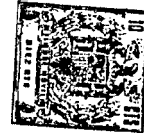


- 2 -
377252



5. La preparación de masas termoplásticas resistentes al impacto, mediante mezcla de un componente duro A-compuesto de un copolímero de estireno-acrilonitrilo- con un componente blando B -compuesto de un copolímero de injerto de una mezcla de estireno y acrilonitrilo sobre poliacrilato- ya se conoce por la patente alemana 1.260.135.

10. El poliacrilato empleado como polímero de base, se prepara aquí por copolimerización en emulsión de acrilatos de alcoholes con 4 hasta 8 átomos de carbono con el acrilato del alcohol triciclododecenílico. Se forman partículas de látex con un diámetro de $\approx 0,1 \mu$. La ulterior copolimerización de injerto se efectúa ventajosamente en emulsión, injertándose una mezcla de estireno-acrilonitrilo sobre el látex de polímero de base de los poliacrilatos.

15. Las masas moldeables así obtenidas se destacan, en comparación con las masas moldeables similares con poliacrilato como polímero de base, pero que no contienen ningún alcohol triciclododecenílico en el componente alcohólico, por una mayor rigidez y una mayor resistencia. En comparación
20. con las masas moldeables resistentes al impacto, cuyo polímero de base se compone, en el componente blando, de polidienos, éstas muestran una mejor estabilidad al envejecimiento, contra los efectos del aire y de la luz.

25. La invención tiene por objeto la obtención de masas termoplásticas moldeables, resistentes al impacto, que muestran las propiedades favorables de las masas moldeables arriba descritas, pero que adicionalmente tienen una tenacidad al impacto en frío mejorada y una mayor dureza.

30. Se ha descubierto que se obtienen masas termoplásticas moldeables, con una tenacidad al impacto en

377252



frío mejorada, a partir de:

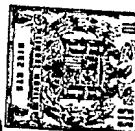
A. 50 hasta 85 partes en peso de un copolímero de estireno y acrilonitrilo en una proporción de 50: 50 hasta 90: 10, y

5. B. 15 hasta 50 % en peso de un copolímero de injerto de 10 hasta 50 % en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción de 60: 40 hasta 90: 10 sobre 50 hasta 90 % en peso de un polímero de base de 98 hasta 80 % en peso de un acrilato de un alcohol con 4 hasta 8 átomos de carbono y 2 hasta 20 % en peso de un acrilato del alcohol tridecanílico, si, en la preparación del componente B, el polímero de base se presenta en forma de un látex con un diámetro medio de partícula entre 0,15 y 0,8 μ y en una distribución de tamaño de partícula estrecha. Los valores para el tamaño de partícula se determinaron con el microscopio electrónico. Bajo "tamaño de partícula medio" se entiende el valor medio aritmético de los diámetros de las partículas. Una distribución de tamaño de partícula "estrecha" significa que un 80 % de las partículas tienen un diámetro que se encuentra dentro de una zona de un máximo de 0,25 μ y donde cada vez un 10 % de las partículas tienen un diámetro superior o bien inferior a este margen.
- 10.
- 15.
- 20.

Si se dibuja una curva de distribución integral del tamaño de partícula entonces no deberán encontrarse los valores para d_{10} y d_{90} más separados entre sí que 0,25 μ

25. En la preparación del látex del polímero de base con un diámetro de partículas medio entre 0,15 y 0,8 μ , se prepara, por ejemplo, un látex de semilla cuyo diámetro de partícula se encuentra preferentemente por debajo de 0.12 μ y que se ha preparado en la forma usual por copoli-
- 30.

377252



merización en emulsión de los acrilatos. La ulterior polimerización se efectúa mediante la adición de más monómeros y emulsificador.

5.

Aquí se ajustan las condiciones, en forma conocida (véase, por ejemplo, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 2 (1965), páginas 2.929 hasta 2.938) de manera que solamente sigan creciendo las partículas de polímero del látex de semilla, pero no se formen ningunas partículas de látex nuevas.

10.

El tamaño de partícula del látex de polímero de base se puede ajustar arbitrariamente mediante variación de la proporción cuantitativa entre el látex de semilla y los monómeros.

