



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	483.694	10 A1
		PRESENTACION	98-8-79	

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

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
P 28 37 597.5	29 de agosto de 1978	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COPL 55/02, COPK 5/59	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE MOLDEO DE ABS.

71 SOLICITANTE (ES)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr.Christian Lindner.; Dr.Karl-Heinz Ott.; Bernhard Arnold.; Dr.Friedrich Kowitz.; Dr.Harald Certel.; Dr.Dieter Kuhlmann.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D.JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La preparación de masas de moldeo ABS exige, además de la polimerización propiamente dicho un mezclado en el que el caucho de injerto y el copolímero SAN se mezclan íntimamente y se incorporan los aditivos necesarios para la ulterior elaboración ó bien para el uso, tales como lubricantes, pigmentos y agentes antiestáticos.

Para la mezcla se emplean en lamayoría de los casos amasadoras internas ó amasadoras de tornillo sinfin, de dos y cuatro árboles, a continuación de las cuales se ha dispuesto un tren de dos cilindros con granulador de bandas ó bien granulador de extrusionados ó de inmersión en agua. La clase del dispositivo depende del proceso, según el cual se ha obtenido el ABS. Cuando el copolímero SAN está presente como polímero de solución se emplean preferentemente amasadores de tornillo sinfin. Sí se polimeriza en emulsión entonces el polvo resultante se sigue elaborando frecuentemente en una amasadora interna.

Por lo general se le agregan a las masas de moldeo aproximadamente un 1 - 3 % en peso de un lubricante como auxiliar para la elaboración con objeto de mejorar su fluidez y para evitar las tensiones internas en las piezas conformadas fabricadas de ellas.

Lubricantes adecuados para las masas de moldeo de ABS son, entre otros, las sales alcalinas y alcalino-terreas de los ácidos grasos; los ésteres de ácido grasos de alcoholes mono y poli-valentes y las amidas de los ácidos grasos de cadena larga y ácidos sulfónicos.

La invención se basa en el descubrimiento de que la adición de pequeñas cantidades de "derivados de silico-uretano" que se obtienen por reacción de derivados de polidialquilsiloxano, poliarilalquilsiloxano ó bien polidiarilsiloxano con poliisocianatos mejora la resistencia al impacto, especialmente la resistencia al impacto en pieza entallada, especialmente a temperaturas bajas.

Masas de moldeo de ABS en el sentido de la invención son, especialmente las mezclas de

- 5 a) 5 - 70 % en peso de uno ó varios producto de injerto, y
b) 95 - 30 % en peso de una ó varias resinas termoplásticas.

10 Los productos de injerto a) son preferentemente los polímeros que se obtienen por polimerización de monómeros de injerto en presencia de un caucho como base de injerto. La proporción del caucho es de 5 - 80 % en peso y está determinada por el proceso de polimerización empleado.

15 Como base de injerto entran especialmente en consideración los polímeros de polibutadieno, butadieno/acrilonitrilo y butadieno/estireno, así como los polímeros de bloque de butadieno-estireno. Asimismo se pueden emplear los copolímeros de éster acrílico-viniléter y los terpolímeros de EPDM. Monómeros de injerto son principalmente el estireno, las mezclas de estireno y acrilonitrilo, preferentemente en una proporción en peso 90:10 hasta 50:50, las mezclas
20 de estireno y metacrilato de metilo, preferentemente en una proporción en peso de 5:95 hasta 95:5, así como las mezclas de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo. La obtención de los productos de injerto es conocida.

25 Los monómeros de injerto se pueden polimerizar en emulsión en presencia de un Latex de la base de injerto empleandose iniciadores radicales. Cuando la base de injerto está pre-reticulada y se mantienen determinadas proporciones entre monómero de injerto y base de injerto entonces el tamaño de partícula del Latex de la base de injerto determina también el tamaño de partícula del polímero de injerto. El revestimiento de injerto, de cadenas del polímero del monómero de
30 injerto enlazadas químicamente a las partículas de caucho, es relativa-

mente delgado y no varía esencialmente el diámetro de la partícula del caucho. El "diámetro" ó el "tamaño de partícula" es aquí el diámetro medio d_{50} , es decir, el diámetro por encima del cual y por debajo del cual respectivamente se encuentran los diámetros de un 50 % en peso de las partículas. La reacción de injerto está incompleta. Además del polímero de injerto, propiamente dicho, se forma también el copolímero no injertado del monómero de injerto. Por ésta razón se denomina el producto de la reacción de injerto como "producto de injerto".

Se pueden obtener productos de injerto también por polimerización de la solución de la masa ó de la suspensión de la masa, si se parte de un caucho soluble en el monómero. El tamaño de las partículas del caucho de injerto se fija entonces por la inversión de fases y se puede variar tanto mecánicamente por agitación como también por influenciación química del equilibrio de las fases (adición de dispersantes). En general se obtienen así partículas de $\approx 1/\mu$. El producto de injerto contiene como máximo aproximadamente un 25 % en peso de caucho.

