno, penteno-1, 4-metilpenteno-1, octadeceno-1, ciclopenteno o una mezcla de los mismos.
25. 10.- Procedimiento para preparar compuestos de moldeo termoplástico, tal y como queda descrito en la presente Memoria.
- 30.

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

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

15 OCT 1976

GÓMEZ ACEBO Y RUBIO

por el Firmador L. García Fernández

