

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO
474.500
FECHA DE PRESENTACION
25-10-78.

A1

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 47 823.5	26.10.77	Rep.Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO TERMOPLASTICAS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Lothar Liebig., Dr. Frank Wingle., Dr. Karl-Heinz Ott., Dr. Gert Humme., Dr. Alfred Pischtschan		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Las composiciones de moldeo termoplásticas resis-
tentes al impacto se pueden obtener, por ejemplo, polimerizando
estireno (S) y acrilonitrilo (A) en presencia de polibutadieno (B)
("ABS-polímeros"). Empleando una poliolefina amorfa en lugar de poli-
5 butadieno se mejora considerablemente la estabilidad a los agentes
atmosféricos si la poliolefina no contiene enlaces C=C en la cadena
principal. Se emplean, por ejemplo, cauchos de EPDM de etileno (E),
propileno (P) y un dieno no conjugado (D) y se obtienen "polímeros
AES", es decir, termoplásticos en los cuales el acrilonitrilo (A)
10 y el estireno (S) están polimerizados por injerto en un caucho EPDM.

Los materiales sintéticos AES y ABS se componen
en general de dos fases. La fase continua es un copolímero de un
monómero injertado, en la mayoría de los casos un copolímero de es-
tireno-acrilonitrilo ("termoplasto SAN"); la fase discontinua in-
15 coporada es el polímero de injerto propiamente dicho. Debido a sus
cadenas laterales injertadas ("revestimiento SAN") es compatible
con el copolímero.

Así se describen en la publicación alemana DOS
19 49 487 mezclas de polímeros de injerto de estireno y acrilonitri-
20 lo sobre un caucho con una temperatura de transición del cristal
inferior a -30°C con copolímeros de estireno, anhídrido de ácido
maleico y en caso dado acrilonitrilo, en caso dado, además contienen
un copolímero de estireno y acrilonitrilo (resina SAN).

El objeto de la invención son las composiciones
25 de moldeo termoplásticas de

(A) 25 - 95 % en peso de un polímero de injerto de
70 - 30 % en peso de una mezcla de estireno
(95 - 50 % en peso) y acrilonitri-
30 lo (5 - 50 % en peso) en

30 - 70 % en peso de caucho EPDM

y

5 (B) 5 - 75 % en peso de un terpolímero de acrilonitrilo, anhídrido de ácido maléico y estireno,

que se caracteriza porque el terpolímero contiene copolimerizado

10 10 - 30 partes en peso de acrilonitrilo

7,5 - 15 partes en peso de anhídrido de ácido maléico

82,5 - 55 partes en peso de estireno

completándose las indicaciones de los porcentajes a 100.

15 Los polímeros de injerto, a emplear según la presente invención, son conocidos. Se pueden obtener por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de caucho. Como mínimo una parte del estireno y del acrilonitrilo está entonces polimerizado por injerto en el caucho. Además se presenta por regla general también copolímero de estireno-acrilonitrilo no injertado. Los copolímeros de injerto se pueden obtener en forma conocida por polimerización radical de estireno y acrilonitrilo en presencia de caucho en sustancia, emulsión, suspensión ó solución ó por procedimientos combinados, tales como por polimerización en masa/suspensión ó polimerización de solución/precipitación.

25 Como caucho-EPDM entran en consideración:

Los copolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado. La proporción en peso etileno : propileno es preferentemente 75 : 25 hasta 40 : 60. El dieno está incorporado en el polímero en tales cantidades y de manera que se midan índices de todo 30 de 2 - 30, lo que corresponde aproximadamente a 1 - 15 enlaces C = C

por 1000 átomos de carbono. Los elementos de composición de los monómeros pueden estar dispuestos estadísticamente ó en bloques.

