

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | |
|-------|----|-----------------------|----|
| 19 ES | 11 | NUMERO | A1 |
| | 21 | 450.266 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-----------------|----------------------|----------------------------|
| 20 PRIORIDADES: | 22 FECHA. | 23 PAIS |
| 21 NUMERO | | |
| P 25 33 991.7 | 30 de julio de 1.975 | REPUBLICA FEDERAL ALEMANA. |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 24 FECHA DE PUBLICIDAD | 25 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C08L | |

| |
|--|
| 27 TITULO DE LA INVENCION |
| PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO A BASE DE POLIMEROS AES. |

| |
|--------------------------|
| 28 SOLICITANTE (S) |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT |

| |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| Loverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana. |

| |
|--|
| 29 INVENTOR (ES) |
| Dr. Gert Humme; Dr. Karl Dinges; Dr. Karl-Heinz OH; Dr. Harry Rohr |

| |
|-----------------|
| 30 TITULAR (ES) |
| |

| |
|------------------------------------|
| 31 REPRESENTANTE |
| D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO |

Los polímeros AES son materiales sintéticos bifásicos termoplásticos, en los cuales se han polimerizado por injerto acrilonitrilo (A) y estireno (S) con caucho EPDM (E). Los cauchos EPDM son terpolímeros de etileno, (E), propileno (P) y dienos sin conjugar (D).

Los polímeros AES son, en principio, conocidos. Estos presentan una estabilidad a la luz y a los agentes atmosféricos mejorada en comparación con los correspondientes polímeros de injerto ABS (estireno y acrilonitrilo injertado en polímeros de butadieno).

Los procedimientos para la obtención de polímeros AES hasta ahora conocidos son técnicamente costosos y limitados a cauchos EP y EPDM especiales, y los productos resultantes son inferiores a los correspondientes polímeros ABS.

Los procedimientos empleados normalmente para la obtención de polímeros AES son los siguientes:

1. Polimerización en emulsión

Estireno y acrilonitrilo se polimerizan en presencia de caucho EPDM en emulsión o dispersión. Como, sin embargo, los cauchos EPDM se sintetizan por polimerización en solución y no por polimerización en emulsión, las emulsiones o dispersiones han de ser especialmente preparadas. Estas presentan una estabilidad limitada al almacenamiento y la reacción de injerto va acompañada de una fuerte coagulación.

2. Polimerización en masa o masa-suspensión

Los cauchos EPDM son sólo solubles hasta un límite determinado en mezclas de estireno y acrilonitrilo. Por lo tanto, disolventes auxiliares han de ser añadidos, polímeros de injerto preparados independientemente han de ser introducidos y/o progra

mas especiales han de ser mantenidos con respecto al control de la temperatura y la adición de la mezcla de monómero.

3. Polimerización en solución o precipitación en solución

Si bien los procedimientos hasta ahora propuestos
5 a este respecto son técnicamente realizables, exigen, sin embar-
go, un considerable gasto técnico, tal como se describe en
publicación alemana DOS 1.745.945 (procedimiento de varias eta-
pas, peróxido)
publicación alemana DOS 1.769.052 (separación destilativa de los
10 disolventes, programas de temperatura y dosificación)
publicación alemana DOS 2.262.239 (aparato de presión)
publicación alemana DOS 2.302.014) (combinación de disolventes)
publicación alemana DOS 2.304.377)
que implican un mayor riesgo de seguridad, tales como aquéllos
15 descritos en
publicación alemana DOS 2.216.845 (temperatura de descomposición
del activador) que están limitadas a cauchos EPDM especiales,
tales como aquéllos descritos en la publicación alemana DOS
1.769.052, o que no se pueden reproducir en forma adecuada, ta-
20 les como aquéllos descritos en la publicación alemana DOS
1.745.945 (formación de peróxido).

Se ha descubierto ahora un procedimiento de polimeri-
zación en solución para la obtención de polímeros AES que no
presenta las desventajas arriba mencionadas y que, al mismo tiem-
25 po, suministra productos que en sus combinaciones de propieda-
des son superiores a los polímeros ABS de grado comercial stan-
dard.