Se pueden emplear productos de injerto según la presente invención cuyas partículas tienen un diámetro de $0,05 - 20/\mu$, pudiendo estar incluida una parte considerable del monómero de injerto en el interior de la partícula de caucho como homo- ó copolímero. Tienen preferencia diámetros de partícula de $0,05$ hasta $1,2/\mu$ ó bien $0,05 - 0,6/\mu$. También es posible emplear uno al lado del otro varios productos de injerto distintos entre sí, por ejemplo, dos productos de injerto, que se diferencian por el grado de injerto ó bien la densidad de injerto, el tamaño de partícula del caucho y/ó la densidad de injerto. Especialmente adecuada es, por ejemplo, una mezcla de un producto de injerto de partículas de caucho con un valor d_{50} de $0,35$ hasta $10/\mu$ y un producto de injerto de partículas de caucho con un diámetro de partícula medio d_{50} de $0,05 - 0,32/\mu$, es decir, así llamados

sistemas bimodales.

Preferentemente contienen los productos de injerto un 35 - 80 % en peso (especialmente un 40 - 70 % en peso) de caucho, tienen un diámetro de partícula medio en la zona de 0,1 - 0,5 μ y se emplea en una cantidad tal de manera que la masa de moldeo contenga 5 hasta 25 % en peso, preferentemente 5 - 20 % en peso de caucho (base de injerto).

La resina termoplástica que forma el segundo componente de las masas de moldeo de ABS b) forma la fase continua (matriz) y es un polímero ó copolímero de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y anhídrido de ácido maléico. Tienen preferencia el poliestireno, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo con un contenido en acrilonitrilo de un 20 - 35 % en peso, así como los copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo con un contenido en acrilonitrilo de un 20 - 31 % en peso. El promedio en peso del peso molecular de éstas resinas es de 50.000 - 550.000. El factor de inconsistencia molecular, expresado por el valor $\frac{M_w}{M_n} - 1 = U_n$ es de 1,0 - 3,5.

Sí se emplea solo un producto de injerto para la obtención de las masas de moldeo, entonces es ventajoso sí la composición cuantitativa de los monómeros de injerto y la de los monómeros que forman la resina coinciden ampliamente. Empleando dos productos de injerto es ventajoso sí la proporción cuantitativa de las partes de estireno y acrilonitrilo en el polímero del revestimiento de injerto del componente de injerto de partícula más basta varía de la de la resina. El α -metilestireno no se puede emplear como monómero de injerto.

Los copolímeros de estireno ó bien α -metilestireno-acrilonitrilo se pueden obtener según procedimientos conocidos. Como ejemplos sean mencionados: La polimerización en masa, la polimerización

en solución, la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión.

El producto de injerto y la resina termoplástica se preparan frecuentemente en forma independiente; Ambas en la mayoría de los casos por polimerización en emulsión. Si ambas se obtienen como Latex entonces se pueden mezclar los Latex y precipitarlos conjuntamente.

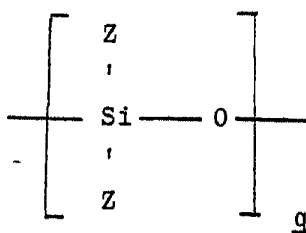
"Derivados de silico-uretano" adecuados según la presente invención son todos los productos de reacción de siliconas "organo-funcionales" con poliisocianatos y, en caso dado, ulteriores compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular, reactivos con respecto a los grupos NCO, así como agentes prologadores de cadena, tales como los dioles, diaminas, aminoalcoholes y compuestos dihidrazida.

Como "organo-funcionales" se consideran aquí todos los derivados de silicona que posean grupos H-activos con respecto a los grupos isocianato, por ejemplo: Grupos finales, HO, H₂N, HN, H₂N-HN-OC, H₂N-HN-CO-O, HS-HOOC, H₂N-HN-CO-HN. (Tienen preferencia los grupos finales HO, H₂N, HN-alquilo y HN-cicloalquilo).

Para la sintetización de los derivados de silico-uretano polímeros tienen preferencia los derivados organo-funcionales esencialmente difuncionales, tal y como se describen en las patentes US 3.243.475 (columna 3/4); 3.567.499 (columna 3/4); 3.246.048 (columna 2 y sig.).

Otros derivados de silicona organo-funcionales utilizables se describen, por ejemplo, también la patente US 4.057.595.

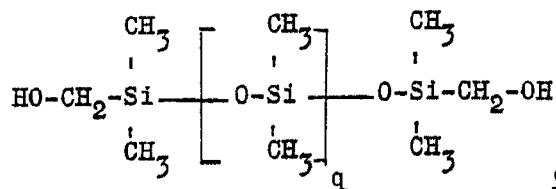
Tienen preferencia las siliconas de fórmula



