



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	NUMERO 476.375	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 26-Diciembre-1.978	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
948.122	2-10-78	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B29F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN TERPOLIMERO MODIFICADO CON CAUCHO"		
71 SOLICITANTE (S) MONSANTO COMPANY (08-12-0388 A SP)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES) YOON CHAI LEE y QUIRINO ALBERT TREMENTOZZI		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.787)		

MCS/.

1

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a composiciones de moldeo, y particularmente a composiciones de moldeo que curan durante el tratamiento térmico y a las que, de todas maneras se les puede dar forma térmicamente.

10

Para la mayoría de las composiciones de moldeo basadas en polímeros termoplásticos, la operación de dar forma no implica ningún cambio radical de la estructura molecular, es decir, sigue siendo termoplástico. La consecuencia de este carácter termoplástico es que las propiedades mecánicas, tal como el módulo, disminuirán al aumentar la temperatura, y el polímero tendrá usualmente baja resistencia a disolventes orgánicos tales como los que se podrían usar como vehículos de pinturas, por ejemplo.

15

Si se elige una resina termoendurecible, las deficiencias de disolvente y módulo se reducen considerablemente, pero no se puede dar forma térmicamente a la resina por técnicas usuales de transformación de termoplásticos. Además, todas las resinas termoendurecibles de alto módulo adolecen de falta de resistencia mecánica, lo que impide su uso en muchas aplicaciones. En contraste, los polímeros de la invención no solo tienen buena resistencia a disolventes y alto módulo, sino también una resistencia mecánica inesperadamente alta.

25

Por tanto, las composiciones de polímero de la invención proporcionan muchas de las ventajas de las resinas tanto termoplásticas como termoendurecibles, ya que los polímeros son resistentes mecánicamente y se puede usar amplia gama de operaciones de conformación de termoplásticos, y se puede dar al polímero al que se ha dado forma

30

1 térmicamente una resistencia a disolventes y conservación
de módulo buenas, por selección apropiada de las condicio
nes de reacción.

5 Se cree que el polímero adquiere estas pro
piedades por reticulación, y la cantidad que tiene lugar
se puede controlar por variación de la composición del po
límero y el historial térmico del polímero durante el tra
tamiento.

10 Así, el polímero de la invención proporció
na un híbrido entre los verdaderos polímeros termoplásti
cos y termoendurecibles, que tiene muchas de las mejores
características de ambos.

DISCUSION DE LA TECNICA ANTERIOR

15 La copolimerización de estireno y acriloni
trilo en presencia de un caucho es muy bien conocida en la
técnica, y proporciona, desde luego, una variante de pro
cedimiento disponible para la producción del bien conoci
do polímero ABS.

20 También es sabido que el estireno y anhídri
do maleico se pueden copolimerizar en presencia de caucho,
y un procedimiento para producir tal polímero está descri
to en la patente de los EE.UU. 3.919.354.

25 Es sabido además que los polímeros descri
tos en la patente de los EE.UU. 3.919.354 pueden compren
der además un termonómero copolimerizable, tal como acril
nitrilo, en cantidades de 10 a 40%, y preferiblemente de
20 a 35%, de la composición del polímero.

30 También es sabido por la patente de los
EE.UU. 2.439.227 que el estireno, anhídrido maleico y acri
lonitrilo se pueden copolimerizar en ciertas proporciones,

1 para producir un polímero de alto peso molecular que posee
buen grado de resistencia a la tracción y a la flexión, pe
ro muy baja resistencia al impacto. Sin embargo, a tales
polímeros no se les puede dar forma fácilmente, ya que se
5 hacen rápidamente infusibles a temperaturas mayores de 120°C,
y por tanto son inaccesibles a las técnicas normales de dar
forma, e incluso a las operaciones de aislamiento de polí-
mero que implican tratamiento térmico.

10 Se ha hallado ahora una composición de polí-
mero que puede resistir los sustanciales tratamientos tér-
micos implicados en el secado y amasado usuales de un polí-
mero termoplástico, sin quedar tan reticulados que se haga
imposible darles forma térmicamente.