El objeto de la invención es un procedimiento para la
obtención de compuestos de moldeo de polímeros de AES estables
30 al envejecimiento de

A) 10-90 partes en peso de un polímero de injerto obtenido por la polimerización de injerto de estireno o de estireno y acrilonitrilo como monómero de injerto en presencia de caucho EPDM o una mezcla del mismo con un caucho saturado como base de injerto,

5

y
B) 90-10 partes en peso de un homopolímero de estireno o copolímero de estireno-acrilonitrilo con una proporción en peso entre estireno y acrilonitrilo de 80 : 20 a 50 : 50, pudiendo haberse sustituido el estireno total o parcialmente por α -metilestireno, caracterizado porque el polímero de injerto (A) se obtiene

10

C) por polimerización en un hidrocarburo aromático, en caso dado sustituido por halógeno, o en una mezcla de hidrocarburos aromáticos como disolvente a temperaturas superiores a 80°C,

D) manteniéndose las siguientes proporciones en peso:

15

$\frac{\text{disolvente}}{\text{suma de monómero de injerto y base de injerto}} = 2,5 : 1 \text{ a } 10 : 1$

$\frac{\text{base de injerto}}{\text{monómero de injerto}} = 1 : 3 \text{ a } 4 : 1$

20

$\frac{\text{estireno}}{\text{acrilonitrilo}} = 4 : 1 \text{ a } 3 : 2$

La invención se refiere asimismo a los polímeros AES no envejecedores que se obtienen según este procedimiento.

A. Polímeros de injerto

25

A.1 Caucho EPDM

"Cauchos EPDM" en el sentido de la invención son copolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado. La proporción en peso entre etileno y propileno es preferentemente de 75 : 25 hasta 40:60. El dieno se incorpora en tales cantidades y en tal forma en el copolímero de manera que se midan índices

30

de iodo de 2-30, lo que corresponde a unos 1 - 15 enlaces C=C por 1000 átomos de carbono. Los elementos monómeros se pueden disponer en forma estadística o en bloques.

5 En lugar de un dieno se pueden incorporar en el copolímero mezclas de varios dienos.

Según la presente invención también se pueden emplear mezclas de un caucho EPDM con otros cauchos conteniendo menos de 50 enlaces C=C por 1000 átomos de carbono. Fundamentalmente como comonómeros se pueden emplear todos los dienos no conjugados. 10 Dienos preferentes son: dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno y 5-etiliden-2-norborneno. También es posible emplear sus homólogos, tales como otros alquilidennorbornenos, triciclopentadieno, heptadieno, octadieno, etc.

15 Tienen especial preferencia los cauchos EPDM con una plasticidad según Mooney (ML 1 + 4', 100°C) de 20 a 150.

A.2 Monómeros de injerto

20 Monómeros de injerto en el contexto de la presente invención son estireno y mezclas de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 4 : 1 a 3 : 2. El estireno puede estar total o parcialmente reemplazado por α -metilestireno.

La proporción en peso entre base de injerto : monómero de injerto es de 1:3 a 4:1, preferentemente 1:2 a 2,4:1.

A.3 Polimerización de injerto

25 Polimerización de injerto significa polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto. Parte de los monómeros se polimeriza en la base de injerto en forma de cadenas laterales. Esta parte del polímero formada está unida químicamente con la base de injerto. Adicionalmente se forma polímero libre de los monómeros de injerto. La proporción

5 en peso del polímero químicamente enlazado (injertado) con la base de injerto con el polímero libre se conoce como grado de injerto. Este grado de injerto y el peso molecular tanto del polímero injertado como del polímero libre se pueden influen-
10 ciar en grado considerable por las condiciones de polimerización (temperatura, activación, regulación del peso molecular, disolvente, condiciones de agitación, cantidades de monómero). Por lo tanto, las condiciones de polimerización se han de seleccionar cuidadosamente para obtener productos con propiedades óptimas. La polimerización se inicia por activadores radicales.

