

P. 45.220

Case 4124-J

381255

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. - C
CLAS. <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>D</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CITIES SERVICE COMPANY

entidad / de nacionalidad: norteamericana

con domicilio en 60 Wall Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA RESINA
SINTETICA REFORZADA DE CAUCHO"

21-7-70

- 1 -

BAD ORIGINAL

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Campo de la Invención

Esta invención se refiere a la polimerización de una mezcla de monómeros vinil-aromático y cianuro de vinilo en presencia de un látex polímero de butadieno para producir un producto resinoso en el que una porción de los monómeros está injertada en el polímero de caucho. Más específicamente, se refiere a un procedimiento para la producción de una resina sintética de alta resistencia al impacto y alto brillo por polimerización de una mezcla de monómeros de estireno y acrilonitrilo en presencia de un látex de un copolímero butadieno-estireno de bajo contenido en gel empleando un iniciador de peróxido inorgánico y un regulador de polimerización de mercaptano.

Descripción de la Técnica Anterior

Es bien conocida la polimerización de un monómero vinil-aromático, tal como estireno, y mezclas de tal material con un monómero de cianuro de vinilo, tal como acrilonitrilo, en presencia de una emulsión acuosa de caucho etilénicamente insaturado, tal como un látex polímero de butadieno.

Tales reacciones de polimerización, que a menudo se inician por una fuente de radicales libres y emplean suficiente agua y agente tensioactivo para emulsificar los monómeros, dan por resultado el que los monómeros se injertan al menos parcialmente en el caucho para producir resinas sintéticas que poseen propiedades físicas y químicas excelentes. Una gran variedad de tales resinas sintéticas, así como procedimientos de síntesis, látices de caucho, mezclas de monómeros y proporciones de reactivos adecuados

se describen en la técnica anterior: p.ej., Patentes de EE.UU. 2.994.963; 3.010.936; 3.073.798; 3.074.906; 3.130.177; 3.134.746; 3.233.275, y 3.336.417. Típicamente, estas resinas reforzadas de caucho de la técnica anterior exhiben resistencias al impacto y características de superficie que están comprendidas entre la alta resistencia al impacto y el escaso brillo superficial del componente de caucho y la baja resistencia al impacto y alto brillo superficial de un copolímero vinil-aromático-cianuro de vinilo. Hasta ahora ha sido difícil obtener una resina ABS de alta resistencia al impacto que posee un gran brillo superficial, particularmente cuando el componente de caucho era un caucho estireno-butadieno con un bajo nivel de reticulación. En los procedimientos de la técnica anterior, por ejemplo, un aumento en el contenido de caucho mejora la resistencia al impacto pero reduce notablemente el brillo. Inversamente, una disminución en el contenido de caucho mejora el brillo a expensas de la resistencia al impacto. Así pues, los factores que favorecen un alto brillo superficial conducen a menudo a una baja resistencia al impacto, mientras que los factores que contribuyen a una alta resistencia al impacto son con frecuencia responsables de un escaso brillo superficial.

RESUMEN

Es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para preparar una resina sintética reforzada de caucho que posee una gran resistencia al impacto y un gran brillo superficial. Un objeto específico de esta invención es proporcionar un procedimiento para la polimerización catalítica de una mezcla de estireno y acril-

6
nitrilo en presencia de un látex de caucho polímero de butadieno otilénicamente insaturado con tamaño de partícula medio, para producir un producto resinoso que tiene una gran resistencia al impacto y un alto brillo superficial. Otros objetos de esta invención serán evidentes a lo largo de la exposición de la invención.

5
Se ha encontrado ahora que estos objetos pueden conseguirse cuando se opera de acuerdo con esta invención. En términos amplios, esta invención consiste en el descubrimiento de una combinación crítica de materiales y condiciones en la polimerización de una mezcla de monómeros vinil-aromático y cianuro de vinilo que contiene desde aproximadamente 18 moles por ciento hasta aproximadamente 97 moles por ciento de monómero de cianuro de vinilo en una zona de reacción que contiene una emulsión acuosa de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,25 partes en peso por cada parte de dicha mezcla de monómeros de un caucho otilénicamente insaturado, un iniciador de radicales libres y un regulador de polimerización de mercaptano, comprendiendo las mejoras:

- 15
20
25
30
- a) emplear como dicho iniciador de radicales libres un peróxido inorgánico;
 - b) emplear como dicho caucho un polímero de butadieno que contiene hasta aproximadamente 50% en peso de estireno combinado y que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,6 micras, un contenido de gel menor de aproximadamente 85% y un índice de hinchamiento en benceno mayor de aproximadamente 15;

c) emplear dicho regulador de polimerización de mercaptano en una cantidad menor de aproximadamente 0,03% equivalentes de mercaptano por kilogramo de dicho caucho y monómeros;

5

d) hacer reaccionar una porción inicial comprendida entre aproximadamente 20% y aproximadamente 80% de dichos monómeros a una temperatura de polimerización comprendida entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 90°C en

10

presencia de una porción inicial de dicho regulador de al menos aproximadamente 0,0035 equivalentes de mercaptano por kilogramo de dicho caucho y monómeros en dicha zona de reacción, e introducir luego una porción suplementaria de dicho regulador en dicha zona de reacción suficiente para aumentar la cantidad total de dicho regulador introducida en dicha zona de reacción al menos en un 25% y mantener una temperatura de polimerización comprendida entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 90°C hasta que al menos haya reaccionado aproximadamente el 90% de dichos monómeros.