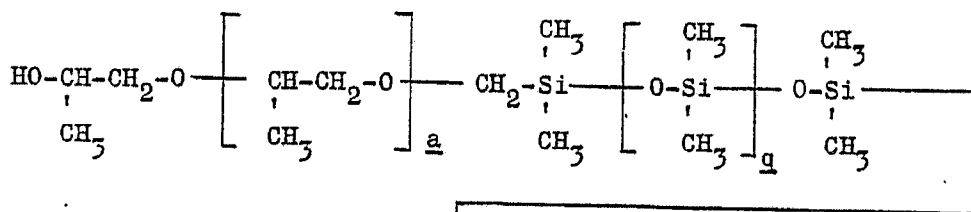
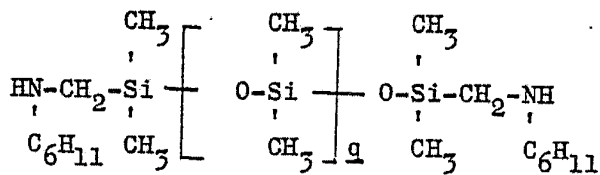
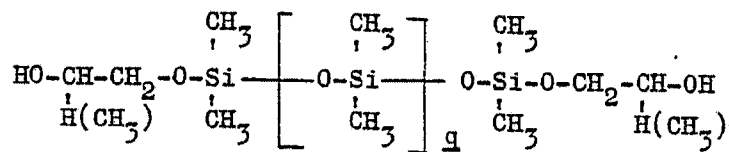
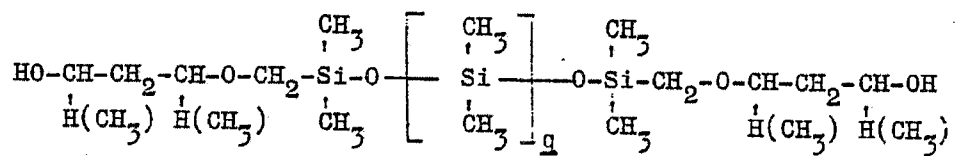
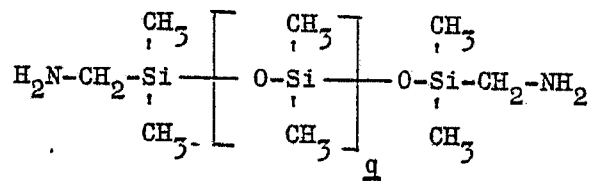
donde Z significa metilo (polidimetilsiloxanos) del cual una parte puede estar sustituido por restos alquilo (por ejemplo, restos amilo), ó arilo (preferentemente fenilo); q es 3 hasta 100, preferentemente 5 hasta 50.

Preferentemente se emplean derivados de silicona organofuncionales que muestran un enlace -Si-C (por ejemplo, un grupo -Si-CH₂-OH), tal y como se menciona en la patente US 3.243.475, columna 2, líneas 10 - 55, yá que muestran unos enlaces hidrolíticamente más estables que las agrupaciones -Si-O-C, pero sin embargo también son adecuadas las siliconas que contengan el grupo organofuncional a través de un enlace -Si-O-C. Los derivados de silicona pueden ser también "polímeros de bloque", tal y como se describe en la patente US 3.600.418.

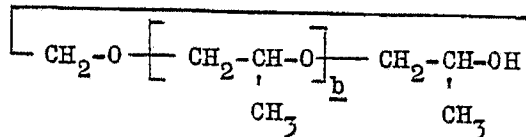
Como derivados de silicona difuncionales sean mencionados como ejemplo:



q = preferentemente
5 - 50



$$a = 1-50$$

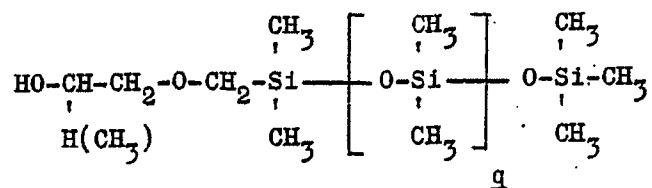
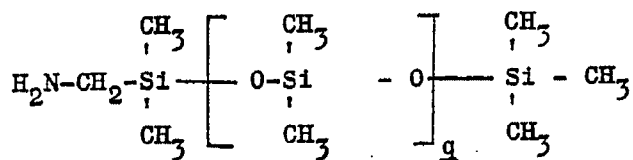
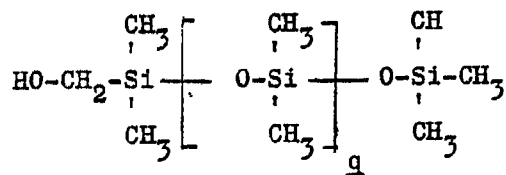


$$b = 1-50$$

Otros ejemplos se mencionan en la patente US 4.057. 595, columna 3, líneas 7 - 34, columna 4, líneas 23 hasta 35 no debiéndose tener aquí en consideración la limitación respecto al contenido de monómeros señalado en la columna 4, línea 36 y sig.

5 Sin embargo, para el empleo de los derivados de silico-uretano en el sentido de la presente invención se ha descubierto sorprendentemente que también las siliconas organo-funcionales con una funcionalidad claramente por debajo de 2 permiten la sintetización de derivados de silicon-uretano con una excelente eficacia. Las siliconas organofuncionales pueden representar aquí mezclas de organo-siliconas mono-funcionales y di-funcionales (eventualmente también proporciones tri-funcionales y de mayor funcionalidad) pudiéndose emplear (simultáneamente), por ejemplo, las siguientes siliconas monofuncionales:

10



Ejemplos de siliconas de mayor funcionalidad están contenidos en las patentes US ya mencionadas.