15 El activador de polimerización, la velocidad de polimerización y la temperatura de polimerización están interrelacionadas. Para una temperatura de polimerización dada es posible seleccionar activadores adecuados a base de los tiempos de valor medio tabulados en la literatura y viceversa.

Para la polimerización de injerto se precisan temperaturas de como mínimo 80°C, preferentemente 100-140°C, con especial preferencia 110-130°C.

20 Especialmente adecuados son los activadores de peróxido, tales como peróxido de di-terc.butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc.butilo y peróxido de dicumilo.

Al agregarse agentes reductores se pueden emplear también activadores, cuya velocidad de descomposición sea básicamente demasiado baja a las temperaturas indicadas.

25 Como reguladores del peso molecular se pueden emplear: mercaptanos de cadena relativamente larga, terpinolenos y α -olefinas.

A.4 Disolventes

En principio, es posible emplear todos los hidrocarburos aromáticos usuales como disolventes y sus derivados de haló-

geno. Como ejemplos sean mencionados: benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, trimetilbenceno, cumeno y clorobenceno.

Disolventes preferentes debido a su reducido efecto regulador (reacciones de transferencia) son el benceno y tolueno.

5 Al emplear estos disolventes se obtienen productos con propiedades especialmente buenas cuando la proporción en peso entre disolvente y monómero de injerto + base de monómero es de 2,5:1 a 10:1. Para benceno esta proporción es preferentemente < 10 y para tolueno < 5 .

10 B. Copolímeros de estireno, estireno-acrilonitrilo ("copolímero SAN")

Los polímeros de estireno y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo (siempre que no se formen en la polimerización de injerto) se pueden obtener según cualquiera de los procedimientos de polimerización normalmente empleados para este objeto.

El estireno se puede sustituir total o parcialmente por α -metilestireno.

20 El copolímero SAN contiene preferentemente unidades de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 80:20 hasta 60:40. Cuando el estireno está sustituido por α -metilestireno han demostrado ser especialmente favorables copolímeros con la proporción en peso entre α -metilestireno y acrilonitrilo de 69:31.

25 En la combinación de monómero estireno y acrilonitrilo se puede sustituir el estireno también total o parcialmente por otros monómeros o en conexión con otros monómeros aumentar el contenido en acrilonitrilo hasta más de un 60 % en peso. Ejemplos de copolímeros SAN así modificados son: terpolímeros de estireno y acrilonitrilo con metacrilato de metilo, y terpolíme-

ros de estireno y acrilonitrilo con α -olefinas.

El estireno se puede sustituir también por α -metil-
estireno o por otros estirenos sustituidos en el núcleo o cadena
lateral, mientras el acrilonitrilo puede asimismo ser sustitui-
do por metacrilonitrilo.

El copolímero SAN se puede obtener según distintos mé-
todos. Cuando se emplea polimerización en emulsión, es posible
utilizar como emulsionantes las sustancias tensioactivas usuales,
tales como, por ejemplo, alquilsulfatos, alquilsulfonatos,
arilalquilsulfonatos, las sales de metal alcalino de ácidos gra-
sos saturados o insaturados y las sales de metal alcalino de
ácidos abiético o de aceite de tall desproporcionados o hidroge-
nados. Activadores adecuados son los peróxidos orgánicos e inor-
gánicos standard, persulfatos inorgánicos y sistemas redox,
por ejemplo, sistemas activadores compuestos de un agente oxidan-
te y un agente reductor, pudiendo estar adicionalmente presentes
en el medio de reacción iones de metal pesado.

Los pesos moleculares se pueden ajustar con los así
llamados reguladores del peso molecular, primariamente mercapta-
nos de cadena relativamente larga o terpinolenos. La regulación
es asimismo posible mediante adición de α -olefinas.

En los casos donde la polimerización se efectúa en
solución o en tandas es posible emplear hidrocarburos aromáti-
cos o los monómeros de los mismos como disolventes; activadores
adecuados son los peróxidos orgánicos o los compuestos azóicos.