15 Las composiciones de la invención tienen una
notable resistencia a los disolventes tras haber sido tra-
tadas térmicamente, y conservan su módulo de cizallamiento
incluso a temperaturas elevadas, de manera muy inesperada.
Además de las anteriores ventajas, se halla que los políme-
ros tienen excelente resistencia al impacto, que excede mu-
20 cho de la que se podría haber esperado en base a la experien-
cia con polímeros análogos.

Finalmente, los polímeros tienen una resis-
tencia mejorada a la combustión, ya que por exposición a
una llama forman un carbonizado superficial que tiende a
25 inhibir el acceso de aire a la zona de combustión.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una compo-
sición de moldeo polímera obtenida polimerizando una mez-
cla monómera que comprende de 50 a 83% de un monómero vinil
30 aromático, de 15 a 30% de un anhídrido de ácido dicarboxi-

1 lico insaturado, y de 2 a 20% de un nitrilo insaturado,
siendo todos los tantos por ciento en peso, en presencia
de 2 a 30 partes en peso, basado en el peso de la composi-
ción polímera, de un caucho que tiene una temperatura de
5 transición vítrea menor de 0°C, la cual composición sigue
siendo susceptible de que se le de forma térmicamente tras
haber sido expuesta a temperaturas de 190°C durante 30 mi-
nutos, y amasada luego en un mezclador Brabender durante 2
minutos.

10 La invención comprende además un procedi-
miento para producir una composición polímera de moldeo, que
comprende polimerizar de 50 a 83% en peso de un monómero
vinilaromático, de 15 a 30% en peso de un anhídrido de áci-
do dicarboxílico insaturado y de 2 a 20% en peso de un ni-
15 trilo insaturado, en presencia de 2 a 30% en peso de un
caucho que tiene una temperatura de transición vítrea menor
de 0°C, para formar un sustrato de caucho injertado con un
terpolímero de superestrato, y dispersado en un terpolíme-
ro de matriz; comprendiendo dicho procedimiento formar una
20 solución que comprende un monómero vinilaromático, el ni-
trilo insaturado monómero y el caucho; iniciar catalítica-
mente la polimerización de la mezcla a una temperatura me-
nor que 120°C, con adición continua del anhídrido de ácido
dicarboxílico insaturado durante la reacción de polimeriza-
25 ción, de manera que se produzca un terpolímero modificado
con caucho, de composición uniforme, que sigue siendo sus-
ceptible de que se le dé forma térmicamente tras haber si-
do expuesto a temperaturas de 190°C durante 30 minutos, y
amasado luego en un mezclador Brabender a 240°C durante 2
30 minutos.

1 Se entiende que la mayoría de los polímeros
contemplados en la presente invención son capaces de tole-
rar un historial térmico que comprende calentar a tempera-
5 por amasado en un mezclador Brabender a 240°C durante más
de 2 minutos. Estas condiciones se dan como umbral de his-
torial térmico que un polímero ha de ser capaz de tolerar
y seguir siendo susceptible de que se le dé forma térmica-
mente, para ser clasificado como composiciones polímeras
10 según la presente invención.

Las composiciones de la invención se carac-
terizan, por tanto, por su capacidad para soportar un tra-
tamiento térmico considerable sin quedar reticuladas en
magnitud que ya no se les pueda dar forma térmicamente usan-
15 do técnicas comerciales normales. Los polímeros sin modifi-
car de la patente de los EE.UU. 2.439.227, cuyas composi-
ciones se especifican solo en términos de monómeros carga-
dos, empiezan a reticular a 120°C y se hacen infusibles.
Se ha descubierto que si la composición final del polímero
20 se mantiene dentro de ciertos límites, y específicamente
si el contenido de nitrilo insaturado se mantiene por deba-
jo de aproximadamente 20% las condiciones de reacción se
pueden controlar de tal manera que se obtiene una composi-
ción moldeable que se puede dejar a 120°C durante varios
25 días sin hacerla infusible, y que de hecho se puede exponer
a condiciones de secado a 190°C o más durante al menos 30
minutos, seguido por amasado en un mezclador Brabender a
240°C durante otros 2 minutos, y ser aún susceptible de que
se le dé forma térmicamente bajo condiciones normales de
30 moldeo de polímeros termoplásticos. Esto es sorprendente,

1 desde luego, y los ventajosos resultados antes esquematiza-
dos sólo son presentados por una gama estrecha de composi-
ciones dentro de las amplias descripciones de la técnica
anterior.