Las siliconas organo-funcionales se pueden hacer reaccionar, además, en mezcla con alcoholes, mono-, di- ó polifuncionales, aminas y compuestos de hidrazida. Estos pueden ser compuestos de bajo peso molecular, tales como 1-hidroxibutano, 1,4-butandiol, 1,6-ciclohexandiol, trimetilolpropano, di-n-butilamina, N,N-dimetilhidrazina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,5-11-triaminoundecano ó también compuestos de mayor peso molecular, tales como los conocidos poliésteres, poliéteres, policaprolactonésteres, poliacetales de dihidroxi lineales de alto peso molecular (véase patente alemana DE-PS 1.157.386 y publicación alemana DE-OS 17 70 591). También se pueden utilizar compuestos trifuncionales, por ejemplo, los policaprolactonésteres trifuncionales iniciados con glicerina ó trimetilolpropano, cuando la funcionalidad de la mezcla total se encuentra por debajo ó cerca de dos. En general actúan para la síntesis los componentes monofuncionales como interruptores, los compuestos tri- y polifuncionales como fuertemente ramificadores y se pueden emplear en la síntesis de los silicouretanos solubles solo en cantidades limitadas.

Para la síntesis de los "silico-uretanos" se pueden emplear en principio todos los poliisocianatos orgánicos, preferentemente los diisocianatos (véanse entre otros la patente alemana DE-PS 1.157.386 y la publicación alemana DE-OS 17 70 591), por ejemplo, los diisocianatos alifáticos ó cicloalifáticos, aromáticos ó heterocíclicos. Especialmente adecuados con el 1,6-hexandiisocianato, 4,4'-diciclohexilmetan-diisocianatos, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiisocianato), los toluilendiisocianatos y el 4,4'-difenilmetan-diisocianato.

Los silico-uretanos se pueden obtener por reacción de las siliconas organo-funcionales, en caso dado en mezcla con compues-

tos funcionales, libres de silicona (por ejemplo, butandiol ó dihidroxipoliésteres con pesos moleculares de 1000 hasta 2000, ó similares) con los poliisocianatos.

Reaccionando, por ejemplo, siliconas OH-funcionales con diisocianatos, por ejemplo, isoforondiisocianato, en cantidades equivalentes se forman "silico-uretanos" de estructura sencilla, que por lo general representan aceites ó masas de bajo punto de fusión.

Al emplear simultaneamente dihidroxipoliésteres ó -poliéteres de mayor peso molecular se forman silico-(poliéster/poliéter)uretanos ligeramente elásticos, modificados como masas plásticas con margenes de plastificación reducidos.

Reaccionando las siliconas organofuncionales con un exceso molar de poliisocianato, se obtienen primeramente prepolímeros con grupos isocianato en posición final que, a continuación, se hacen reaccionar con agentes prolongadores de cadena difuncionales (en caso dado en mezcla con modificadores mono- ó trifuncionales), por ejemplo, butandiol-1,4, éster del ácido bishidroxietiltereftálico, aminoetanol, etilendiamina, propilendiamina, isoforndiamina, hidrazina ó compuestos de dihidrazida, tales como carbodihidrazida, hidrazida del ácido 4-semicarbazidopropiónico a un elastómero de silico-uretano (úrea) segmentado.

Empleando junto con las siliconas organofuncionales compuestos dihidroxí de mayor peso molecular, tales como poliésterdiores ó poliéterdiores para la formación del prepolímero, se obtienen productos elastómeros solubles en dimetilformamida que también producen en los polímeros de ABS una muy buena elevación de la resistencia al impacto en pieza entallada.

Tales silico-(poliéster ó poliéter)-uretan(úreas) "segmentadas" son unos derivados de silico-uretano especialmente preferentes.

Los silico-uretanos (ó bien silico-úreas, que se han de incluir bajo ésta expresión, yá que se han sintetizado según las reglas del procedimiento de poliadicción de diisocianato) se pueden obtener también "prolongando la cadena" de los NCO-prepolímeros, de
5 por ejemplo, dihidroxipoliésteres ó poliésteres y un exceso de diisocianatos con siliconas H_2N -funcionales.

La anterior descripción de la obtención de los derivados de "silico-uretano" es solo ejemplar, siendo posibles múltiples modificaciones en el sentido del procedimiento de poliadicción
10 de diisocianato.

Los derivados de silico-uretano, yá en la mayoría de los casos no son solubles en las siliconas normales.

Los derivados de silico-uretano a emplear según la presente invención deberán contener una proporción en estructuras
15 de silicona (resto de las siliconas organo-funcionales sin los grupos finales) de como mínimo un 10 % en peso, preferentemente de más de un 30 % en peso y con particular preferencia más de un 50 % en peso.

Objeto de la invención es, por lo tanto, el empleo de un 0,05 hasta 2 % en peso, referido a la masa de moldeo, de derivados de silico-uretano con una proporción de como mínimo un 10 % en p
20 peso, preferentemente como mínimo un 30 % en peso, de poli-di-alquil-, poli-di-fenil- ó bien polialquilarilsiloxanos en el silico-uretano como aditivo mejorador de la resistencia al impacto en pieza entallada para las masas de moldeo de ABS.