En los casos donde en este proceso la polimerización
se realice sólo hasta una cierta conversión, los monómeros sin
reactar y los disolventes se pueden retirar del polímero sólido,
por ejemplo, por concentración por evaporación en un tornillo
sinfín o, en el caso de polimerización por emulsión, hasta a

través de un evaporador de capa delgada.

En los casos donde los copolímeros de estireno-acrilonitrilo se obtengan por polimerización en suspensión, se pueden emplear como estabilizadores de la suspensión los agentes de dispersión usuales, tales como alcohol polivinílico o acetato polivinílico parcialmente hidrolizado.

C. Aislamiento del copolímero de injerto A

El copolímero de injerto (A) se puede aislar de su solución según los métodos usuales (precipitación, stripping o concentración por evaporación en el tornillo sinfín). Se da preferencia al stripping y a la eliminación del disolvente en tornillos evaporadores sinfín.

D. Mezclado del polímero de injerto A y el polímero de estireno

B.

Los polímeros sólidos se pueden mezclar con ayuda de grupos mezcladores standard, por ejemplo, trenes de rodillos múltiples, extrusionadoras mezcladoras o mezcladoras internas. Sin embargo, las soluciones de los polímeros también se pueden mezclar y elaborar. La mezcla deberá contener de 10 a 90 partes en peso de (A) y de 90 a 10 partes en peso de (B), preferentemente de 10 a 60 partes en peso de (A) y de 90 a 40 partes en peso de (B). La mezcla deberá tener un contenido en caucho EPDM de ≤ 30 % en peso.

En lugar de emplear un polímero de injerto (A), también es posible usar mezclas de varios de estos polímeros de injerto diferenciándose uno del otro en su composición (dentro de los límites especificados). Así, la proporción entre la base de injerto y el monómero de injerto y/o la base de injerto empleada puede ser diferente.

Los aditivos normalmente empleados para las composiciones de moldeo se pueden agregar a las mezclas durante su elaboración, ulterior procesamiento y conformación final. Aditivos de esta clase comprenden los antioxidantes, estabilizadores
5 contra ultravioleta, neutralizadores de hidroperóxido, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes inhibidores de la inflamación, materiales de carga y pigmentos.

Son especialmente adecuadas como combinaciones de estabilización los estabilizadores contra la luz del tipo de las metilpiperidinas y los estabilizadores ultravioleta del tipo benzotriazoles. La conformación final se puede realizar en unidades de procesamiento usuales y comprenden, por ejemplo, moldeo por inyección, extrusión de láminas con ulterior conformación en vacío, formación en frío de películas, extrusión de tubos y perfiles,
10 y elaboración por calandra.

Siempre que no se indique otra cosa, las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

E. Ejemplos

E.1 Obtención de los polímeros de injerto EPDM

20 Receta general:

E partes en peso de caucho EPDM se disuelven en
L partes en peso de disolvente.

Se agregan S partes en peso de estireno y

A partes en peso de acrilonitrilo y la solución se calienta a

25 $T^{\circ}C$ (= temperatura de polimerización). Después de agregar

J partes en peso de iniciador la polimerización se realiza durante

T horas a la temperatura de polimerización arriba mencionada.

Las conversiones de monómero obtenidas ascienden a $>98\%$. A la
30 solución de polímero se le agregan, calculado sobre la suma

5 E + S + A, 0,5 partes en peso de un antioxidante fenólico (2,6-di-terc.butil-p-cresol) y 0,5 partes en peso de un co-estabilizador (tiodipropionato de dilaurilo), y el producto polimero se aísla por stripping. Los grumos resultantes se secan a 70°C en el armario secador en vacío.