El terpolímero de acrilonitrilo, anhídrido de ácido maléico y estireno deberá estar constituido de 10 - 30 partes en peso de unidades de acrilonitrilo, 7,5 - 15 partes en peso de unidades de anhídrido de ácido maléico, 82,5 - 55 partes en peso de unidades de estireno. Es necesario que el material tenga una estrecha distribución del peso molecular que se puede expresar mediante la desigualdad molecular $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$ (\bar{M}_w = promedio ponderal del peso molecular, \bar{M}_n = promedio numeral del peso molecular). La desigualdad molecular deberá ser 0,5 - 1,5, preferentemente 0,8 - 1,2. Además es necesario que los terpolímeros sean químicamente unitarios. Esto quiere decir que las distintas fracciones de peso molecular de un polímero dado han de tener la misma proporción cuantitativa en elementos de construcción de acrilonitrilo/anhídrido de ácido maléico/estireno.

Los terpolímeros de ésta constitución de acrilonitrilo, anhídrido de ácido maléico y estireno se pueden obtener mediante una polimerización mixta continua bajo condiciones estacionarias. Se habla de condiciones estacionarias cuando la concentración de todos los reactantes y la composición de los polímeros formados es constante durante la duración de la polimerización. Condiciones constantes se presentan en un reactor de tanque accionado en forma continua y mezclado en forma ideal después de unas 0,5 - 24 horas a partir de la polimerización. Aquí se ha de cuidar de una mezcla ideal, es decir, el tiempo de mezcla deberá ser como máximo de 1/10 del tiempo de residencia medio en el reactor. Preferentemente se efectúa la polimerización continua en un reactor de tanque con iniciadores de peróxido que a 100°C tiene una constante de velocidad de descomposición K de $\geq 5 \times 10^{-3}/\text{seg.}^{-1}$. Con temperaturas

de polimerización de 60 - 150°C se pueden emplear, por ejemplo, per-
octoato terc.-butílico, peróxido benzoílico, peróxido laurílico,
perpivalato terc.-butílico, peroxidocarbonato isopropílico, peroxidi-
carbonato 2-etilhexílico y peróxido acetilciclohexilsulfonílico.

5 Las cantidades de iniciador son preferentemente 0,01 - 0,5 % en
peso. En ésta polimerización se pueden emplear agentes de trans-
misión ó interruptores de cadena.

La proporción cuantitativa de los monómeros alimen-
tados se seleccionará de manera que se forme un polímero de la com-
10 posición deseada. La composición de monómeros exacta para un polí-
mero deseado se ha de determinar mediante ensayos previos. Por
ejemplo, la polimerización continua de una mezcla de un 74 % en
peso de estireno, 22 % en peso de acrilonitrilo y 4 % en peso de
anhídrido de ácido maléico dán bajo una transformación estaciona-
15 ria de un 35 % un terpolímero especialmente adecuado según la pre-
sente invención.

La polimerización continua bajo condiciones esta-
cionarias se efectua por lo general sin disolvente adicional. Se
interrumpe con una transformación de un 30 - 40 % en peso, la solu-
20 ción del terpolímero en la mezcla de monómeros formada se elabora
entonces por evaporación y reciclado de los monómeros recuperados
al proceso. Para la evaporación de la solución se emplean los métodos
usuales, por ejemplo, evaporación por destensión, evaporación en
tornillos sinfin, evaporación en capa delgada ó evaporación en
25 película descendente, así como secado por pulverización.

Para las masas de moldeo de la presente invención
son especialmente adecuados los terpolímeros cuyo contenido en acri-
lonitrilo se encuentra en la zona del contenido de acrilonitrilo
de los polímeros de injerto.

30 Las composiciones de moldeo de la presente invención

muestran, en comparación con las composiciones de moldeo de los mismo polímeros de injerto y copolímeros SAN una buena fluidez y un nivel de tenacidad igualmente bueno con una estabilidad térmica bajo carga elevada en como mínimo a 120°C.