15.

Según la presente invención se emplean látices de polímero de base cuyo tamaño de partícula se encuentra entre 0,15 y 0,8 μ , preferentemente entre 0,2 y 0,6 μ .

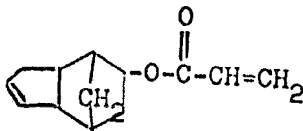
20.

Además de este método de látex de semilla son también posibles otras formas de polimerización conocidas para la obtención de dispersiones de partículas bastas, tal como, por ejemplo, adición de emulsión o aglomeración de partículas.

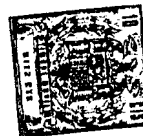
25.

El látex de polímero de base deberá estar compuesto de un copolímero de distintos acrilatos, y ésto es de un 98 hasta un 80 % en peso de acrilato de un alcohol con 4 hasta 6 átomos de carbono -preferentemente del éster butílico o etilhexílico- y un 2 hasta un 20 % en peso de acrilato del alcohol triciclododecenílico de fórmula I.

30.



377252



5. Sobre este látex de polímero de base se polimeriza una mezcla de estireno y acrilonitrilo. Aquí se emplea un 10 hasta un 50 % en peso, referido al polímero de injerto definitivo, de esta mezcla. La mezcla deberá tener una proporción cuantitativa entre estireno y acrilonitrilo entre 60: 40 y 90: 10.

10. La copolimerización de los acrilatos y la ulterior injertación de la mezcla de estireno-acrilonitrilo, se efectúa ventajosamente en emulsión acuosa. Aquí se emplean los agentes auxiliares de polimerización usuales, tales como catalizadores, reguladores y emulsionantes, y también las condiciones de polimerización, los márgenes de temperatura y similares usuales.

15. El componente B, elástico como el caucho, se mezcla con el componente duro A. El componente A se compone de un copolímero de estireno y acrilonitrilo. El copolímero de estireno y acrilonitrilo, en el que se polimerizó el estireno-acrilonitrilo en una proporción de 50: 50 hasta 90: 10, se obtiene según los métodos tradicionales. Métodos tradicionales son especialmente la polimerización en masa, en ausencia de cantidades esenciales de diluyentes, o la polimerización en emulsión. El copolímero de estireno y acrilonitrilo se puede obtener también, en forma conocida, por polimerización en suspensión metanólica. El componente B se mezcla con el componente A, preferentemente agregando el polímero de emulsión injertado y secado al polímero de estireno-acrilonitrilo y mezclando en fundido. Esto se puede realizar, por ejemplo, en una extrusora o en cualquier otro dispositivo amasador.

30. Si ambos componentes A y B se presentan como emulsiones acuosas, entonces se puede efectuar la mezcla



5. reuniendo las emulsiones y precipitando conjuntamente los sólidos allí contenidos. Finalmente es posible también mezclar el componente B, presente como emulsión, con el componente A, presente como solución, y precipitar conjuntamente, en caso de-
do después de adicionar un agente precipitador.

10. Las masas moldeables según la presente invención se caracterizan, en comparación con aquellas que han sido obtenidas empleando un latex de polímero de base de tamaño de partícula más reducido, por una tenacidad al impacto en frío mejorada, mayor dureza, contracción más reducida, así como por una ligera mejora de la fluidez.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

15. a) Preparación del látex de semilla.
98 partes de acrilato de butilo y 2 partes de acrilato triciclododecanílico se polimerizan en 154 partes de agua, bajo adición de 2 partes de dioctilsulfosuccinato de sodio (al 70 %) como emulsionante y 0,5 partes de persulfato potásico, bajo agitación, durante 3 horas a 65°C. Se obtiene una dispersión aproximadamente al 40 %. El tamaño de partícula medio del látex es de unas 0,1 μ .
20. b) Preparación del látex del polímero de base.
25. A una preparación de 2,5 partes del látex de semilla, correspondiente a a), 400 partes de agua, así como 0,5 partes de persulfato de potasio, se agrega, a 65°C, en el plazo de 1 hora, una mezcla de 49 partes de acrilato de butilo, 1 parte de acrilato triciclododecanílico y 0,38 partes del emulsionante. En el transcurso de otra hora, se agrega una
- 30.