Caracterización del recipiente de polimerización:

| | |
|-------------------|---|
| material: | acero V2A |
| carga de presión: | hasta 6 bar |
| agitación: | agitador arrastrador por las paredes diseñado para viscosidades de ≥ 1000 poises |
| stripper: | stripper standard de la clase usada en la tecnología del caucho |

15 E.2 Copolímeros de estireno-acrilonitrilo

El procedimiento de polimerización empleado para la obtención de los copolímeros de estireno-acrilonitrilo o polímeros de estireno no es crítico. Para la obtención de las mezclas en los ejemplos siguientes se pueden emplear tanto los productos de grado comercial standard como también los productos polimerizados especiales.

Para la caracterización de los productos se emplean los siguientes valores característicos:

1. contenido en acrilonitrilo; calculado por análisis N_2 -elemental
2. contenido en estireno o α -metilestireno; calculado como $100\% - \%$ de acrilonitrilo,
3. M_n = medio numeral del peso molecular determinado por medidas osmométricas,
- 30 4. M_w = peso molecular medio determinado por difracción de la luz,

5. $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$ (inconsistencia molecular),

6. M = peso molecular de las mediciones de la viscosidad (dimetilformamida, 20°C)

E.3 Obtención de la mezcla de polímero

5 X partes en peso de polímero de injerto EPDM según la especificación (E.1), e

Y partes en peso del copolímero según la especificación (E.2) se compactan en un tren de dos rodillos a una lámina. basta en presencia de 0,5 partes en peso de la bis-estearilamida de la etilendiamina. La lámina basta se granula y del granulado se preparan mediante elaboración por moldeo por inyección a una temperatura de la fusión de 220°C barras de ensayo pequeñas.

E.4 Métodos de ensayo

15 Resistencia al impacto (a_n) y resistencia al impacto en pieza entallada (a_k) a temperatura ambiente y a -40°C (DIN 53 453, unidad: kJ/m²).

Temperatura de plastificación según Vicat (DIN 53 460), (°C)

Dureza a la presión de bola H_c , 30 segundos (DIN 53 452), (MPa)

20 Comprobación del envejecimiento: Weather-O-meter de Atlas Electro, Chicago.

La resistencia al impacto se mide en dependencia del tiempo de envejecimiento.

25 Procesabilidad termoplástica: H. Ebneht, K. Bohm, "Fließfähigkeit von ABS-Polymerisation mit hilfe einer neuartigen Flachspirale", (fluidez de los polímeros ABS por medio de una nueva espiral plana), Plastverarbeiter 19 (1968), 4, páginas 261-269; temperatura de ensayo 220°C (cm)

Ejemplos 1 - 5

(Variaciones de los cauchos EPDM como base de injerto)

La obtención de los polímeros de injerto EPDM se obtienen de acuerdo con la especificación general E.1.

- 5 L = 500 partes en peso de benceno
E = 43 partes en peso de caucho EPDM, una caracterización más detallada del caucho se da en la tabla 1.
S = 43 partes en peso de estireno
A = 14 partes en peso de acrilonitrilo
10 T = 120°C
J = 0,9 partes en peso de peróxido de di-terc.butilo
t = 14 horas.

La obtención de las mezclas de polímero se efectúa según la especificación general E.3 con

- 15 X = 40 partes en peso de polímero de injerto EPDM
Y = 60 partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo

El copolímero de estireno-acrilonitrilo se caracteriza por los siguientes datos de acuerdo con la especificación E.2:

- 20 contenido en acrilonitrilo: 26,2 % en peso
contenido en estireno: 73,8 % en peso
M_n : 120,000
U : 2,1

Tabla 1

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|------|------|------|------|------|
| Componente dieno *) del caucho EPDM | EN | EN | DCPD | HX | EN,S |
| 5 Índice de iodo | 23 | 27 | 11 | 13 | 20 |
| Valor Mooney (ML 1 + 4', 100°C) | 66 | 24 | 70 | 144 | 37 |
| a_k , 20°C (kJ/m ²) | 24,6 | 25,4 | 25,9 | 18,9 | 23,3 |
| H_c , 30 seg. (M Pa) | 72,5 | 72,5 | 72,2 | 76,7 | 77,1 |
| 10 Temperatura Vicat (°C) | 93 | 91 | 95 | 94 | 92 |

*) EN = 5-etilen-2-norborneno
 DCPD = dicitlopentadieno
 HX = 1,4-hexadieno
 S = secuencia polímera

15 Otras propiedades del producto obtenido según el ejemplo 3 y un polímero ABS de grado comercial standard se comparan en la tabla 2.