5 Las composiciones de moldeo según la presente invención son especialmente ventajosas donde interesa una buena solidez a los agentes atmosféricos, una alta estabilidad dimensional bajo calor, alta tenacidad y fácil procesabilidad. Así se pueden emplear, por ejemplo, ventajosamente para la fabricación de tuberías, empaquetaduras de alto rendimiento, recipientes, aparatos esteriliza-

10 bles con vapor recalentado, piezas para máquinas lavadoras, carcasas de baterías, carcasas de baterías secas, carcasas y otras partes aislantes de máquinas de accionamiento eléctrico, láminas electroaislantes, revestimientos de recipientes resistentes a la saponificación, telas de filtros química y térmicamente resistente y muchas

15 otras cosas.

Ejemplos

20 (A) Polímero de injerto a base de caucho EPDM

En 300 partes de benceno se disuelven 48 partes de caucho EPDM a base de dicitlopentadieno (índice iodo 11, Mooney 70). Se agregan 37,5 partes de estireno y 14,5 partes de acrilonitrilo y la solución se calienta a 120°C. Después de agregar 0,9

25 partes de peróxido di-terc.-butílico se polimeriza durante 12 horas. A la solución del polímero se le agregan entonces 0,5 partes de p-cresol 2,6-di-terc.-butílico y el polímero se aísla. El producto polímero se seca a 70°C en el vacío de secado en vacío.

(B) Obtención del ter-polímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maléico ("copolímero SAMA")

5 En un recipiente de reacción provisto de envolvente y de agitador de hoja, palpador de temperatura, tubuladura de entrada y de salida, se introducen 2000 partes de una mezcla de 7260 partes de estireno, 2200 partes de acrilonitrilo, 440 partes de anhídrido de ácido maléico y 25 partes de terc.-dodecilmercaptano. Después se calienta el contenido del reactor a 95°C y a esta temperatura se inicia la polimerización alimentándose la mezcla al reactor 10 en una cantidad de 2000 partes por hora y evacuando al mismo tiempo la misma cantidad. El iniciador se agrega asimismo en forma continua al reactor: 0,6 partes de perpivalato de terc.-butilo (al 75 % en ftalato dibutílico) por hora, de manera que después de 15 unas 2 horas se forme una solución polímera con aproximadamente un 30 % de sólidos. La solución del polímero en los monómeros extraída se mezcla con un 0,1 % en peso de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol y a continuación se libera en una extrusionadora de evaporación de los monómeros y de los componentes volátiles.

20 El copolímero SAMA contiene un 17 % en peso de acrilonitrilo, un 12% en peso de anhídrido de ácido maléico y un 71 % en peso de estireno.

El índice de viscosidad límite asciende a

$$[\eta] = 0,7 \text{ dl/g.}$$

25 La distribución de los monómeros en fracciones de distinto peso molecular se refleja en la tabla a continuación:

Fracción Nr.	% en peso	(η)	% en peso AN	% en peso MSA	% en peso estireno
1	4,21	1,28	18,0	12,3	69,7
2	7,25	1,09	18,6	12,7	68,7
3	19,16	0,96	17,2	12,9	69,9
4	9,73	0,86	18,6	11,9	69,5
5	11,14	0,77	18,4	12	69,6
6	11,52	0,64	18,0	11,5	70,5
7	11,91	0,52	16,5	12,0	71,5
8	26,75	0,50	13,5	12,1	74,4

10

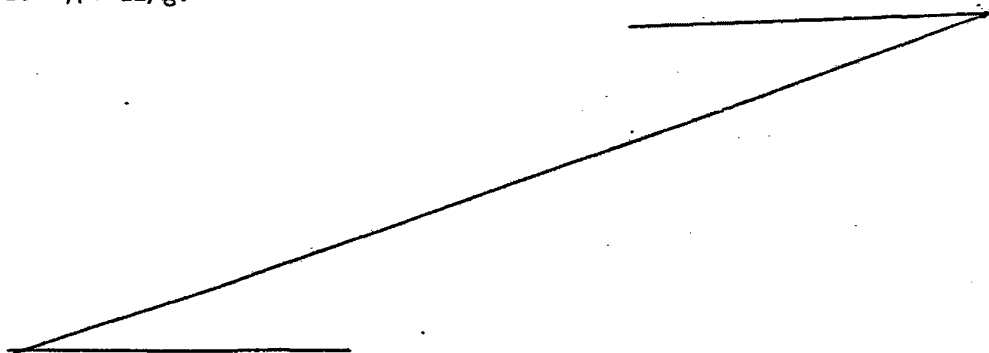
El fraccionado se efectuó de dimetilformamida con ciclohexano a 78°C.