- mezcla de 49 partes de acrilato de butilo, 1 parte de acrilato tricicloodecenílico y 0,76 partes de emulsionante . Después de agregar 1 parte de persulfato de potasio en 40 partes de agua, se gotea finalmente, en el plazo de 2 horas, una mezcla
5. de 196 partes de acrilato de butilo, 4 partes de acrilato tricicloodecenílico, así como 1,52 partes del emulsionante . La mezcla de polímero se sigue polimerizando aún ulteriormente durante 2 horas a 65°C. Se obtiene una dispersión, aproximadamente al 40 %, con un diámetro de partícula medio de unos 0,5 μ .
10. Si, en vez de un total de 300 partes de monómeros, se agregan sólo 100 partes, se obtiene un látex con un tamaño medio de partículas de 0,3 μ , aproximadamente
- c) 465 partes de estireno y 200 partes de acrilonitrilo se polimerizan, bajo agitación a 60°C, en presencia de 2.500 partes de un látex de polímero de base de la composición de arriba y el tamaño de partícula medio de 0,1 μ o bien 0,3 μ o bien 0,5 μ , 2 partes de persulfato de potasio, 1,33 partes de peróxido laurílico y 1005 partes de agua. Se
15. obtiene una dispersión aproximadamente al 40 %, de la que se precipita el producto sólido por adición de una solución al
20. 0,5 % de cloruro de calcio, se lava con agua y se seca. 1490 partes del polímero (B), secado, se mezclan, a 220°C, en una extrusora de tornillo sin fin, con 2090 partes de un copolímero (A) de 68 partes de estireno y 32 partes de acrilonitrilo.
- 25.

La tabla muestra las propiedades de los polímeros en función del tamaño de partícula del látex del polímero de base empleado. La tenacidad al impacto y la dureza a la penetración de una bola se midieron en cuerpos de ensayo que se habían preparado por moldeo por inyección. La contracción

30.

377252

- 8 -

se midió en cuerpos de ensayo que se habían obtenido por prensado.

T A B L A

Tamaño de partícula de medio del látex del políme- ro de base	Tenacidad al impacto según DIN 53,453 (cmkp/cm ²)	20°C	0°C	-20°C	-40°C	-60°C
d = 0,1/μ (ensayo comparati- vo)	ninguna rotura.	ninguna rotura.	ninguna rotura.	54	30	8
d = 0,3/μ	ninguna rotura.	ninguna rotura.	ninguna rotura.	79	21	
d = 0,5/μ	ninguna rotura.	ninguna rotura.	ninguna rotura.	85	24	

Ejemplo 2

1490 o del polímero B se mezclan con 3510 g del polímero A. Se obtienen las siguientes propiedades en el pro- ducto:

3772

- 2 - 134

377252

T A B L A

Resistencia a la flexión según DIN 53452 (Kp/cm ²)	Dureza a la penetración de una bola 10 ^u /60 ^u sg. DIN 53456 (Kp/cm ²)	Contracción (%)	Índice de fusión sg. DIN 53735 a 200°C/21,6 kp (g/10')
710	770/720	31	7,1
732	940/870	18	8,1
726	955/890	15	9,2

377252

- 8 -

se midió en cuerpos de ensayo que se habían obtenido por prensado.

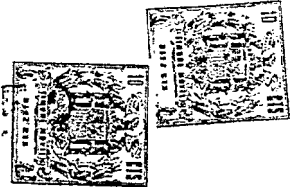
T A B L A 1

Tamaño de partícula la medio del látex del polímero de base	Tenacidad al impacto según DIN 53,453 (cmkp/cm ²)					Resistencia flexión según 53452 (Kp/cm ²)
	20°C	0°C	-20°C	-40°C	-60°C	
d = 0,1/u (ensayo comparativo)	ninguna rotura.	ninguna rotura.	54	30	8	710
d = 0,3/u	ninguna rotura.	ninguna rotura.	ninguna rotura.	79	21	732
d = 0,5/u	ninguna rotura.	ninguna rotura.	ninguna rotura.	85	24	726