15

20

25

30

Las resinas producidas cuando se opera de acuerdo con esta invención exhiben una resistencia al impacto y un brillo superficial inesperadamente altos. Se ha encontrado que la invención hace posible variar el brillo superficial modificando simplemente la temperatura de polimerización en tanto que, contrariamente a los procedimientos de la técnica anterior la resistencia al impacto resulta sólo ligeramente afectada. Se ha descubierto tam-

21-7-70

bién inesperadamente que, operando conforme al procedimiento de la invención, un aumento en el contenido de caucho de la resina da lugar a un aumento en la resistencia al Impacto Izod de aproximadamente 0,08 kg. m/cm. de muestra por cada 1% de aumento del contenido de caucho mientras que prácticamente no tiene efecto alguno sobre el brillo. Los procedimientos de la técnica anterior, por el contrario, ocasionan una disminución en el brillo cuando se aumenta el contenido de caucho de la resina.

5

10

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

El dibujo es una gráfica de brillo Gardner en función de la temperatura de polimerización, para una resina ABS.

15

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El procedimiento mejorado de esta invención se lleva a cabo convenientemente mezclando el látex de caucho, la mezcla de monómeros, el catalizador de peróxido inorgánico, y una parte del regulador de polimerización de mercaptano, y calentando la mezcla de reacción agitada entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 90°C para hacer que reaccionen los monómeros. Una vez que ha reaccionado desde aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de dichos monómeros, se añade regulador de mercaptano adicional a la mezcla de reacción y se mantiene la temperatura de polimerización hasta que ha reaccionado al menos aproximadamente 90% en peso de los monómeros totales. En una realización preferida de la invención, el procedimiento se lleva a cabo mezclando el látex de caucho, aproximadamente 20% a aproximadamente 80% y preferiblemente aproximadamente 40% a aproximadamente 60% de los monómeros, el catalizador de peróxido

20

25

30

inorgánico, y parte del regulador de polimerización de captano y calentando la mezcla de reacción agitada a la temperatura antes mencionada para hacer que reaccionen los monómeros inicialmente añadidos. Después de un período de aproximadamente 10 a aproximadamente 110 minutos, y preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos, durante cuyo tiempo ha reaccionado al menos aproximadamente la mitad de los monómeros inicialmente añadidos, se añaden a la mezcla de reacción mercaptano adicional y el resto de los monómeros, y se mantiene la temperatura de polimerización hasta que ha reaccionado al menos aproximadamente 90% en peso y preferiblemente 95% en peso de los monómeros totales. Los monómeros añadidos subsiguientemente se pueden añadir por incrementos a de manera continua a una velocidad uniforme a lo largo de un período de tiempo comprendido entre aproximadamente media hora y aproximadamente 3 horas, y preferiblemente de 2 horas a aproximadamente 3 horas. El tiempo total de reacción es usualmente de aproximadamente 4 a 6 horas, y es común un tiempo de reacción de aproximadamente 5 horas. Si bien puede emplearse cualquier orden de mezclado de la carga inicial de materiales, los resultados más satisfactorios se obtienen generalmente cuando el catalizador se añade al final y su adición se demora hasta que la mezcla de reacción agitada se ha calentado a la temperatura de reacción seleccionada. El mercaptano adicional puede añadirse a la mezcla de reacción antes que, o al mismo tiempo que el resto de los monómeros. La coagulación, la separación y el secado de la

resina producida pueden efectuarse después por medios convencionales, p.ej., vertiendo la mezcla de reacción en una solución acuosa de electrolito para coagular la resina producida, calentando la mezcla para aglomerar el coágulo, recuperando la resina sólida por filtración, y calentándola después a sequedad.

El caucho polimero de butadieno que puede emplearse en la práctica de esta invención es un homopolimero de butadieno o un copolimero butadieno-estireno que contiene menos de 50% en peso de estireno combinado, preferiblemente menos de 33% en peso de estireno combinado, e idealmente desde aproximadamente 23% a aproximadamente 30% en peso de estireno combinado. El polimero de butadieno habrá de tener un contenido de gel menor de aproximadamente 85% y preferiblemente menor de aproximadamente 70% y un índice de hinchamiento en benceno mayor de aproximadamente 15 y preferiblemente mayor de aproximadamente 40. Un polimero de butadieno que tiene un contenido de gel superior a aproximadamente 85% produce una resina que tiene un alto brillo pero una baja resistencia al Impacto Izod. Es crítico para esta invención emplear un látex de un tal caucho que tenga una distribución de tamaño de partícula emulsificada dentro de un campo estrecho como la que se encuentra comúnmente en los látices que se han aglomerado a baja temperatura por técnicas conocidas para producir un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6 micras. El campo preferido de tamaño de partícula de látex es aproximadamente de 0,24 a 0,56 micras.