Tabla 2

| | Ejemplo 3 | ABS |
|--------------------------------------|-----------|------|
| 20 a_n , 20°C (kJ/m ²) | ub *) | ub |
| a_n , 0°C (") | ub | ub |
| a_m , -20°C (") | ub | ub |
| a_n , -40°C (") | ub | 73 |
| a_k , 20°C (") | 24,6 | 12,1 |
| 25 H_c , 30 seg. (M Pa) | 72,5 | 85 |
| Vicat (°C) | 93 | 95 |
| Procesabilidad (cm) | 50 | 44 |

Ensayo de envejecimiento

| | | | | | |
|---|----------------------------|-----------------|-----|----|----|
| | a_n (kJ/m ²) | después de 0 | (h) | ub | ub |
| | " | después de 100 | (h) | ub | ub |
| | " | después de 300 | (h) | ub | 54 |
| 5 | " | después de 500 | (h) | ub | 34 |
| | " | después de 800 | (h) | ub | 10 |
| | " | después de 1200 | (h) | ub | - |

*) ub = de 10 testigos de ensayo más de un 50 % se mantienen sin romper durante la medición de la resistencia al impacto.

10 La tabla 1 demuestra que independientemente del tipo de caucho EPDM que se emplee como base de injerto en cada caso se obtienen productos con propiedades mecánicas comparables. Además, se desprende de la tabla 2 que estos productos con respecto a tenacidad, procesabilidad y, ante todo, resistencia a
15 los agentes atmosféricos son claramente superiores a los productos comerciales ABS.

Ejemplos 6 y 7

20 Se emplea la receta básica del ejemplo 1 a 5. Se modifica con respecto al tipo de caucho empleado (caucho EPDM a base de díciclopentadieno; índice de Iodo 20; viscosidad Mooney ML 1 + 4', 100°C: 28) y del disolvente L. La tabla 3 indica que tanto en benceno como también en tolueno se obtienen productos con propiedades comparables.

Tabla 3

| <u>Ejemplos</u> | 6 | 7 |
|--|---------|---------|
| Disolvente | benceno | tolueno |
| 5 Cantidad de disolvente (L) (partes en peso) | 500 | 250 |
| a_k , 20°C (kJ/m ²) | 25,3 | 27,6 |
| H _c , 30 segundos (M Pa) | 77,7 | 73,6 |
| Temperatura Vicat (°C) | 93 | 94 |

Ejemplos 8 y 9 (ensayos comparativos)

10 Los ensayos 6 y 7 se repiten con la sola diferencia de que se duplica la cantidad de disolvente.

Tabla 4

| <u>Ejemplos</u> | 8 | 9 |
|---|---------|---------|
| Disolvente | benceno | tolueno |
| 15 Cantidad de disolvente (L) (partes en peso) | 1000 | 500 |
| a_k , 20°C (kJ/m ²) | 8,2 | 1,9 |
| H _c , 30 segundos (M Pa) | 64,0 | 63,2 |
| Temperatura Vicat (°C) | 91 | 89 |

20 Ejemplos 10 a 15

25 Para los ensayos resumidos en la tabla 5 se empleó el polímero de injerto descrito en el ejemplo 3, de estireno-acrilonitrilo sobre un caucho EPDM con dicitlopentadieno como base de injerto. Se varió la proporción cuantitativa del polímero de injerto (X) y del componente resina (Y) y también la estructura química del componente resina. La mezcla polímera se produjo bajo las condiciones especificadas en E.3.