Ejemplo 2

1490 g del polímero B se mezclan con 3510 g del polímero A. Se obtienen las siguientes propiedades en el producto:

3772



-8- Br

377252

1

Resistencia a la flexión según DIN 53452 (Kp/cm ²)	Dureza a la penetración de una bola 10"/60" sg. DIN 53456 (Kp/cm ²)	Contracción (%)	Indice de fusión sg. DIN 53735 a 200°C/21,6 kp (g/10')
710	770/720	31	7,1
732	940/870	18	8,1
726	955/890	15	9,2



9- Bui

377252

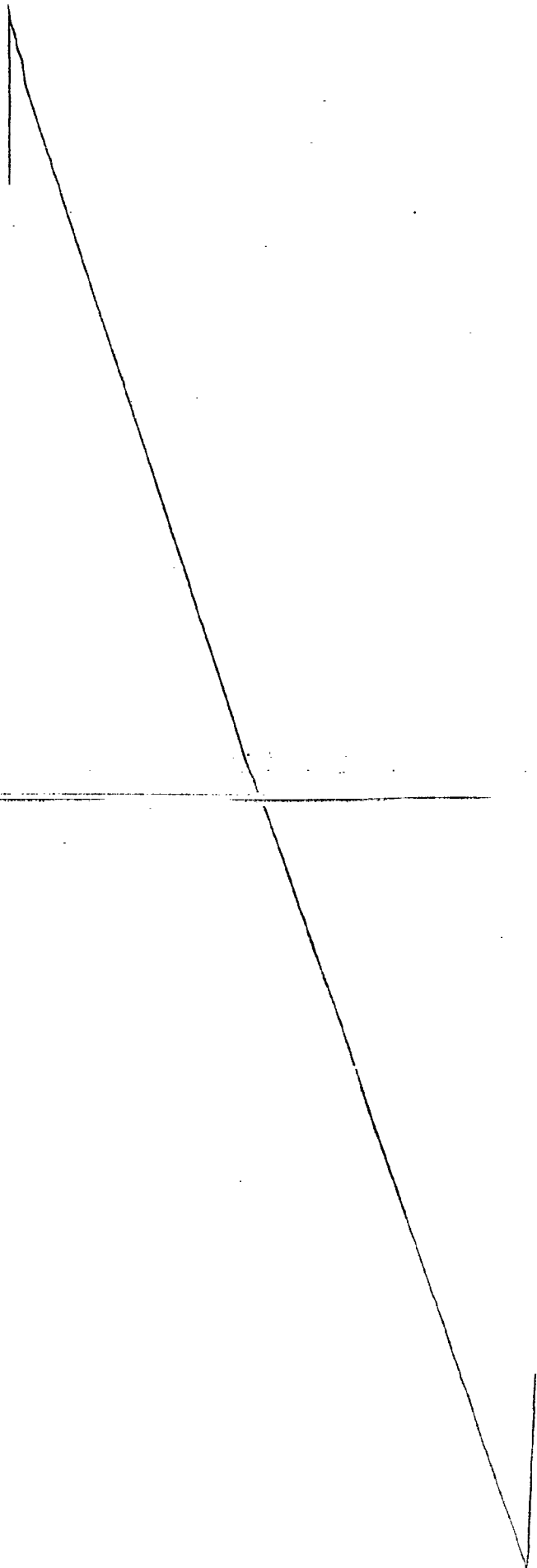
T A B L A

2

377252

Tamaño de partícula medio del látex del polímero de ba- se.	Tenacidad al impacto según DIN 53.453 (cmkp/cm ²)		
	20°C	0°C	-20°C
d = 0,1/u	ninguna rotura.	80	50
d = 0,3/u	"	ninguna rotura.	66
d = 0,5/u	"	"	74
			20
			35
			42
			15

Resistencia a la flexión según DIN 53452 (Kp/cm ²)	Dureza a la penetra- ción de una bola 10"/10" sg. DIN 53456 (kp/cm ²)	Contracción (%)	Indice de fusión sg. DIN 53735 a 200°C/ 21,6 kp (g/10')
820	1070/1000	24	9,6
830	1120/1050	19	10,2
831	1200/1090	17	11,1