Los látices de tales cauchos se utilizan tanto-

5 josamente en una cantidad tal que proporcione desde aproxima-
damente 0,1 a aproximadamente 1,25, y preferiblemente
desde aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,55, partes
en peso de caucho por cada parte de los monómeros vinil-
aromático y cianuro de vinilo mezclados.

10 La mezcla del monómero vinil-aromático, tal como
estireno, estireno halogenado, α -metilestireno, y el mo-
nómero de cianuro de vinilo, tal como acrilonitrilo o meta-
crilonitrilo, puede contener desde tan poco como 18 moles
por ciento hasta tanto como 57 moles por ciento del compo-
nente de cianuro de vinilo. Generalmente es preferible, no
obstante, mantener el nivel de cianuro de vinilo entre a-
proximadamente 40 moles por ciento y aproximadamente 46
moles por ciento de la mezcla de monómeros.

15 El uso de un iniciador de peróxido inorgánico
es esencial para la operación satisfactoria del procedi-
miento de esta invención, obteniéndose resultados excelen-
tes mediante el uso de los persulfatos de metales alcalinos
o el persulfato amónico. Generalmente, es necesario em-
20 plear estos iniciadores preferidos en una cantidad sufi-
ciente para proporcionar al menos aproximadamente 0,004,
y preferiblemente al menos aproximadamente 0,007, equiva-
lentes de peróxido por kilogramo de caucho y monómeros
mezclados. No existe un límite superior netamente críti-
co; sin embargo, muchas veces existe ventaja alguna en so-
25 brepasar 0,075 equivalentes de peróxido por kilogramo de
caucho y monómeros mezclados, y se obtienen usualmente
resultados excelentes cuando se opera dentro del campo
que va desde aproximadamente 0,020 hasta aproximadamente
30 0,059 equivalentes de peróxido por kilogramo de caucho y

monómeros mencionados.

Si bien puede emplearse cualquier mercaptano como regulador de la longitud de cadena en el procedimiento de esta invención, se prefiere grandemente el uso de un alcoholmercaptano y particularmente de un alcoholmercaptano terciario superior. Ejemplos de tales materiales preferidos incluyen los mercaptanos terciarios C_{12} , C_{14} y C_{16} y mezclas de los mismos. La concentración de tales mercaptanos en la mezcla de reacción es una característica crítica de esta invención. Es esencial que la mezcla de reacción contenga en el agregado en cualquier momento menos de aproximadamente 0,034 equivalentes de mercaptano por kilogramo de caucho, monómeros y resina, ya que se ha encontrado que la resistencia al impacto del producto disminuye bruscamente cuando se sobrepasa este nivel. La concentración del mercaptano en la mezcla de reacción durante la polimerización inicial de los monómeros es de aproximadamente 0,0035 a aproximadamente 0,032, y preferiblemente de aproximadamente 0,009 a aproximadamente 0,027 equivalentes por kilogramo de caucho, monómeros y resina. Cuando ha reaccionado la proporción inicial de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de los monómeros, la cantidad de mercaptano en la mezcla de reacción se aumenta al menos en un 25% aproximadamente y preferiblemente al menos en un 65% aproximadamente a un 150% aproximadamente, pero es crítico que la concentración de mercaptano en dicha mezcla de reacción sea menor de aproximadamente 0,034, preferiblemente aproximadamente 0,004 a aproximadamente 0,030, equivalentes por kilogramo de caucho, monómeros y resina. En el caso de que solamente se añada inicialmente a la mezcla

de reacción una porción de los monómeros, el mercaptano adicional puede añadirse a la mezcla de reacción separadamente del resto de los monómeros, pero es conveniente añadirlos juntos.

5 El contenido de agua de la mezcla de reacción de esta invención no es crítico, obteniéndose resultados satisfactorios en sistemas que contienen desde tan poco como aproximadamente 50% en peso de agua hasta tanto como 90% en peso o más. Generalmente, sin embargo, se prefiere emplear un sistema que contenga desde aproximadamente 60
10 a aproximadamente 70% en peso de agua.

Con objeto de obtener productos de resina que tengan las características físicas deseables arriba descritas, es esencial que la temperatura de reacción se mantenga dentro del campo que va desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 90°C hasta que al menos haya reaccionado aproximadamente el 90% en peso, y preferiblemente al menos aproximadamente el 95% en peso, de la mezcla de monómeros. El mantenimiento de una temperatura de reacción comprendida entre aproximadamente 65°C y 80°C hasta que la conversión de los monómeros es prácticamente completa representa una realización especialmente preferida de esta invención. Es altamente deseable mantener la temperatura de reacción lo más aproximadamente constante que sea posible,
15 obteniéndose resultados excelentes cuando esta fluctuación se limita a un intervalo de aproximadamente 5°C o menos.