Tabla 5

| Ejemplos | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------|--|---------|--------|---------|--------|---------|
| 5 | Caracterización del componente resina | | | | | |
| | % de acriloni-trilo | | | | | |
| | 26,2 | 26,2 | 32,2 | 27,1 | 29,1 | 28,0 |
| | % de estireno | | | | | |
| | 73,8 | 73,8 | 67,7 | 72,9 | - | - |
| 10 | % de α -metil-estireno | | | | | |
| | - | - | - | - | 70,9 | 72,0 |
| | M η | | | | | |
| | 120.000 | 120.000 | 90.000 | 125.000 | 60.000 | 160.000 |
| | U | | | | | |
| | 2,1 | 2,1 | 1,9 | 3,8 | 2,0 | 1,8 |
| | X (% en peso) | | | | | |
| | 30 | 20 | 40 | 35 | 40 | 40 |
| | Y (% en peso) | | | | | |
| | 70 | 80 | 60 | 65 | 60 | 60 |
| 15 | a _k , 20°C (kJ/m ²) | | | | | |
| | 19,5 | 11,1 | 20,0 | 18,1 | 15,5 | 24,0 |
| | H _c , 30 segundos (M Pa) | | | | | |
| | 99,5 | 110,4 | 65,3 | 83,9 | 63,9 | 62,7 |
| 20 | Temperatura Vicat (°C) | | | | | |
| | 96 | 97 | 99 | 96 | 104 | 105 |

Ejemplos 16 a 18

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 bajo los cambios indicados en la tabla 6 con respecto a la temperatura (T), activador (J) y tiempo de polimerización (t).

25

El ejemplo 18 es un ensayo comparativo.

Tabla 6

| Ejemplos | 16 | 17 | 18 | |
|----------|--|---------------------|----------|------------------------------|
| 5 | Temperatura de polimerización (T) (°C) | 130 | 110 | 80 |
| | Activador (J) | di-terc.- butilo | peróxido | peróxido de benzoi- lo |
| | Partes en peso de activador (J) | 0,9 | 0,9 | 1,5 |
| 10 | Tiempo de polimerización (t) | 10 | 20 | 18 |
| | a_k , 20°C (kJ/m ²) | 13,1 | 26,2 | 2,6 |
| | H_c , 30 segundos (M Pa) | 75,9 | 73,9 | 71,0 |
| | Temperatura Vicat (°C) | 92 | 92 | 91 |

15 Ejemplos 19 a 21

20 Las muestras se obtienen según el ejemplo 3, siendo la única diferencia que se varía la proporción entre base de injerto y monómeros de injerto y la proporción de mezcla de polímero de injerto y componente resina (X : Y). La proporción de mezcla entre el polímero de injerto y el componente resina se selecciona en dependencia del polímero de injerto, de manera que la mezcla de polímero tenga un contenido constante en caucho EPDM de un 17,2 %.

Tabla 7

| Ejemplo | 19 | 20 | 21 |
|-------------------------------------|------|------|------|
| E (partes en peso) | 50 | 60 | 70 |
| A (partes en peso) | 12,5 | 10,0 | 7,5 |
| 5 S (partes en peso) | 37,5 | 30 | 22,5 |
| X (partes en peso) | 34,4 | 28,6 | 24,6 |
| Y (partes en peso) | 65,6 | 71,3 | 75,4 |
| a_k , 20°C (kJ/m ²) | 30,7 | 11,0 | 3,8 |
| H _c , 30 segundos (M Pa) | 75,9 | 76,2 | 78,0 |
| 10 Temperatura Vicat (°C) | 94 | 96 | 93 |

Ejemplos 22 - 25

Injerto en mezclas de caucho de caucho EPDM y caucho de etileno-acetato de vinilo.

