

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20 ENE. 1979

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

10 ES 11	NUMERO	10 A1
21	474.501	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	25-10-78.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 47 822.4	26.10.77	R. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

64 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 Wingler., 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 copolímero de poli-
butadieno ó butadieno-estireno,
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

15 y se obtiene por polimerización en masa continua en un reactor de
tanque de mezcla idónea bajo condiciones estacionarias y con trans-
formaciones incompletas de 25 hasta 60 moles-%, con rendimientos
volumen/tiempo de 200 hasta 2000 g/l y a temperaturas de 60 - 150°C
en presencia de 0,01 hasta 0,5 % en peso, referido al monómero,
de un iniciador que se descompone en radicales con una constante de
20 velocidad de descomposición a 100°C superior a 5×10^{-3} (seg.⁻¹)
y, en una ulterior etapa del procedimiento actuada en forma conti-
nua se libera de los monómeros residuales hasta un contenido in-
ferior a un 0,1 % en peso, referido al ter-polímero.

25 Los polímeros de injerto, a emplear según la pre-
sente 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 tam-
bién copolímero de estireno-acrilonitrilo no injertado. Los copo-
30 límeros de injerto se pueden obtener en forma conocida por políme-

rización 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.

5 Como cauchos entran en consideración:

 Polibutadieno y copolímeros de butadieno y estireno con hasta un 30 % en peso de estireno copolimerizado.

 Los polímeros de injerto a base de polibutadieno se obtienen por polimerización de los monómeros, tales como estireno y acrilonitrilo en presencia de un Latex del polímero de butadieno. Las partículas de polímero en el Latex del polímero de butadieno muestran por lo general un tamaño entre 0,2 hasta 5 μ . También es posible producir polímeros de injerto según la polimerización de emulsión en los cuales las partículas de polímero tienen un tamaño entre 0,05 y 0,8 μ . La obtención de los polímeros de injerto, a emplear según la presente invención, no está obligada al procedimiento de la polimerización en emulsión. Los polímeros de injerto se pueden obtener también disolviendo el caucho en los monómeros, por ejemplo, en estireno y acrilonitrilo, iniciar la polimerización por calentamiento y adición de formadores de radicales, producir después de una transformación determinada de monómeros por adición de agua una suspensión y completar la reacción como polimerización perlada. Un procedimiento de éstos se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1 245 131.

25 El terpolímero se obtiene de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maléico bajo condiciones estacionarias por una polimerización en masa realizada en forma continua.

 Condiciones estacionarias significan: La concentración de todos los reactantes y la composición de los productos formados se mantienen prácticamente constantes durante la duración de

30

la polimerización. Estados estacionarios estables se presentan en el reactor de tanque después de unas 0,5 hasta 24 horas, medido desde el comienzo del periodo de iniciación. En la polimerización continua bajo condiciones estacionarias son las composiciones diferenciales e integrales de los polímeros iguales pudiendose formar terpolímeros químicamente unitarios, es decir, las fracciones de un terpolímero se diferencian en su composición química solo en forma inapreciable entre sí.

De una mezcla ideal en el reactor de tanque se habla cuando el tiempo de mezcla es inferior a 1/10 del tiempo de residencia medio. El tiempo de residencia medio puede ascender a 10 hasta 240 minutos, preferentemente 20 - 120 minutos, y los tiempos de mezcla a 5 - 120 segundos, preferentemente 5 - 30 segundos.

Los iniciadores empleados para la polimerización continua en el reactor de tanque tienen a 100°C una constante de velocidad de descomposición (k) superior a 5×10^{-3} seg.⁻¹. Como iniciadores, a temperaturas de polimerización de 60 hasta 150°C se emplean por ejemplo:

20	Peroctoato de terc.-butilo	$k = 5,0 \cdot 10^{-3}$ seg. ⁻¹	a 100°C
	peróxido de benzoilo	$k = 5,2 \cdot 10^{-3}$ seg.	a 100°C
	peróxido de laurilo	$k = 2,2 \cdot 10^{-2}$ seg.	a 100°C
	perpivalato de terc.-butilo	$k = 3,2 \cdot 10^{-2}$ seg.	a 100°C
	peroxidicarbonato de isopropilo	$k = 1,4 \cdot 10^{-1}$ seg	a 100°C
25	peroxidicarbonato de 2-etilhexilo	$k = 2,1 \cdot 10^{-1}$ seg.	a 100°C
	peróxido de acetilciclohexilsulfonilo	$k = 10 \cdot 10^{-1}$ seg.	a 100°C

Los iniciadores se emplean en cantidades de un 0,01 hasta 0,5 % en peso, referido a los monómeros.

Para las composiciones de moldeo de la presente invención son especialmente adecuados los ter-polímeros cuyo contenido en acrilonitrilo se encuentra en la zona del contenido de acrilonitrilo de los polímeros de injerto.

5 Para reducir el peso molecular se pueden emplear además agentes interruptores de cadena ó de transferencia, tales como n- ó terc.-didecilmercaptano, tioglicol, tioglicerina, ciclohexano, alcohol alílico, etc., en cantidades de un 0,1 hasta 2 % en peso, referido a los monómeros.