20 El procedimiento de polimerización de esta invención, al igual que los de la técnica anterior, se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un agente tensoactivo. Si bien se puede emplear cualquier agente tensoactivo catiónico
25

nico o no-iónico, generalmente es preferible utilizar los
agentes tensioactivos aniónicos fácilmente asequibles, ta-
les como las sales de metales alcalinos de ácidos alcohil-
benceno-sulfónicos superiores o jabones de resina o ácidos
5 grasos superiores. Ejemplos de estos agentes tensioactivos
preferidos incluyen materiales comunes tales como octoara-
to sódico, oleato potásico, y el jabón mixto obtenido por
saponificación de aceite de resina con sosa o potasa cáus-
tica. Usualmente es ventajoso utilizar desde aproximadamen-
10 te 0,5% en peso a aproximadamente 3,0% en peso basado en
el total de caucho y monómeros, pero puede utilizarse una
cantidad mayor o menor. Es preferible utilizar desde apro-
ximadamente 1,3% en peso hasta aproximadamente 2,5% en pe-
so basado en el total de caucho y monómeros. Pueden utili-
15 zarse a menudo cantidades mayores, hasta de 5% en peso o
más; sin embargo, generalmente no es deseable, dado que
tales altos niveles de agente tensioactivo pueden reblande-
cer la resina producida.

Las numerosas ventajas inherentes a operaciones
20 conducidas de acuerdo con esta invención serán evidentes a
partir de un examen de los siguientes ejemplos.

Ejemplo I

Se llevó a cabo una serie de experimentos para
investigar los efectos sobre el Impacto Izod y el Brillo
25 Gardner de diversas variables de la reacción. Específica-
mente, se determinaron los efectos de la temperatura de
reacción y la concentración del regulador de polimeriza-
ción de mercaptano sobre el impacto y el brillo. El mercap-
tano era una mezcla de mercaptanos terciarios (MT) consti-
tuida por 60%, 20% y 20% de mercaptanos terciarios C₁₂, C₁₄

y C₁₆, respectivamente. Asimismo, se determinó el efecto sobre el impacto del porcentaje de copolímero-base de estireno-butadieno en la resina ABS.

5 Los efectos de la temperatura de polimerización sobre la resistencia al impacto y el brillo superficial se determinaron llevando a cabo una serie de reacciones a diferentes temperaturas. Se introdujo en un reactor una emulsión de caucho estireno-butadieno que contenía 21,5 g de sólidos de caucho. La composición del polímero emulsio-

10 nado era 25% en peso de estireno y 75% en peso de butadieno. El tamaño medio de partícula era 0,25 micras. El copolímero tenía un índice de hinchamiento de 54 y contenía 70% de gel. Se preparó una solución que comprendía 58,9 g de estireno, 19,6 g de acrilonitrilo, y 0,5 g de la mezcla de mercaptanos terciarios (MTT). Se añadieron a la emulsión la mitad de esta solución y 0,3 g de persulfato potásico. Se cerró el reactor y se agitó durante 1 hora a

15 60°C. Se continuó la agitación a 60°C mientras que se añadió el resto de la solución de estireno, acrilonitrilo, y MTT a una velocidad constante a lo largo de un período de 2 horas. Una vez que se había añadido la totalidad del monómero, se continuó la agitación a 60°C durante 2 horas adicionales. Se añadió luego un antioxidante y se coaguló la emulsión por adición de una solución de cloruro cálcico. Se secó el producto y se moldeó por inyección. Se de-

20 terminaron el Brillo Gardner y el Impacto Izod.

Se repitió el procedimiento precedente a 53°C, 66°C, 70°C, 73°C, y 82°C. En todas y cada una de las ocho operaciones, la conversión del monómero fue del 95% al

25 100%. En el dibujo se representa una gráfica de Brillo

30
21-7-70

Gardner en función de la temperatura de reacción. El dibujo muestra como aumenta el brillo superficial con la temperatura de reacción hasta un máximo a una temperatura comprendida en el campo que va desde aproximadamente 75°C a 81°C. El efecto de la temperatura sobre la resistencia al Impacto Izod fué tal que ocasionó una reducción en dicha resistencia al impacto con el aumento de la temperatura. Sin embargo, se encontró que operando de acuerdo con el procedimiento de la invención el Impacto Izod es menos sensible a la variación de la temperatura de lo que sucede con los procedimientos de la técnica anterior, de tal modo que la disminución en el Impacto Izod con la temperatura creciente fué menor cuando se operó de acuerdo con la invención.