Los ensayos resumidos en la tabla 8 se basan en la misma especificación como el ensayo 20 cambiándose

a) el tipo de caucho empleado como base de injerto, pero no la cantidad total del caucho empleado,

Caucho EPDM: Componente dieno: 5-etiliden-2-norborneno

Indice de iodo: 24

20 Viscosidad Mooney ML 1 + 4', 100°C: 95

Caucho de acetato de etileno:

Contenido en acetato de vinilo: 45 %

Viscosidad Mooney ML 1 + 4', 100°C: 20

y b) la proporción de mezcla de polímero de injerto EPDM (X) y copolímero de estireno-acrilonitrilo

X = 40 partes en peso

Y = 60 partes en peso

Tabla 8

| Ejemplos | 22 | 23 | 24 | 25 |
|-----------------------------------|------|------|------|-----|
| Partes en peso de caucho EPDM | 50 | 45 | 25 | - |
| 5 partes en peso de caucho EVA | - | 5 | 25 | 50 |
| a_k , 20°C (kJ/m ²) | 37,0 | 37,0 | 29,1 | 5,5 |
| H_c , 30 segundos (M Pa) | 64,9 | 62,9 | 62,8 | 64 |
| Temperatura Vicat (°C) | 93 | 93 | 92 | 90 |

10 El ensayo demuestra que $\geq 50\%$ de otros cauchos saturados pueden ser agregados a los cauchos EPDM sin que se produzca ningún cambio significativo en el nivel de propiedades.

El ejemplo 25 es un ejemplo comparativo.

Ejemplo 26

15 Los polímeros de injerto EPDM del ejemplo 22 y ejemplo 21 se mezclan en las siguientes proporciones cuantitativas con el copolímero de estireno-acrilonitrilo de los ejemplos 1-5 según la especificación E.3 para la mezcla de polímero:

- 4,9 partes en peso de polímero de injerto EPDM del ejemplo 21
- 20 27,5 partes en peso de polímero de injerto EPDM del ejemplo 22
- 67,6 partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo de los ejemplos 1 a 5.

El producto tiene las siguientes propiedades características:

- 25 a_k , 20°C (kJ/m²): 30,8
- H_c , 30 segundos (M Pa): 72,8
- Temperatura Vicat (°C): 93

Ejemplo 27

El ensayo 1 se repitió pero con la diferencia de que en lugar de ser aislado por stripping el polímero de injerto se aisló en un tornillo de evaporación.

- 5 a_k , 20°C (kJ/m²): 23,6
 H_c , 30 segundos (MPa): 74,5
Temperatura Vicat (°C): 91

N O T A .-

- 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

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo a base de polímeros AES, resistentes al envejecimiento a partir de: A) 10 - 90 partes en peso de un polímero de injerto obtenido por polimerización de injerto de estireno o de estireno y acrilonitrilo como monómero de injerto en presencia de un caucho EPDM o una mezcla de un caucho EPDM con un caucho saturado como base de injerto y, B) 90 - 10 partes en peso de un homopolímero de estireno o de un copolímero de estireno-
10 -acrilonitrilo con una proporción entre estireno y acrilonitrilo de 80:20 hasta 50:50, donde el estireno puede estar sustituido total o parcialmente por α -metilestireno, caracterizado porque el polímero de injerto A se prepara C) por polimerización en un hidrocarburo aromático o en una mezcla de hidrocarburos aromáticos como disolvente a temperaturas superiores a 80°C, y se mantienen las proporciones en peso siguientes:

15 Disolvente/monómero de injerto + base de injerto = 2,5:1 hasta 10:1.

20 $\frac{\text{Base de injerto}}{\text{monómero de injerto}} = 1:3 \text{ a } 4:1 \text{ y}$

$\frac{\text{Estireno}}{\text{acrilonitrilo}} = 4:1 \text{ a } 3:2.$

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa en benceno o tolueno como hidrocarburo aromático.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el cociente

$\frac{\text{Disolvente}}{\text{monómero de injerto + base de injerto}}$ es 10 para benceno y 5 para tolueno

30 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracte-

terizado porque el componente dieno del caucho EPDM es 5-etilidien-2-norborneno, díciclopentadieno ó 1,4-hexadieno.

5 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el estireno del homopolímero ó copolímero del componente B) es estireno o un estireno sustituido en el núcleo o en la cadena lateral.

6ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo, a base de polímeros AES, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 AGO. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

P. P. firmador Alejandro Calle López