5 Aún más, es importante que las condiciones
de la reacción, para producir la composición polímera de
moldeo de la invención, se hagan cuidadosamente a la medi-
da para su producción por uso de una técnica de adición
tardía del componente anhídrido. Se halla que las técnicas
10 de polimerización directa en masa no dan como resultado un
polímero uniforme, debido a las diferentes reactividades
de los monómeros implicados, a no ser que la composición
caiga dentro de una gama muy estrecha de composiciones
azeotrópicas. Por la técnica de adición tardía, el anhídri-
15 do de ácido dicarboxílico insaturado, que tiene fuerte ten-
dencia a polimerizar en proporción 1:1 con el monómero vi-
nilaromático, se mantiene a baja concentración, y se forma
un terpolímero modificado con caucho de composición unifor-
me.

20 El procedimiento de polimerización se debe
efectuar preferiblemente a temperaturas menores de aproxi-
madamente 120°C, y en la práctica esto significa que no se
favorecen las simples polimerizaciones térmicas. Esto es
debido a que requieren temperaturas más altas, o una com-
25 binación indeseable de temperaturas moldeadas mantenidas
durante un período prolongado.

 Los procedimientos preferidos de la inven-
ción emplean, por tanto, un iniciador catalítico tal como
azobisisobutironitrilo o un peréster, tal como peroctoato
30 de terc-butilo, peracetato de terc-butilo o perbenzoato de

1 terc-butilo, solos o en mezcla. La temperatura de reacción
se mantiene de preferencia a menos de aproximadamente 120°C,
y más preferiblemente en el intervalo 85-100°C. El tiempo
total de reacción es generalmente de 5 a 10 horas, tal como
5 5 a 8 horas.

El polímero se produce comúnmente en solu-
ción debido a la dificultad de introducir el componente an-
hídrido, aunque en algunas circunstancias pudiera ser fac-
tible un procedimiento viable de polimerización en masa,
10 que no requiere disolvente.

La separación del polímero del disolvente
se puede realizar por cualquier medio adecuado, incluyendo
precipitación y eliminación del material volátil por calen-
tamiento bajo presión reducida.

15 Durante la polimerización de los monómeros
en presencia del caucho, una proporción pequeña reacciona
formando un polímero de superestrato injertado en el caucho
sustrato. Sin embargo, la proporción principal de los monó-
meros polimeriza junta, formando un polímero de matriz,
20 sin quedar injertados en el sustrato, y se entiende que la
composición polímera de la invención comprende polímero de
matriz así como caucho sustrato injertado.

El método de polimerización antes descrito
proporciona una técnica para obtener terpolímeros modifica-
25 dos con caucho, pero no garantiza que los polímeros obteni-
dos tengan las sobresalientes características de los polí-
meros de la invención. A medida que aumenta la proporción
de nitrilo insaturado monómero en la composición, también
aumenta la tendencia de la composición a reticular. Sin em-
30 bargo, esta tendencia se puede controlar, hasta un conteni

do de nitrilo de aproximadamente 20%, controlando con precisión la composición de la mezcla en polimerización por uso de la técnica de alimentación continua de monómero antes descrita, y por uso de agentes de transferencia de cadena, para mantener el peso molecular de la matriz en un nivel adecuado. Generalmente es deseable que la viscosidad intrínseca del polímero de matriz se mantenga dentro de un intervalo de 0,20 a aproximadamente 0,65, y preferiblemente de 0,35 a 0,65, decilitros/gramo, medida a 25°C en solución en metiletilcetona.