Se llevó a cabo una serie de reacciones a diversos niveles de regulador de polimerización de MMT para determinar los efectos sobre Brillo Gardner e Impacto Izod. Las reacciones se llevaron a cabo exactamente como en la serie anterior excepto que todas ellas se efectuaron a 70°C. Los niveles de MMT que se investigaron fueron 0,0091, 0,0157, 0,0183, 0,0228, 0,0274, 0,0320, y 0,0366 equivalentes de mercaptano por kilogramo del total de monómeros más caucho de copolímero estireno-butadieno. Se encontró que el brillo superficial aumentaba con el aumento de la concentración de MMT hasta una concentración de aproximadamente 0,034 equivalentes de mercaptano por kilogramo de monómeros totales más caucho. El Impacto Izod disminuye con el aumento de la concentración de MMT y alcanza un nivel inaceptable aproximadamente a 0,034 equivalentes de MMT por kilogramo de monómeros totales más

caucho. Por consiguiente, es evidente que ajustando la temperatura de reacción dentro del nivel de mercaptanos de esta invención, puede hacerse variar el Brillo Gardner dentro de amplios límites. Además, es evidente que operando en las condiciones de la presente invención y con la elección correcta de temperatura de reacción y concentración de mercaptano, entre otras variables, es posible obtener una resina ABS que tenga un alto brillo superficial y una alta resistencia al impacto.

Se llevó a cabo otra serie de experimentos de acuerdo con el procedimiento anterior, excepto que se utilizaron diversos niveles de caucho copolímero de estireno-butadieno. Todas las reacciones se llevaron a cabo a 70°C y la concentración global de MAF fue de 0,0228 equivalentes de mercaptano por kilogramo de monómeros totales más caucho copolímero de estireno-butadieno. Los niveles de caucho copolímero de estireno-butadieno investigados fueron 18%, 19%, 20%, 21%, 22%, 23% y 24% en peso referido a la resina ABS final. Los datos muestran su aumento acusado de la resistencia al impacto con niveles crecientes de caucho copolímero de estireno-butadieno. Se encontró que en el campo de concentración investigado el nivel de caucho tenía poco o ningún efecto sobre el brillo. Así pues, operando de acuerdo con el procedimiento de la invención, es posible controlar el brillo de la resina ABS por selección de la temperatura de polimerización adecuada mientras que variaciones en dicha temperatura de polimerización tienen un efecto mínimo sobre el Impacto Izod. Por otra parte, contrariamente a la doctrina de la técnica anterior, se ha encontrado inesperadamente que el Impacto Izod puede con-

controlarse para cualquier nivel de brillo ajustando el nivel de caucho. De acuerdo con ello, por la práctica de la invención, pueden prepararse resinas ABS con gran resistencia al impacto que poseen un alto brillo superficial.

5

Ejemplo II

Un látex copolímero de estireno-butadieno que contiene 30% de estireno combinado y que tiene un tamaño medio de partícula de 0,25 micras y un índice de hinchamiento de 54, y que contiene 70% de gel, se ajusta, por adición de agua, para contener 65 partes de agua y 7 partes de copolímero. La mezcla se introduce en un autoclave de acero inoxidable. Se añaden al látex 0,05 partes de permulfato potásico, 10,5 partes de estireno, 3,5 partes de acrilonitrilo, y 0,09 partes de mezcla de mercaptanos terciarios, esto es, una concentración de 0,0196 equivalentes de mercaptano por kilogramo de monómeros más caucho. La mezcla de reacción agitada se calienta a 70°C y se mantiene a dicha temperatura durante las 5 horas de reacción. Al final de la primera hora se añaden 10,5 partes de estireno, 3,5 partes de acrilonitrilo, y 0,09 partes de MMT adicionales, a velocidad constante y a lo largo de un período de 2 horas. La concentración final de MMT en la mezcla de reacción después de la adición subsiguiente de monómeros y mercaptanos adicionales, es de 0,0235 equivalentes de mercaptano por kilogramo de dichos monómeros, caucho, y resina. Una vez terminada la adición, se continúa la agitación a 70°C durante 2 horas más. Se añaden luego 1,2 partes de antioxidante fenólico y se coagula el látex por adición de una solución de cloruro cálcico. El polímero coagulado se separa de la fase acuosa y se seca. La re-

10

15

20

25

30

una resina ABS seca que contiene 20% en peso de caucho se lleva a una máquina de moldeo por inyección de tornillo en las siguientes condiciones, y se moldea en una superficie plana utilizando un molde cromado:

5	Temperatura del cilindro:	226,7°C
	Temperatura del molde:	32,2°C
	Presión de inyección:	119,7 - 123,2 kg/cm ²
	Rev. por minuto del tornillo:	104
	Tiempo de ciclo:	30 segundos

10 El grado de brillo y el Impacto Izod del objeto moldeado se determinan por los procedimientos normalizados respectivos.

Impacto Izod : 0,267 kg. m./cm. de muesca
Brillo Gardner : 74

15 Los datos anteriores muestran cómo, operando en las condiciones de la presente invención, se puede preparar una resina ABS que tiene una gran resistencia al impacto y un brillo satisfactorio.