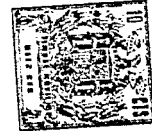
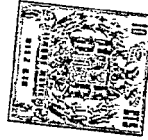
377252

TADLA

2

Tamaño de partícula medio del látex del polímero de ba- se.	Tenacidad al impacto según DIN 53.453 (cmkp/cm ²)					Resiste flexión 53452 (Kp/c
	20°C	0°C	-20°C	-40°C	-60°C	
d = 0,1/u	ninguna rotura.	80	50	20	6	820
d = 0,3/u	"	ninguna rotura.	66	35	12	830
d = 0,5/u	"	"	74	42	15	831

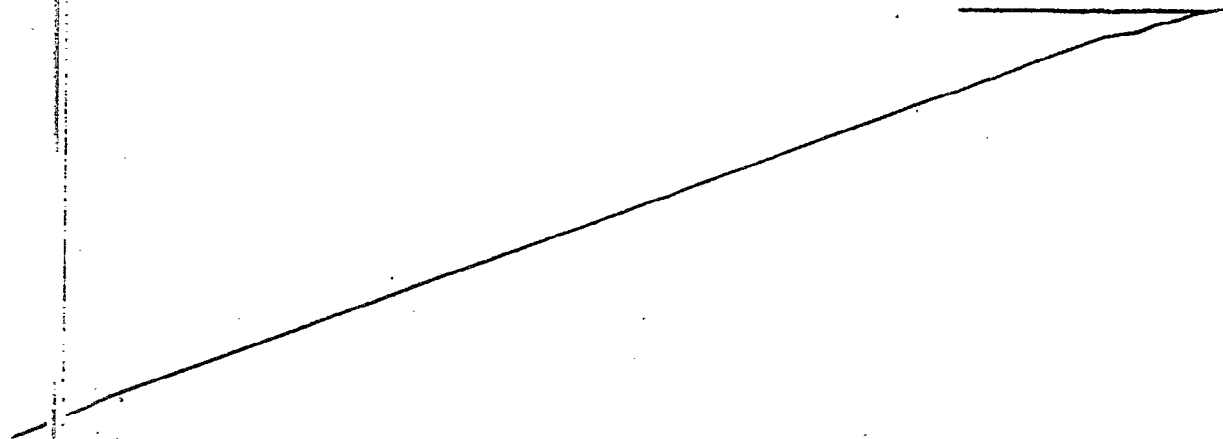
9. Brú

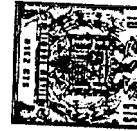


377252

A
500

	Resistencia a la flexión según DIN 53452 (Kp/cm ²)	Dureza a la penetración de una bola 10"/10" sg. DIN 53456 (Kp/cm ²)	Contracción (%)	Índice de fusión sg. DIN 53735 a 200°C/ 21,6 kp (g/10')
6	820	1070/1000	24	9,6
12	830	1120/1050	19	10,2
15	831	1200/1090	17	11,1





- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 19 11 882.2 de 8 de marzo de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS TERMOPLASTICAS MOLDEABLES RESISTENTES AL IMPACTO, caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la preparación de masas termoplásticas, moldeables, resistentes al impacto, caracterizado porque comprende copolimerizar por injerto 10-50% en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo, en una proporción de 60:40 a 90:10, con un 50-90% en peso de un polímero de base compuesto de un 98-80% en peso de un acrilato de un alcohol con 4 a 8 átomos de carbono y un 2 a 20% en peso de un acrilato de alcohol triciclodecenilico; y mezclar 15 a 50 partes en peso de este copolímero de
15. inerte B con 85 a 50 partes en peso de un copolímero A a base de estireno y acrilonitrilo en una proporción de 50:50 a 90:10 empleándose el citado polímero de base en forma de un latex y con un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,15 y 0,8 micras.
20. 2.- Procedimiento para la preparación de masas termoplásticas, moldeables, resistentes al impacto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria .
- 25.

377252



- 11 -

31 JUL 1972

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

Madrid, 31 JUL. 1972

BADISCHE ANILIN- & SODAIFABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
por el Sr. Elmerdo L. Gasta Fernández