Objeto de la invención es, especialmente, el empleo de un 0,05 hasta un 2 % en peso, referido a la masa de moldeo de silico-
25 conuretanos, que representan productos de reacción de polisiloxanos organo-funcionales, poliisocianatos y compuestos funcionales libres de silicona, como aditivo a las masas de ABS mejorador de la resistencia al impacto en pieza entallada.
30

Los siliconuretanos se pueden emplear por sí solos ó junto con un 0,25 hasta 5 % en peso, referido a la masa de moldeo, de los lubricantes usuales. Tiene preferencia la combinación de

- 5 0,1 - 1,0 partes en peso de siliconuretano
 0,25 - 3,0 partes en peso de tetraestearato de pentaeritrita

y la combinación de

- 10 0,1 - 1,0 partes en peso de siliconuretano
 0,25 - 2,0 partes en peso de tetraestearato de pentaeritrita
 0,5 - 1,5 partes en peso de bisestearilamida de la etilendiamina.

15 Tienen especial preferencia las masas de moldeo de
 ABS de

- 5 - 50 partes en peso de un producto de injerto de
 40 - 80 partes en peso de polibutadieno y
 60 - 20 partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo reducido en su presencia con un diámetro de partículas d_{50} de 0,1 - 0,6 μ , preferentemente 0,25 hasta 0,5 μ ,
 20 95 - 50 partes en peso de un copolímero de
 75 - 70 % en peso de estireno y un 25 - 30 % en peso de acrilonitrilo ó de
 25 70 % en peso de α -metilestireno y un 30 % en peso de acrilonitrilo

no conteniendo la masa de moldeo más de un 20 % en peso de polibutadieno.

30 Asimismo tienen preferencia las masas de moldeo de

ABS de

6 - 30 partes en peso de un producto de injerto de

20 - 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88:12 hasta 60:40 por 80 - 40 partes en peso de un homo- ó copolímero de butadieno con un contenido en butadieno ≥ 70 % en peso y un diámetro de partículas medio d_{50} de 0,26 - 0,65 μ ;

14 - 45 partes en peso de un producto de injerto de

60 - 40 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 80:20 - 60:40 por 40 - 60 partes en peso de un homo- ó copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de ≥ 70 % en peso y un diámetro de partícula medio d_{50} de 0,08 - 0,25 μ ;

25 - 80 partes en peso de un copolímero de estireno y δ α -metilestireno, por una parte y acrilonitrilo, por otra parte, en proporción en peso de 80:20 hasta 60:40 y un peso molecular medio de 50.000 - 200.000.

Los silixuretanos se agregan a la masa de moldeo de ABS preferentemente durante la mezcla. Si el ABS se efectúa por polimerización en suspensión de la masa entonces se puede agregar el siloxauretano también durante la polimerización.

Los silicouretanos en las cantidades indicadas aumentan la resistencia al impacto en pieza entallada sin perjudicar las demás propiedades físicas. Los silicouretanos actúan especialmente a temperaturas muy bajas mejor que los silixanos puros. Los silicouretanos combinados con lubricantes adecuados dan masas de moldeo de ABS con unas propiedades de producto óptimas.

EjemplosA. Obtención y característica de las masas de moldeo de ABS

Para la obtención de las masas de moldeo de ABS se emplearon dos procedimientos:

1. El Latex de caucho de injerto obtenido por polimerización en emulsión se mezcla con uno ó varios Latex de copolímeros de SAN obtenidos por emulsión en polimerización en proporciones cuantitativas determinadas. Después de agregar una dispersión acuosa de estabilizador, que por 100 partes en peso de polímero contiene 0,25 - 1,5 partes en peso de un antioxidante fenólico, se coagula la mezcla de Latex mediante adición de electrolito ó bién de ácido. El polvo resultante se seca en el armario de secado en vacío a 70 - 80°C.

2. El Latex de caucho de injerto obtenido por polimerización en emulsión, ó también una mezcla de varios Latex de caucho de injerto, se coagula después de la adición del estabilizador y se elabora a un polvo. El copolímero de SAN se puede, si es necesario, incorporar como descrito bajo B.

Los cauchos de injerto de ABS ó bién los copolímeros de SAN empleados están caracterizados en las tablas 1 y 2.

T A B L A 1: Cauchos de injerto

Polímero de injerto Denominación	Proporción en peso de Base de injerto: Monómero de injerto	Proporción en peso de Estireno: Acrilonitrilo en la mezcla de monómeros	Diámetro (1) de partículas medio d_{50} (μ)	Valor G (2)	Composición de la base de injerto (3)	
					B % en peso	S % en peso
P 1	50 : 50	70 : 30	0,4	0,55	100	--
P 2	60 : 40	88 : 12	0,4	0,45	100	--
P 3	50 : 550	70 : 30	0,1	0,72	100	--

1) Mediciones con ultracentrífuga, véase W. Scholtan, H. Lange, Kolloids. y Z. Polymere 250 (1972) 783 - 796 ó bien G. Knapf, E. Schuster, Angew. Makromol. Chemie 14 (1970) 111 - 129.

Con diámetro de partícula se designa siempre el valor d_{50} .

2) Grado de injerto G (valor G) designa la proporción estireno/acrilonitrilo injertado base de injerto como número sin dimensión.