Entre los agentes de transferencia de cadena adecuados se incluyen marcaptanos tales como terc-dodecilmercaptano; hidrocarburos insaturados de cadena larga tales como terpinoleno, mirceno, d-limoneno u otros terpenos; norborneno, indeno y otros agentes de transferencia de cadena conocidos en general. La cantidad usada es generalmente menos de 1% en peso de la composición.

El componente sustrato de caucho de la composición polímera se puede elegir de una amplia gama de alternativas, incluyendo polímeros y copolímeros de butadieno, poliisopreno, policloropreno, cauchos de poliacrilato, y caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), poliventerámero y cauchos de etileno/acetato de vinilo. Son particularmente útiles los copolímeros de ciclopenteno con una proporción pequeña de α -olefina no cíclica, tales como, por ejemplo, un copolímero de 55 a 95% de ciclopenteno con de 5 a 45% de etileno. Otros cauchos que tienen una Tg menor de 0°C, y que se pueden injertar con los monómeros usados para producir la composición polímera, pueden ser fácilmente proporcionados por el lector experto. Los cauchos prefe

1 ridos tienen una Tg menor de aproximadamente -30°C , y los
más preferidos son el volibutadieno, especialmente con alto
contenido de cis-butadieno, y los copolímeros de buta-
dieno con hasta 40% en peso de un comómero de estireno o
5 acrilonitrilo.

El monómero monoalquilaromático es preferiblemente estireno, pero el estireno se puede reemplazar total o parcialmente, si se desea, por derivados de estireno tales como cloroestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, alfa-metilviniltolueno, 2,4-dicloroestireno y 2-cloro-
10 -4-metilestireno.

El anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado es más preferiblemente anhídrido maleico, aunque también se puede usar cualquiera de los homólogos de anhídrido maleico, tales como los anhídridos itacónico, citracónico y aconítico.
15

La composición polímera de moldeo preferida de la invención comprende un polímero de matriz y, dispersado en él, un polímero de sustrato de caucho que tiene una
20 temperatura de transición vítrea (Tg) menor de -30°C , con un polímero de superestrato injertado en él, donde los polímeros de matriz y de superestrato, considerados conjuntamente, comprenden 56-78% en peso de un monómero monoalquilaromático, 20-30% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, y de 2 a 14% en peso de un nitrilo insaturado.
25

Los nitrilos insaturados monómeros preferidos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. La cantidad preferida del nitrilo monómero en la parte de polímero de superestrato/matriz de la composición es de 2 a 14 partes en
30

1 peso, ya que ello da mayor flexibilidad en el tratamiento
antes de dar forma térmicamente, muy buenas resistencia al
impacto y temperaturas de distorsión, y reticulación sufi-
ciente tras dar forma térmicamente, dando excelente conser-
5 vación del módulo de cizalla a alta temperatura.

La composición polímera se prepara convenientemente disolviendo el caucho en una solución del componen-
te monovinilaromático, y el nitrilo insaturado monómero en
un disolvente adecuado, y polimerizando luego la solución
10 con adición tardía del componente anhídrido, de la manera
descrita, por ejemplo, en las patentes de los EE.UU.
2.971.939, EE.UU. 3.336.267 y EE.UU. 3.919.354, que se in-
corporan aquí como anterioridades.

Una pauta de polimerización para adición
15 tardía del anhídrido puede ser desarrollada en base a las
reactividades relativas de los monómeros. Las pautas típi-
cas implican preparar una mezcla de reacción inicial que
comprende un disolvente, la mayor parte de los monómeros
alquenilaromáticos, una cantidad muy pequeña (o nada) del
20 anhídrido monómero, y la proporción principal del nitrilo.
El caucho se disuelve en esta mezcla, y el resto de los mo-
nómeros se añade lentamente durante la polimerización.

La cantidad de caucho/sustrato (en base no
injertada) en la composición polímera, que, como se ha in-
25 dicado antes, comprende tanto el sustrato injertado como el
polímero de matriz, está comprendida entre 2 y 30% en peso
basado en el peso de la composición polímera. Sin embargo,
preferiblemente, el sustrato de caucho representa de 5 a
25% del peso de la composición polímera.