Ejemplo III

20 Cuando se repite el Ejemplo II a 75°C, la resina ABS producida tiene un Brillo Gardner de 80 y un Impacto Izod de 0,218 kg. m./cm de muesca. Este ejemplo ilustra como un aumento en la temperatura de polimerización hace aumentar el brillo mientras que sólo se reduce ligeramente la resistencia al impacto.

25

Ejemplo IV

30

Quando se repite el Ejemplo III utilizando niveles de caucho copolímero de estireno-butadieno suficientes para formar resinas ABS que contienen 21%, 22%, y 23% en peso de caucho, el Brillo Gardner y el Impacto Izod de

21-7-70

las resinas son como sigue:

	<u>Brillo Gardner</u>	<u>Impacto Izod</u>
21% de caucho	79	0,299 kg m/cm. muestra
22% de caucho	76	0,375 "
23% de caucho	74	0,446

Los datos muestran que, al aumentar el contenido de caucho de la resina, el Impacto Izod se eleva notablemente, mientras que el brillo se reduce sólo ligeramente.

10

Ejemplo V

Quando se repite el Ejemplo II a 55°C, la resina ABS producida tiene un Brillo Gardner de 68 y un Impacto Izod de 0,345 kg.m./cm. de muestra. La comparación de los datos con los del Ejemplo II muestra como controlan el brillo los cambios en la temperatura de polimerización, esto es, la temperatura reducida ocasiona una disminución del brillo.

15

Ejemplo VI

Quando se repite el Ejemplo V utilizando una cantidad suficiente de caucho copolimero de estireno-butadieno para producir una resina ABS que contiene 19% en peso de caucho, la resina tiene un Brillo Gardner de 70 y un Impacto Izod de 0,261 kg.m./cm. de muestra. Los datos ilustran de que manera una reducción en el contenido de caucho de una resina ABS da lugar a una disminución en el valor Izod mientras que tiene muy poco efecto sobre el brillo.

25

Ejemplo VII

Se repite el Ejemplo II, excepto que la totalidad del estireno, acrilonitrilo, y MMA se añaden al látex al comienzo de la reacción. La resina ABS producida tiene

30

las siguientes propiedades:

Impacto Izod : 0,109 kg.m./cm. de muestra

Brillo Gardner: 38

5 El ejemplo ilustra como, cuando se añade la totalidad del mercaptano al látex de butadieno-estireno al comienzo de la reacción, la resina ABS producida tiene una baja resistencia al impacto y un brillo reducido.

Ejemplo VIII

10 Se repite el Ejemplo II, excepto que el látex de caucho copolimero de estireno-butadieno tiene un tamaño de partícula de 0,25 micras, un índice de hinchamiento de 15, y contiene 89% de gel. La resina ABS resultante tiene las siguientes propiedades:

Impacto Izod : 0,092 kg.m./cm. de muestra

15 Brillo Gardner: 86

De lo anterior se deduce que un contenido de gel mayor de 85% aproximadamente en el caucho copolimero de estireno-butadieno da por resultado una resina ABS que tiene una resistencia al impacto acusadamente reducida.

Ejemplo IX

20 Cuando se repite el Ejemplo II, excepto que el látex de caucho copolimero de estireno-butadieno tiene un tamaño de partícula de 0,2 micras, un índice de hinchamiento de 5, un contenido de gel de 99%, y contiene divinil benceno, las propiedades de la resina ABS producida son como sigue:

Impacto Izod : 0,044 kg.m./cm. de muestra

25 Brillo Gardner : 76

Los resultados anteriores muestran como se reduce la resistencia al impacto cuando las propiedades del

5 látex de caucho copolímero de estireno-butadieno están fuera de los límites críticos. En este caso el índice de hinchamiento está por debajo de 15 aproximadamente, y el contenido de gel está por encima del límite superior de 85% aproximadamente.

Ejemplo X

Cuando se repite el Ejemplo IX a 75°C, las propiedades de la resina ABS producida son como sigue:

10 Impacto Izod : 0,022 kg.m./cm. de muestra
Brillo Gardner : 77

15 Este ejemplo ilustra que, cuando las propiedades del látex de caucho copolímero de estireno-butadieno están fuera de los límites críticos de la presente invención, contrariamente al descubrimiento del autor de esta invención, un aumento en la temperatura de polimerización da por resultado un acusado descenso en el Impacto Izod mientras que no tiene efecto apreciable sobre el brillo.

Ejemplo XI

20 Se repite el Ejemplo II excepto que el látex de caucho copolímero de estireno-butadieno tiene un tamaño de partícula de 0,06 micras y contiene 0% de gel. La resina ABS producida tiene las siguientes propiedades:

Impacto Izod : 0,022 kg.m./cm. de muestra
25 Brillo Gardner : 85

30 Este ejemplo ilustra como un tamaño de partícula del látex de caucho copolímero de estireno-butadieno más pequeño que el tamaño aceptable mínimo de aproximadamente 0,2 micras da por resultado una resistencia al impacto notablemente disminuida en la resina ABS producida.