3) B = butadieno, S = estireno

T A B L A 2: Copolímeros de estireno-acrilonitrilo y α -metilestireno-acrilonitrilo

Copolímero Denominación	Composición del copolímero (% en peso) Estireno Acrilonitrilo α -Metilestireno	Viscosidad (1) η <u>específica</u> C	Inconsistencia molecular (2) U_n
S 1	74 : 26	95	3,0
S 2	70 : 30	110	2,5

1) Viscosidad = η espec. con C = 5 g/l en metiletilcetona a 25°C

2) $U_n = \frac{M_w}{M_n} - 1$ M_w = Promedio en peso de la masa molecular
 M_n = Promedio numeral de la masa molecular

B. Mezcla

Para la mezcla del producto de injerto y la resina termoplástica, así como para la incorporación del silicouretano se pueden emplear todos los grupos de mezcla conocidos siempre que produzcan a 140 - 260°C una mezcla homogénea. Entran en consideración, entre otros, los trenes de rodillos mezcladores calentables con granulador dispuesto a continuación, amasadores de tornillos sinfin de dos ó bien de cuatro árboles con dispositivo de granulación dispuesto a continuación así como los mezcladores internos y los mezcladores de Banbury con tren de dos rodillos conectados a continuación y granulador.

Aquí se empleó un mezclador de Banbury BR (Pomini-Farrel) empleandose las siguientes condiciones de mezcla:

Temperatura de la masa:	190 - 225°C
Tiempo de mezcla:	1,5 - 2 minutos
Tiempo del ciclo:	2,0 - 4 minutos

Después de la mezcla se obtiene el material como masa plástica en un tren de dos árboles (rodillo 1 T = 160°C, rodillo 2 T = 150°C) y se extrae en forma de una banda que se granula después de enfriar.

C. Método de comprobación

Del granulado se preparan por moldeo por inyección a 220°C barritas pequeñas normalizadas. Estas se comprueban según métodos DIN para apreciar la resistencia al impacto en pieza entallada, la resistencia al impacto y la dureza y la estabilidad térmica según Vicat

B. La elaborabilidad se comprueba con el ensayo de espiral plana según H. Ebneht, K. Böhm: Fließfähigkeit von ABS-Polymerisaten; Plastverarbeiter 19 (1968) 4, pag. 261 - 269 a 220°C.

5

D. Obtención de los derivados de siloxano

Ejemplos 1 - 11

(Indicaciones en partes en peso y % en peso)

10

(DMA = dimetilacetamida / DMF = dimetilformamida)

Los valores η_{inh} se miden a 30°C en DMA como solución al 0,5 %.

Respecto a la definición del valor η_{inh} véase M. Hoffmann, H. Krömer y R. Kuhn "Polymeranalytik" I, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977.

15

Ejemplo 1

2300 partes de un derivado de silicona organofuncional con grupos finales $-CH_2OH$ (conteniendo 2,19 % en peso de OH como grupos funcionales) se calientan con 328,88 partes de 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforon-diisocianato) durante 4 horas a 100°C hasta que el contenido en NCO haya bajado a 0. El aceite incoloro formado tiene una viscosidad de 2,57 Pa.s y un peso molecular relativamente bajo ($\eta_{inh} = 0,06$).

20

El índice de refracción asciende a $n_D^{20} = 1,4303$.

25

Ejemplo 2

500 partes de un derivado de polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $-CH_2OH$ (con un 2,0 % de OH) se mezclan con 49,4 partes de hexan-1,6-diisocianato y se calienta durante

30

4 horas a 100°C hasta que hayan reaccionado todos los grupos isocianato. La viscosidad del silicouretano asciende a 1,37 Pa.s a 20°C. El peso molecular es relativamente bajo.

El índice de refracción $n \frac{20}{D}$ asciende a 1,4252.

5

Ejemplo 3

500 partes del derivado de polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $-\text{CH}_2\text{OH}$ (2,0 % de OH) se mezclan con 73,53 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato a 40°C y la mezcla turbia se calienta a 60 - 90°C. Bajo aumento de la viscosidad se ha reaccionado todo el isocianato después de 20 minutos a 90°C. El aceite tiene una viscosidad de 9,24 Pa.s y un índice de refracción de $n \frac{20}{D} = 1,4420$.

15

Ejemplo 4

500 partes de un polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $-\text{CH}_2\text{OH}$ (2,0 % de OH) se mezclan con 51,18 partes de toluilen-2,4-diisocianato y en el transcurso de 30 minutos se calienta a 90°C. La mezcla turbia se transforma así bajo aumento de la viscosidad en un aceite claro, que, después de calentar durante 30 minutos a 90°C ya no contiene mas grupos isocianato. La viscosidad del aceite asciende a 2,78 Poise, el índice de refracción a $n \frac{20}{D} = 1,4353$.

25

Ejemplo 5

1100 partes de un polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $\text{Si}-\text{CH}_2\text{OH}$ (2,0 % de OH) se mezclan a 50°C con

30

una fusión de 1100 partes de un copoliéster de ácido adipico-1,6-hexan-
diol-2,2-dimetilpropandiol-1,3 (proporción molar de los glicoles 65 :
35) y un contenido en grupos OH finales de 1,592 % de OH y se mezcla
con una solución de 458,85 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato
5 en 664,7 partes de dimetilformamida. Después de un tiempo de reacción
de 120 minutos a 50°C se ha formado una solución de prepolímero con-
teniendo un 80 % de sólidos con un contenido en NCO de un 2,23 %
(referido al sólido).