(C) Preparación de la mezcla

15

Los componentes se mezclan en un amasador interno, seguida en forma de extrusionados, se granulan y se inyectan a cuerpos de ensayo. En la tabla 1 se mencionan las mezclas del polímero de injerto (A) con copolímeros de distintas composiciones que se obtuvieron análogo a (B). En el ensayo comparativo 6 se emplea un copolímero de SAN usual en el mercado de un 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo con un índice de viscosidad límite de 0,70 dl/g.

20



T A B L A

Ensayo	Proporción de mezcla		Composición			a_n		a_k			Vicat 0°C	MFI 220°C/ 10kp	
	Comp. (A) (partes en peso)	Comp. (B) (partes en peso)	Comp. (B) S	A	MSA	20°C kg/m ²	-40°C kg/m ²	20°C	0°C	-40°C			
			a	78	10	12	20	-	2	-	-	118	10.5
			b	75,5	17	7,5	-	-	-	-	-	112	35
			c	72	17	11	10	22	2,1	1,6	1,7	117	11,4
			d	69	17	14	20	18	2	1,5	1,6	120	7,2
			e	64	24	12	24	-	2	-	-	120	12
			f	75	25	-	-	-	-	-	-	99	22
1	40	60	a				69	77	7,1	5,3	1,5	104	7,0
2	40	60	b				ng	69	9,5	7,2	2,0	100	9,5
3	40	60	c				ng	(106) ⁵	12,7	8,6	2,8	103	7,8
4	40	60	d				(81) ¹	(83) ⁶	13,1	8,6	2,9	105	7,9
5	40	60	e				(73) ³	81	10,4	8,2	2,0	104	7,5
6	40	60	f				(60) ¹	78	12,6	8,1	4,1	89	12,7

Comp. (A) = Polímero de injerto de estireno y acrilonitrilo sobre polibutadieno según A

Comp. (B) = Copolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maléico según B

S = estireno

A = acrilonitrilo

MSA = anhídrido de ácido maléico

a_n = Resistencia al impacto según DIN 53 453. En cada caso se comprobaron 10 barras pequeñas normalizadas. Cuando no se rompieron todas las barras bajo una sollicitud al impacto dada se indica la sollicitud entre paréntesis y el número de barras rotas se indica a continuación.

ng = sin romper

a_k = Resistencia al impacto en pieza entallada según DIN 53 453

Vicat = Estabilidad de forma bajo calor según Vicat B en °C.

MFI = Melt flow Index según DIN 53 755

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma 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 la obtención de composiciones de moldeo termoplásticas, caracterizado porque en una primera etapa se preparan

- 5 (A) un polímero, por injerto de 70 - 30% en peso de una mezcla de un 95 - 50% en peso de estireno y 5 - 50% en peso de acrilonitrilo sobre un 30 - 70% en peso de caucho EPDM, y
- (B) por copolimerización continua, bajo condiciones estacionarias, se copolimerizan acrilonitrilo-anhidrido de ácido maléico y estireno de
- 10 manera que se obtenga un terpolímero conteniendo 10 hasta 30 partes en peso de acrilonitrilo, 7,5 hasta 15 partes en peso de anhidrido de ácido maléico y 82 hasta 55% en peso de estireno en forma polimerizada, y en una segunda etapa un 25 - 95% en peso del copolímero de injerto
- (A) y un 5 - 75% en peso del terpolímero (B) se procesan conjuntamente en forma en sí conocida.
- 15

2.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20

Madrid, - 8 MAYO 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GARCÍA SÁNCHEZ Y FERNÁNDEZ
por el Firmante J. García Díaz