30 La composición puede contener otros aditi-

1 vos tales como, por ejemplo, componentes de caucho sin in-
jertar adicionales, retardadores de llama, supresores de
humo, antioxidantes, estabilizadores, lubricantes, aditi-
vos antiestáticos, colorantes y cargas, tales como fibras
5 de vidrio o partículas minerales.

Se dispone de una amplia gama de estabiliza-
dores antioxidantes para polímeros estirénicos, pero se
pueden obtener resultados particularmente satisfactorios
usando 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidro
10 xibencil)-benceno y tereftalato de 2,2'-metilen-bis-(4-me-
til-6-terc-butilfenol). El componente caucho requiere usual-
mente un estabilizador diferente, tal como un fosfito de
tris-(alcoholfenilo), aunque la técnica anterior puede sumi-
nistrar otros que serían eficaces.

15 La cantidad total de estabilizador que se
puede usar no es crítica, pero típicamente se halla que es
adecuado hasta 5% en peso basado en la composición total.
En general, 0,1 a 2% es el intervalo elegido por ventajas
prácticas.

20 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La invención se describe ahora más particu-
larmente con referencia a los siguientes ejemplos, que so-
lo son para fines de ilustración, y no están destinados a
implicar limitación de la misma.

25 EJEMPLO 1

Este ejemplo describe el procedimiento usa-
do para preparar un polímero, modificado con caucho, de es-
tireno, anhídrido maleico y acrilonitrilo.

Una vasija para resina agitada se cargó con
30 710 g de estireno, 54 g de acrilonitrilo, 2,3 g de terpineo

1 leno (un agente de transferencia de cadena) y una mezcla
disolvente en 300 g de metiletilcetona (MEC) y 300 g de
tolueno. En esta mezcla se disolvieron 90 g de caucho de
polibutadieno y 0,5 g de fosfito de trisnionilfenilo (un es-
5 tabilizador). Luego se añadieron a la mezcla anterior una
solución de 23 g de anhídrido maleico en 100 ml de MEC y
una mezcla de 0,2 cc de peracetato de t-butilo y 0,3 cc de
peroctoato de t-butilo. La temperatura de la mezcla de reac-
ción se elevó a 85°C y se mantuvo en este nivel, y se ini-
10 ció la adición tardía continua de una solución de 144 g de
anhídrido maleico y 26 g de acrilonitrilo en 200 g de MEC
y 100 g de tolueno. La adición tardía continua tuvo lugar
en un período de 6-1/2 horas.

15 Se hizo una adición en masa de 0,2 cc de
peracetato de t-butilo a las 2 y de nuevo a las 4 horas
desde el principio de la adición tardía continua. Luego se
separó del disolvente una muestra del polímero (designada
como A), poniendo la solución en un horno a 220-230°C du-
rante 1,5 horas, bajo vacío.

20 Otra muestra (designada como B) del mismo
polímero se separó del monómero sin reaccionar y disolven-
te, por precipitación con n-hexano a temperatura ambiente.

25 La relación entre los monómeros estireno/an-
hídrido maleico/acrilonitrilo en las composiciones políme-
ras, resultó ser 68/26/6, y la proporción de caucho era
14,3%. Luego se amaso cada uno de los polímeros secos en
un mezclador Brabender, con 0,2 partes en peso de 1,3,5-tri-
metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-bence-
no (un antioxidante del polímero), durante 3 minutos a 240°C,
30 tras lo cual se moldearon por compresión a aproximadamente

1 240-250°C.

Luego se determinó el módulo de cizalla de cada muestra, a temperaturas de 25°C y 120°C. Los resultados obtenidos aparecen en la siguiente Tabla 1. El módulo de cizalla se determinó usando un espectrómetro mecánico manufacturado por Rheometrics, Inc., empleando el método normalizado recomendado por el fabricante.