Ejemplo XII

Se repite el Ejemplo II excepto que el látex de caucho copolímero de estireno-butadieno tiene un tamaño de partícula de 0,22 micras y contiene 10% de gel. La resina ABS producida tiene las siguientes propiedades:

5

Impacto Izod : 0,275 kg.m./cm. de muesca

Brillo Gardner : 72

El ejemplo muestra las ventajas de 10% de gel en el caucho copolímero de estireno-butadieno, es decir, alto brillo y alta resistencia al impacto.

10

Es evidente que se pueden hacer muchas modificaciones en el procedimiento arriba indicado sin desviarse del espíritu y alcance de la presente invención.

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de Junio de 1969, bajo el Nº 837.401, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20

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

25

1.- Mejoras en un procedimiento para producir una resina sintética reforzada de caucho por polimerización de una mezcla de monómeros vinil-aromáticos y de cianuro de

21-7-70

vinilo que contiene desde aproximadamente 18 moles por
cientos hasta aproximadamente 57 moles por ciento del monó-
mero de cianuro de vinilo en una zona de reacción que con-
tiene una emulsión acuosa de aproximadamente 0,1 hasta a-
5 aproximadamente 1,25 partes en peso por cada parte de dicha
mezcla de monómeros de un caucho estilénicamente insaturado,
un iniciador de radicales libres, y un regulador de poli-
merización de mercaptano, caracterizadas por: (a) emplear
en calidad de dicho iniciador de radicales libres un peró-
10 xido inorgánico; (b) emplear en calidad de dicho caucho
un polímero de butadieno que contiene hasta 50% en peso,
aproximadamente, de estireno combinado y que tiene un ta-
maño medio de partícula de aproximadamente 0,2 hasta apro-
ximadamente 0,6 micras, un contenido de gel de menos de a-
15 proximadamente 85%, y un índice de hinchamiento en benceno
mayor de aproximadamente 15; (c) emplear dicho regulador
de polimerización de mercaptano en una cantidad menor que
aproximadamente 0,034 equivalentes de mercaptano por kilo-
20 gramo de dichos caucho y monómeros; (d) hacer reaccionar
una porción inicial de aproximadamente 20% a 80% de dichos
monómeros a una temperatura de polimerización de aproxima-
damente 60°C a 90°C en presencia de una porción inicial de
dicho regulador de al menos aproximadamente 0,0035 equiva-
25 lentes de mercaptano por kilogramo de dichos caucho y monó-
meros en dicha zona de reacción, y luego introducir una
porción suplementaria de dicho regulador en dicha zona de
reacción, suficiente para aumentar la cantidad total de di-
cho regulador introducido en dicha zona de reacción en al
30 menos 25% y mantener una temperatura de polimerización de
aproximadamente 60°C a 90°C hasta que haya reaccionado al

menos aproximadamente 90% de dichos monómeros.

22.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que el peróxido inorgánico es una sal de persulfato elegida del grupo que consiste en persulfatos de metales alcalinos y persulfato amónico.

32.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que el monómero aromático de vinilo se elige del grupo que consiste en estireno, estireno halogenado y alfa-metilestireno y el monómero de cianuro de vinilo se elige del grupo consistente en acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

42.- Mejoras según la reivindicación 2 en las que dicha sal de persulfato se emplea en una cantidad de aproximadamente 0,004 a 0,075 equivalentes por kilogramo de dichos caucho y monómeros.

52.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho regulador es un alcoholmercaptano terciario.

62.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que la mezcla de monómeros de aromáticos de vinilo y de cianuro de vinilo que contiene de aproximadamente 40 a 45 partes por ciento de monómero de cianuro de vinilo en presencia de una emulsión acuosa de aproximadamente 0,23 a 0,33 partes en peso por parte de dicha mezcla de monómeros de un caucho etilénicamente insaturado, un catalizador, y un regulador de polimerización de mercaptano, caracterizadas por: (a) emplear en calidad de dicho catalizador una sal de persulfato elegida del grupo que consiste en persulfatos de metal alcalino y persulfato amónico; (b) emplear en calidad de dicho caucho un polímero de butadieno que contiene hasta aproximadamente 35% en peso de estireno combi-

nado y que tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,24 a 0,56 micras, un contenido de gel de menos de 70% y un índice de hinchamiento en benceno mayor que aproximadamente 40; (c) emplear dicho regulador de polimerización de mercaptano en una cantidad de aproximadamente 0,002 a 0,027 equivalentes de mercaptano por kilogramo de dichos caucho y monómeros; (d) iniciar dicha polimerización a una temperatura de polimerización de aproximadamente 65 a 80°C, añadiendo dicho catalizador a una zona de reacción que contiene dicho caucho, de aproximadamente 40 a 60% de dicho regulador y de aproximadamente 40 a 60% de dichos monómeros, hacer reaccionar al menos aproximadamente la mitad de los monómeros presentes en dicha zona de reacción antes de añadir el resto de aproximadamente 60 a 40% de dicho regulador y el resto de aproximadamente 60 a 40% de dichos monómeros a dicha zona de reacción y mantener dicha zona de reacción dentro de aproximadamente un margen de temperatura de 5° entre 65 y 80°C hasta que al menos haya reaccionado aproximadamente el 95% de dichos monómeros.