3000 partes de ésta solución de producto de adición
10 previo de NCO se introducen en una suspensión recién preparada del
etilendiamincarbonato (38,12 partes de etilendiamina en 4349 partes
de dimetilformamida, mezclado con 50 partes de ácido carbónico sólido).
Bajo aumento de la viscosidad se forma una solución con una vis-
cosidad de 0,6 Pa.s/20°C. El peso molecular de la siliconuretán(úrea)
15 elastómera es relativamente bajo, el valor η_{inh} asciende a 0,39.

Colando la solución de DMF a una película (secado
a 100°C) se obtiene una lámina elástica que plastifica fuertemente
entre 135 y 160°C. El silicouretán-elastómero se precipita, por ejem-
plo, de solución de DMF vertiendo en metanol en exceso y se lava con
20 metanol fresco hasta estar libre de DMF.

Ejemplo 6

100 partes del dimetilpolisiloxano organofuncional
25 con grupos finales $-\text{CH}_2\text{OH}$ (2,0 % de OH), 100 partes del copoliéster
descrito en las instrucciones de obtención 5.) (1,592 % de OH) y 10,75
partes de un poliéster trifuncional de trimetilolpropano y caprolac-
tona, peso molecular 1016 (5,0 % de OH) se hacen reaccionar con una
solución de 45,6 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato en 64 partes
30 de dimetilformamida y durante 40 minutos a 50°C a una solución de pre-

polímero de NCO con un contenido en NCO de un 1,806 % (referido a la sustancia sólida).

1,11 partes de etilendiamina se disuelven en 170 partes de dimetilformamida, se mezclan con 3 partes de ácido carbónico sólido y bajo agitación se mezcla con 107,5 partes de prepolímero de NCO. Se forma una solución de elastómero moderadamente viscosa, incolora, con una viscosidad de la solución de 1,93 Pa.s y una viscosidad inherente η_{inh} de 0,515. La solución de elastómero se introduce y agita en metanol en exceso y de esto se aísla el elastómero.

Ejemplo 7

107,5 partes de la solución de prepolímero de NCO indicada en el ejemplo 5 se introducen en una solución de 0,925 partes de hidrato de hidrazina en 170 partes de dimetilformamida, formándose una solución de elastómero ligeramente turbia, viscosa (2,1 Pa.s). Precipitando en metanol se aísla la sustancia elastómera de silico-uretan(úrea).

Ejemplo 8

107,5 partes de la solución de prepolímero de NCO indicada en el ejemplo 5 se introducen y agitan en una solución de 3,11 partes de $H_2N.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$ en 7 partes de agua y 164 partes de dimetilacetamida. La solución viscosa (3,1 Pa.s) se precipita en metanol y se seca a la sustancia sólida de silico-uretan (úrea) elastómera.

Ejemplo 9

300 partes de un polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{OH}$ (2,915 % de OH), 549,2 partes del copoliéster descrito en las instrucciones 5.) (1,592 % de OH) y 128,6 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato se calientan en 680 partes de dimetilformamida durante 2 horas a 50°C , hasta que el contenido en NCO haya bajado a 0. La sustancia elastómera se precipita vertiendo en metanol y se aísla como pasta. El valor η_{inh} asciende a 0,31.

Ejemplo 10

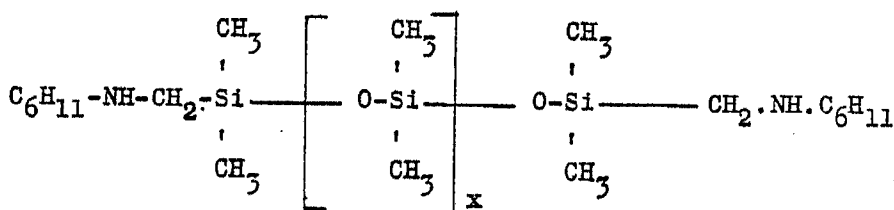
1000 partes de politetrametilenglicol del peso molecular 2000 (Polymeg 2000, Quaker Oats Company), 4,47 partes de trimetilolpropano, 400 partes del polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{OH}$ (1,592 % de OH) se hacen reaccionar con una solución de 368,5 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato en 443 partes de dimetilformamida durante 1 hora a $40 - 45^\circ\text{C}$, hasta terminar la formación del prepolímero de NCO. El prepolímero muestra un contenido en NCO de un 3,49 % (referido a la sustancia sólida).

1875 partes de la solución de prepolímero de NCO se introducen en una solución de 101,2 partes de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina) y 8,1 partes de di-n-butilamina en 2845 partes de dimetilformamida. La solución de elastómero se transforma por precipitado en agua/metanol en la sustancia sólida que representa una masa de elastómero plástica.

Ejemplo 11

1000 partes de un polipropilenoeterdiol lineal (peso molecular 1000) se hacen reaccionar con 500 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato durante unas 2 horas a 50 - 70°C al prepólmero de NCO hasta que el contenido en NCO haya bajado a un 5,59 %.