TABLA 1

DEPENDENCIA DEL MODULO DE CIZALLA CON LA TEMPERATURA

	<u>Módulo de cizalla (dinas/cm²)</u>	
	<u>25°C</u>	<u>120°C</u>
EstAM MC (76/24)	8,9 X 10 ⁹	4,7 X 10 ⁹
Est/AM/AN MC (68/26/6)		
Muestra A	10,1 X 10 ⁹	7,0 X 10 ⁹
15 Est/AM/AN MC (68/26/6)		
Muestra B	10,1 X 10 ⁹	7,2 X 10 ⁹

La comparación de la composición polímera de la invención con una que no contiene acrilonitrilo es particularmente instructiva. No solo es el módulo de cizalla sustancialmente mayor a ambas temperaturas, sino que la conservación del módulo de cizalla a las temperaturas elevadas es mucho mejor. Esto es algo sorprendente, y se cree que es resultado de la reticulación de las cadenas polímeras durante el moldeo.

25 Hay otra lección significativa en la Tabla 1, en que el polímero que se había sometido a desvolatilización en horno bajo vacío a 230°C durante 1,5 horas no parecía ser perceptiblemente diferente de la muestra (B), que tenía un historial térmico mucho menos severo.

30 En los ejemplos que siguen, el método prueba

1 rativo básico usado fué el descrito en el Ejemplo 1. La pauta apropiada de adición de monómero se deriva de un modelo de ordenador basado en las reactividades del monómero. En la Tabla 2 se dan pautas típicas.

5

TABLA 2

PROPORCIONES DE PAUTA DE ADICION DE MONOMERO

<u>POLIMERO BUSCADO</u>	<u>CARGA INICIAL</u>	<u>ADICION TARDIA</u>
<u>Est/AM/AN</u>	<u>Est/AM/AN</u>	<u>Est/AM/AN</u>
60/30/10 (Ej. 1)	60/4,7/18,7	0/25,3/1,3
10 63/25/12	63/3,3/10	0/21,7/2,0
65/20/15	65/2,6/13,1	0/17,4/1,9
67/17/16	67/2,0/13,6	0/15,0/2,4

En cada caso, las cantidades dadas son tantos por ciento basados en el peso final del polímero.

15

EJEMPLOS 2-13

Estos ejemplos registran las propiedades de polímeros preparados por procedimientos que fueron esencialmente iguales que el descrito en el Ejemplo 1. De nuevo, para cada composición se preparó una muestra usando desvolatilización en horno, y otra por precipitación con n-hexano. En ambos casos se usaron las mismas técnicas que se exponen en el Ejemplo 1, y las muestras aisladas en horno y con hexano se describen como A y B, respectivamente.

25 Las condiciones de preparación para cada uno se exponen en la Tabla 3, y las propiedades de solubilidad de los polímeros obtenidos aparecen en la Tabla 4.

30

1

TABLA 3

PREPARACION DE TERPOLIMEROS MODIFICADOS CON CAUCHO

Ejemplo	Composición Est/AN/AN	Agente de transferencia de cadena (n%)	Caucho %
5	*2 68/26/6	0,1 Terpinoleno	14,3
	3 66/28/6	0 -	15,8
	4 68/26/6	0,23 Terpinoleno	15,4
	5 65/24/11	0,23 Terpinoleno	16,0
	6 69/20/11	0,23 Terc-dodecilmercaptano	14,0
10	7 66/23/11	0,46 Terpinoleno	13,4
	8 63/23/14	0 -	14,3
	9 66/20/14	0,23 Terc-dodecilmercaptano	12,2
	10 56/25/19	0 -	15,6
	11 55/26/19	0,23 Terc-dodecilmercaptano	13,5
15	†12 56/25/19	0 -	15,6
	13 54/23/23	0,23 Terc-dodecilmercaptano	13,7

* Repetición del Ejemplo 1

† amasado en mezclador Brabender durante 10 minutos en vez de tres minutos.