7.- Mejoras según la reivindicación 6, en las que dicho regulador de polimerización de mercaptano es una mezcla de alcoholmercaptanos terciarios que contienen de 12 a 16 carbonos.

8.- Mejoras según la reivindicación 6, en las que dicho monómero aromático de vinilo se elige del grupo que consiste en estireno, estireno halogenado, y alfa-metilestireno y dicho monómero de cianuro de vinilo se elige del grupo que consiste en acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

9.- Mejoras según la reivindicación 6, en las que dicha sal de persulfato se emplea en una cantidad de aproximadamente 0,020 a 0,059 equivalentes por kilogramo de dichos caucho y monómeros.

5

10.- Mejoras según la reivindicación 6 en las que dicho resto de aproximadamente 60 a 40% de monómero y dicho resto de aproximadamente 60 a 40% de regulador se añaden progresivamente a dicha zona de reacción.

10

11.- Mejoras según la reivindicación 6 en las que dicho resto de aproximadamente 60 a 40% de monómero y dicho resto de aproximadamente 60 a 40% de regulador se añaden a dicha zona de reacción de manera continua a una velocidad uniforme.

15

12.- Mejoras en un procedimiento para producir una resina sintética reforzada de caucho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20

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

Madrid,

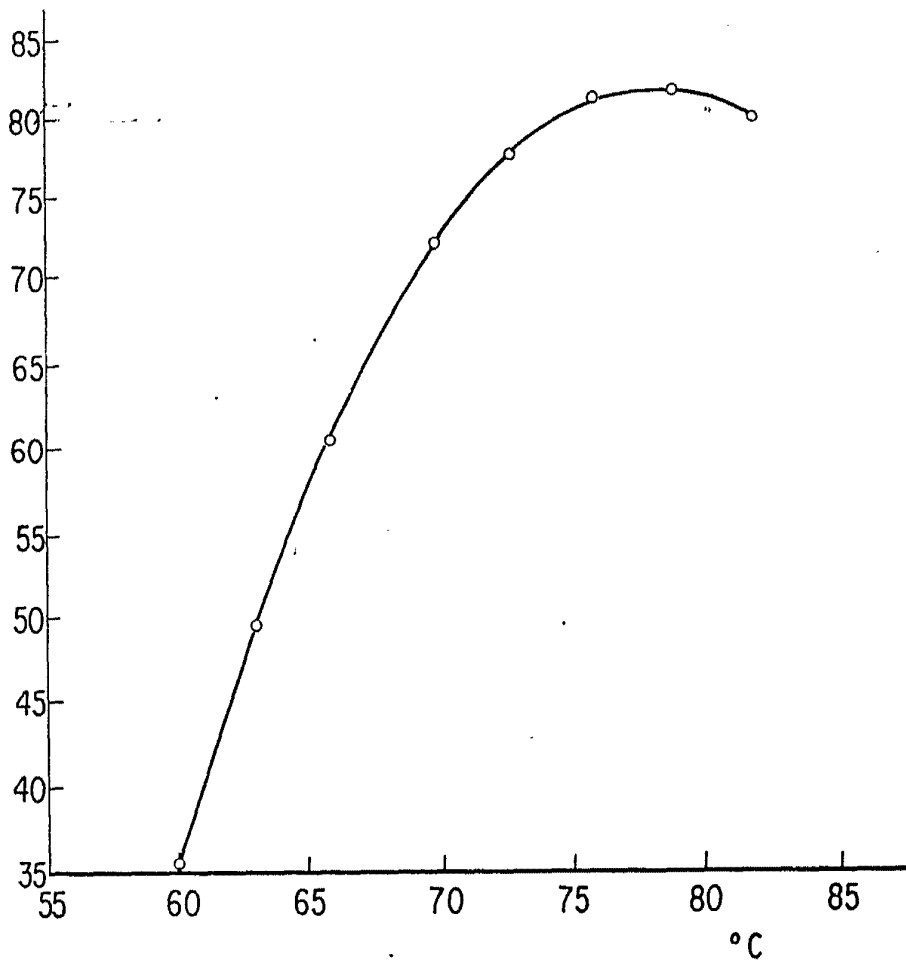
27 JUN 1970

P.A.

Alberto de Eizabur
Por Fedgs

21-7-70

- 25 -



AIDERTO DE ELLIQUIE
Por Poder,