10 La proporción de los monómeros en la mezcla de monómeros de partida se seleccionará de manera que con la transformación deseada se forme un polímero de la composición en bruto reivindicada. La composición de monómeros necesaria para ello se puede determinar mediante ensayos, variandolos hasta que el ter-polímero de la composición en bruto deseada se forme dentro de los
15 límites reivindicados. Así suministra la polimerización continua de una mezcla de 74 % en peso de estireno, 22 % en peso de acrilonitrilo y 4 % en peso de anhídrido de ácido maléico con una transformación estacionaria de un 35 % un ter-polímero que le imprime
20 a las composiciones de moldeo de la presente invención unas propiedades térmicas y mecánicas excelentes. Por el contrario, de la misma mezcla de monómeros se forma en la copolimerización discontinua un polímero inadecuado.

25 La solución de polímero que sale del reactor de tanque se libera del disolvente en una ulterior etapa de procedimiento llevada en forma continua. Para ello se puede evaporar la solución de polímero bien bajo presión más reducida ó liberar de los componentes volátiles mediante soplado de un gas inerte. La evaporación bajo presión más reducida se realiza por evaporación de des-
30 tensión, evaporación en tornillo sinfín, evaporación en capa delgada,

evaporación en película de caída, secado por pulverización, etc. Tales procedimientos se describen por R- Erdmenger en "Maschinenmarkt", tomo 80 (1974), cuaderno 1, página 2 y cuaderno 10, página 148.

5 Las composiciones de moldeo de la presente invención muestran, en comparación con las composiciones de moldeo de los mismos 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 12°C.

10 Las composiciones de moldeo según la presente invención se pueden emplear con especial ventaja para las aplicaciones donde se desee 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 esterilizables 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 otras cosas.

20 En los ejemplos a continuación las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso.

(A) Polímero de injerto a base de polibutadieno

25 La obtención del polímero del injerto de ABS se realiza por polimerización de 37 partes de estireno y 13 partes de acrilonitrilo en 50 partes de un polibutadieno (según las indicaciones en las publicaciones alemanas DAS 12 47 665 y DAS 12 69 360 sobre la polimerización en emulsión), siendo el diámetro de partícula

30

medio de la base de injerto de polibutadieno presente en forma de Latex entre 0,2 y 0,4/u.

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

10 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 ésta temperatura se inicia la polimerización alimentándose la mezcla al reactor en una cantidad de 2000 partes por hora y evacuando al mismo tiempo la misma cantidad. El iniciador se agrega asimismo en 15 forma continua al reactor: 0,6 partes de perpivalato de terc.-butilo (al 75 % en ftalato dibutílico) por hora, de manera que después de unas 2 horas se forme una solución polímera con aproximadamente un 30 % de sólidos. La solución del polímero en los monómeros extraída 20 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.

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

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
5 4	9,73	0,86	18,6	11,9	69,5
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

20

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) (ensayos 1 - 3). En el ensayo comparativo 4 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.

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	-40°C	20°C	0°C	-40°C		
			% en p.	% en p.	% en p.		kg/m ²	kg/m ²					
			a	78	10	12	20	-	2	-	-	118	10,5
			b	71	17	12	20	21	1,3	1,6	1,6	119	15,4
			c	64	24	12	24	-	2	-	-	120	12
			d	75	25	-	-	-	-	-	-	99	22
1	35	65	a				85	50	6,4	4,9	4,8	108	7,9
2	35	65	b				(57) ₉	71	10,5	9,8	7,4	110	6,5
3	35	65	c				(92) ₃	(86) ₉	14,5	12,6	8,5	110	6,8
4	35	65	d				(87) ₁	(95) ₆	14,8	11,4	7,7	95	9,0

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

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

S = estireno

A = acrilonitrilo

MSA = anhídrido de ácido maléico

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

ng = sin romper

15 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 Indez según DIN 53 755

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi 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 (A) un polímero por injerto de 70 - 30 % en peso de una mezcla de un 95 - 50 % en peso de estireno y un 5 - 50 % en peso de acrilonitrilo sobre un 30 a 70 % en peso de polibutadieno ó de copolímero de butadieno-estireno, y (B) un ter-polímero de 10,0 - 30 partes en peso de acrilonitrilo, 7,5 - 15 partes en peso de anhídrido de ácido maléico y 82,5 - 55 partes en peso de estireno, por polimerización continua en masa en un reactor de tanque de mezcla idónea bajo condiciones estacionarias y bajo transformaciones incompletas de 25 hasta 60 moles-% con rendimiento en volumen-tiempo de 200 hasta 2000 g/l y a temperaturas de 60 hasta 150°C en presencia de un 0,01 hasta 0,5 % en peso, referido al monómero de un iniciados, que se descompone en radicales con una constante de velocidad de descomposición a 100°C superior a $5 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$, y en una ulterior etapa de éste procedimiento, realizada en forma continua, se libera de los monómeros residuales hasta a un contenido inferior a un 0,1 % en peso, referido al ter-polímero, y en una segunda etapa un 25 - 95 % en peso del polímero de injerto (A) y un 5 - 75 % en peso del ter-polímero (B) siguen procesando conjuntamente en forma conocida.

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

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 NOV. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZÁLEZ ABEJO Y CA

Por el Firmado: J. Suarez Díaz