20

TABLA 4

PROPIEDADES DE SOLUBILIDAD DE LAS COMPOSICIONES POLIMERAS
DE LA TABLA 3

Ejemplo/Muestra	% AN	Viscosidad de la solución, dl/g (1)	Solubilidad (2)		
			Antes	Después	
25	A	6	0,55	D	D
	B	6	0,52	D	D
	A	6	(no medida)	D	D
	B	6	0,6	D	D
	A	6	0,48	D	D
	B	6	0,46	D	D

30

TABLA 4 (continuación)

PROPIEDADES DE SOLUBILIDAD DE LAS COMPOSICIONES POLIMERAS
DE LA TABLA 3

Ejemplo/Muestra	% AN	Viscosidad de la solución, dl/g (1)	Solubilidad (2)		
			Antes	Después	
5	A	11	0,65	D	PD
	B	11	0,60	D	D
6	A	11	0,50	D	PD
	B	11	0,48	D	D
7	A	11	0,58	D	D
	B	11	0,48	D	D
8	A	14	Insol.	ND	ND
	B	14	Insol.	PD	ND
9	A	14	-	PD	ND
	B	14	-	PD	HL
10	A	19	-	HL	ND
	B	19	-	PD	NS
11	A	19	-	H	ND
	B	19	-	H	ND
12	A	19	-	HL	NDH
13	B	23	-	(3)	NDH

(1) Viscosidad de la solución en MEC (dl/g) según se mide por el método descrito en ASTM D-2857.

(2) Solubilidad antes y después de moldeo. Determinada por inspección visual tras reflujo de la muestra en metil-etilcetona durante 2 horas.

(3) Arenas fusible. No se le puede dar forma térmicamente a satisfacción para medir propiedades físicas. El producto estaba muy descoloreado.

D = dispersable

ND = no dispersable

H = se hincha

HL = se hincha ligeramente

1 PD = parcialmente dispersable NDH = no se dispersa ni
se hincha

Una muestra de cada polímero obtenido fue moldeada usando técnicas normales de moldeo por compresión, y las piezas moldeadas se apartaron para ensayos. Los resultados de estos ensayos se presentan en el Ejemplo 14. El ensayo de solubilidad se efectuó antes y después de la operación de moldeo, para mostrar los efectos del moldeo.

De la Tabla 4 aparecen varios hechos significativos. El primero es que a medida que aumenta el contenido de AN aumenta la tendencia a la reticulación, como lo demuestra el comportamiento cuando se intenta dispersar el polímero en MEC hirviendo. El ensayo de solubilidad es de gran severidad, e indica que los polímeros caracterizados como ND están muy reticulados.

El segundo punto es que a los más altos niveles de AN el polímero se puede moldear bajo condiciones usuales de moldeo por compresión, pero que tras el moldeo ha quedado tan reticulado que ya ni siquiera se hinchará. Se debe observar que el Ejemplo 12, que se trató en mezclador Brabender durante 10 minutos a 240°C aún se podía moldear, aunque estaba demasiado reticulado para dar fusión adecuada en el molde bajo las condiciones usadas.

El tercer punto es que unas cantidades incluso sustanciales de agente de transferencia de cadena en el Ejemplo 11 fueron incapaces de evitar la reticulación, en tal medida que el polímero ya no se podía dispersar, aunque aún era moldeable.

Finalmente, se puede ver con facilidad que por encima de aproximadamente 20% de acrilonitrilo la ten-

1 dencia a la reticulación se hace tan fuerte que se hace im-
 posible efectuar las operaciones de secado y amasado nece-
 saria para producir un polímero que aún sea susceptible de
 que se le dé forma por calor y presión, debido a que el po-
 5 límero ha quedado completamente reticulado.

EJEMPLO 14

En este ejemplo se compara las resistencias
 al impacto y temperaturas de distorsión bajo carga de los
 polímeros de los Ejemplos 2 a 11, con la resistencia al im-
 10 pacto de un polímero que contiene aproximadamente el mismo
 nivel de caucho para nada de acrilonitrilo. Los resultados
 se exponen en la Tabla 5.