Una suspensión de un polidimetilsiloxano organofuncional con grupos finales $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ y un peso molecular medio de aproximadamente 1392 de fórmula



Aceite incoloro, claro
x = (en promedio) 14

en DMF (1000 partes de silcondiamina en 2950 partes de DMF) se mezcla bajo fuerte agitación con 1000 partes de la fusión de NCO y la solución de elastómero formada se precipita en metanol y se seca al material sólido.

Ejemplos 11 hasta 20, Ejemplo comparativo a

Mediante mezcla de Latex y coagulación se prepara una masa de moldeo de la siguiente composición:

Polímero de injerto P 2	155 partes en peso
Polímero de injerto P 3	245 partes en peso
Polímero de resina S 1	600 partes en peso

El polvo se mezcla en el mezclador de Banbury BK se-

gún B y aquí se agregan por 100 partes en peso de polvo

Ejemplo	Compuesto de siloxano (parte en peso)
a	- (comparación)
11 - 20	0,5 del compuesto del ejemplo 1 hasta 10.

La comprobación según C conduce a los datos que figuran en la tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	a	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Resistencia al impacto en pieza entallada 23°C, kJ/m ²	5,3	15,2	15,7	15,9	16,0	15,7	16,1	15,9	16,0	15,3	16,0
Dureza a la presión de bola 30 x	88,1	88,0	88,3	88,0	88,2	88,0	88,6	88,2	88,0	88,5	88,4
Longitud del fluido en la espiral plana cm a 220°C	37,0	37,5	37,0	37,5	37,5	37,5	37,0	37,5	37,0	37,0	37,5
Compuesto de siloxano según el ejemplo (0,5 % en peso)	--	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Como se desprende de la tabla 3 conduce la adición de 0,5 partes en peso de compuestos de siloxano a considerables mejoras al impacto en pieza entallada.

Ejemplos 21 hasta 24, Ejemplo comparativo b

Mediante mezcla del Latex y coagulación se prepara una masa de moldeo de ABS de la siguiente composición:

Polímero de injerto P 1	25 partes en peso
Polímero de resina S 2	75 partes en peso

Según B se agregan en el amasador interno (partes en peso, referido a 100 partes en peso de polvo de ABS):

Ejemplo	Compuesto de siloxano	Estearato de Ca (partes en peso)
b	--	--
21	0,5 producto del ejemplo 2	0,5
22	0,5 producto del ejemplo 5	0,5
23	0,5 producto del ejemplo 7	0,5
24	0,5 producto del ejemplo 10	0,5

La comprobación según C conduce a los datos mencionados en la tabla 4.

T A B L A 4

Ejemplo	b	21	22	23	24
Resistencia al impacto en pieza entallada 23°C, kJ/m ²	7,2	18,9	19,0	19,0	18,9
Dureza a la presión de bola 30 s	93	95	94	95	94

Ejemplos 25 hasta 29

Mediante mezcla de Latex y coagulación se prepara una masa de moldeo de la siguiente composición:

5

Polímero de injerto P 1 40 partes en peso
 Polímero de resina S 1 60 partes en peso

10

Según B se agregan en el amasador interno (partes en peso, referido a 100 partes en peso de polvo de ABS):

Ejemplo	Compuesto de siloxano	Partes en peso	
25	Polidimetilsiloxano (comparativo) Viscosidad a 20°C = 100 choras	0,2	
15	26	Producto del ejemplo 1	0,5
	27	" " " 6	0,5
	28	" " " 8	0,5
	29	" " " 9	0,5

20

La comprobación según C conduce a los valores de la tabla 5.

T A B L A 5

25

Ejemplo	25	26	27	28	29
Resistencia al impacto en pieza entallada -40°C, kJ/cm ²	3,6	5,9	6,2	6,4	6,2

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

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de masas de moldeo de ABS caracterizado porque se polimerizan

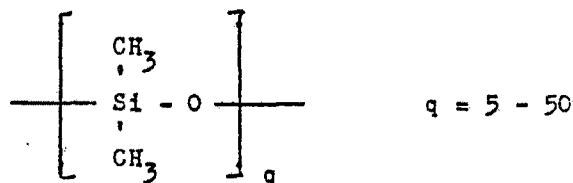
- 5 a) 5 hasta 70 % en peso de uno o varios productos de injerto con
 b) 95 hasta 30 % en peso de una o varias resinas termoplásticas incorporándose un 0,05 hasta 2,0 % en peso de un derivado de silicouretano que se obtiene por reacción de derivados de polidialquilsiloxano, de poliarildialquilsiloxanos o bien polidiarilsiloxanos con poliisocianatos.
- 10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de injerto a) se obtiene por polimerización de los monómeros de injerto estireno, estireno y acrilonitrilo, estireno y metacrilato de metilo ó estireno y acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un caucho de polibutadieno, butadieno/acrilonitrilo ó butadieno/estireno y porque la resina termoplástica es un copolímero de estireno/acrilonitrilo.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de silicouretano es un polidimetilsiloxano organofuncional con la unidad repetida de fórmula

20



donde los grupos finales son grupos OH primarios y/o secundarios, y/o grupos amino primarios y/o secundarios.

25

4. Procedimiento para la obtención de masas de moldeo de ABS, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 NOV. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado J. Suarez Diaz