TABLA 5

PROPIEDADES DE POLIMEROS

15	Ejemplo	Composición % de caucho	Separación	Izod (1)	TDEC	
		Est/AM/AN	de polímero	(gC)	(°C) (2)	
	Compara	76/24/0	13,7	A	114	121
	tivo			B	114	121
	2	68/26/6	14,3	A	112	136
20				B	82	136
	3	66/28/6	15,8	A	160	140
				B	170	141
	4	68/26/6	15,4	A	161	138
				B	147	139
25	5	65/24/11	16,0	A	195	136
				B	239	131
	6	69/20/11	14,0	A	157	124
				B	201	122
	7	66/23/11	13,4	A	138	133,5
30				B	150	130,5

1

TABLA 5 (continuación)

PROPIEDADES DE POLIMEROS

Ejemplo	Composición Est/AM/AN	% de caucho	Separación de polímero	Izod (1)	TDEC (°C) (2)
5	8	63/23/14	14,3	A	(No moldeable)
				B	151 -
	9	66/20/14	12,2	A	185 126
				B	131 125
10	10	56/25/19	15,6	A	170 135,5
				B	181 135
	11	56/25/19	13,5	A	174 136
				B	175 136

(1) Izod con muesca (muesca J/m), según se mide por el método descrito en ASTM D-256

15 (2) Temperatura de distorsión bajo carga, según se mide por el método descrito en ASTM D-648

20 Por los datos de la Tabla 5 se puede ver fácilmente que la resistencia al impacto Izod del polímero aumenta rápidamente con el contenido de acrilonitrilo. Esto es por sí mismo notable, ya que no se ha mostrado que la reticulación mejora la resistencia mecánica en ningún otro sistema polímero conocido que contenga una matriz rígida.

25 Por los datos anteriores se puede ver que la presente invención define una gama de composiciones, dentro de la exposición amplia de la técnica anterior, que tienen una capacidad sin igual para que se les dé forma térmicamente incluso después de haber sido expuestas a un historial térmico sustancial durante la producción. La gama estrecha de productos así definidos tiene también propiedades
30 inesperadas y ventajosas, que no se pueden predecir en base

1 a la técnica anterior, y que no son compartidas con los ho
mólogos que contienen cantidades mayores de nitrilo insatu
rado monómero.

5 Los ejemplos anteriores son con fines de
ilustración solamente, y no se ha de considerar que impli-
can limitación alguna en el alcance esencial de la inven-
ción. Se considera que las variaciones y modificaciones se
cundarias de las composiciones y los procedimientos aquí
descritos están dentro del alcance de la invención.

10

15

20

25

30

17019

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Procedimiento para la obtención de un terpolímero modificado con caucho, de composición uniforme que sigue siendo susceptible de que se le dé forma térmica mente tras haber sido expuesto a temperaturas de 190°C durante 30 minutos, seguido por amasado en un mezclador Bra bender a 240°C durante dos minutos, que comprende polimeri zar una mezcla monómera de 50 a 83 por ciento en peso de un monómero vinilaromático, de 15 a 30 por ciento en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado y de 2 a 20 por ciento en peso de un nitrilo insaturado, en pre sencia de 2 a 30 por ciento, basado en el peso de la comp sición, de un sustrato de caucho injertado con un polímero de superestrato y dispersado en un terpolímero de matriz, caracterizado por formar una solución de dicho monómero vi nilaromático, dichos monómeros de nitrilo insaturado y di cho caucho, iniciar catalíticamente la polimerización de la mezcla por debajo de 120°C, con adición tardía continua de dicho anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado duran te la polimerización.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicha temperatura de reacción se

1 mantiene por debajo de 100°C, y porque se emplea un inicia-
dor de acetato de terc-butilo, octoato de terc-butilo,
perbenzoato de terc-butilo o mezclas de ellos.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque se añade a la mezcla de polimeri-
zación hasta 1 por ciento en peso de un agente de transfe-
rencia de cadena de terc-dodecilmercaptano, terpinoleno,
mirceno, d-limoneno, norborneno o indeno.

10 4ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
UN TERPOLIMERO MODIFICADO CON CAUCHO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 23.ENE.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu

Por Poder

20

25

30

17019 MLJ