



419722

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Ref: ICI CASE P.19171 - SPAIN

Int. Cl.:	C08G
-----------	------

Memoria Descriptiva F.C. 27-8-75
sobre:

Procedimiento para la preparación de un copolímero de injerto.

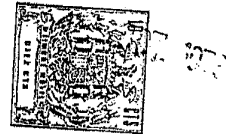
=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros de injerto que comprenden un substrato de un caucho de dieno y un superestrato que contiene una olefina aromática (tal como posteriormente se define) con una elevada proporción de

5.



acrilonitrilo.

419722

- Estos copolímeros pueden obtenerse copolimerizando acrilonitrilo y la olefina aromática, por ejemplo, estireno, en presencia del caucho de dieno. El superestrato puede comprender cadenas de copolímero de acrilonitrilo-estireno enlazadas químicamente al substrato, aunque también puede comprender (al menos en cierta medida) una resina separada formada por los monómeros del superestrato mezclados físicamente con el caucho pero mucho más íntimamente que en una mezcla normal de polímeros preformados.
- 5.
- 10.

- Debido a la gran facilidad con que las olefinas aromáticas se copolimerizan en presencia de una elevada proporción de acrilonitrilo, la porción del superestrato formada al comienzo de la reacción tiende a enriquecerse con la olefina aromática a expensas de la porción del superestrato formada al final de la reacción; este último, por consiguiente, tiene las propiedades negativas del poli-acrilonitrilo cristalino. Esto puede dar como resultado una falta de homogeneidad reflejada en las propiedades del injerto y de las mezclas que lo contienen.
- 15.
- 20.

- Según la presente invención, un copolímero de injerto comprende un substrato de un caucho de dieno (que contiene de un 40 a un 100 % molar de unidades de al menos 1 monómero 1,3-dieno conjugado y de un 0 % a un 60 % molar de unidades de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo utilizando catalizadores de radical libre) y un superestrato que contiene unidades distribuidas al azar de acrilonitrilo y al menos una olefina aromática, encontrándose la proporción molar entre las unidades de acrilonitrilo y las unidades de olefina aromática del superestrato
- 25.
- 30.



- entre 2 y 9. La olefina aromática se selecciona de las que tienen la fórmula $CH_2:CR.Ar$ y también puede ser el acenaftileno, el indeno y la cumarona. En esta fórmula, R es hidrógeno o metilo y Ar puede ser un residuo de anillo opcionalmente sustituido de carácter aromático que tiene no más de tres anillos y teniendo cada sustituyente (si lo hay) no más de 4 átomos de carbono. Entre los ejemplos de tales olefinas se incluyen el estireno, el α -metilestireno, el o-metilestireno, el m-metilestireno, el p-metilestireno, el m-vinilfenol, el p-trimetilsililestireno, el 2,5-dimetilestireno, el p-metoxiestireno, el 1-vinil-naftaleno, el p-dimetilaminoestireno, el p-acetamidoestireno, el ar-dibromoestireno, el 2-viniltiofeno, el 3-vinil-fenantreno, el N-vinilcarbazol y la 2-metil-5-vinilpiridina. La composición preferida es aquella en la que el estireno es la olefina predominante.

- El caucho de dieno contiene de un 40 a un 100 % molar de al menos un monómero de 1,3-dieno conjugado y de un 0 a un 50 % molar de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con catalizadores de radical libre.
- Entre los dienos apropiados se incluyen por ejemplo el butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetilbutadieno, el piperileno y el cloropreno. También pueden utilizarse una gran variedad de otros monómeros, incluyendo los aralquenos, tales como el estireno y el α -metilestireno, los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico tales como los acrilatos de metilo, etilo, n-butilo y 2-etilhexilo y metacrilatos de metilo y n-butilo, los ésteres del ácido fumárico y nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo; son particularmente convenientes el estireno y el acrilonitrilo.

- El superestrato puede también contener una cantidad mo-



- lar menor (por ejemplo, inferior a la cantidad molar de olefina aromática) de unidades de otros compuestos etilénicamente insaturados copolimerizable con el mismo utilizando catalizadores de radical libre. Por ejemplo, la temperatura de reblandecimiento puede aumentarse añadiendo un compuesto cíclico copolimerizable tal como un derivado de la maleimida o el norborneno como se reivindica en la especificación nº 42896/67 (número de serie 1.185.307), o puede ajustarse el índice refractivo, por ejemplo, añadiendo un metacrilato de alquilo para adaptarse al del componente de resina de una mezcla subsiguiente para producir mezclas transparentes.
- 5.
- 10.

- Los productos de la invención pueden obtenerse por una polimerización secuencial en la que los monómeros del superestrato se polimerizan por catalizadores de radical libre en estado natural o en un diluyente líquido que contiene el caucho del substrato en suspensión o en solución. La polimerización se lleva a cabo convenientemente en una emulsión acuosa, aunque también pueden utilizarse suspensión o polimerizaciones en estado natural, en combinación, si así se desea.
- 15.

- El problema de obtener unidades distribuidas al azar de olefina aromática va asociado a la elevada proporción molar del acrilonitrilo en el producto deseado; generalmente, no hay ninguna dificultad cuando la proporción molar del acrilonitrilo es de 1 o menos de 1. Puede obtenerse un producto al azar haciendo que la concentración relativa de la olefina aromática y del acrilonitrilo al comienzo de la reacción se encuentre a un nivel tal que el superestrato formado inicialmente tenga la composición deseada, y a continuación añadiendo más cantidades de la olefina aromática (junto con algún acrilonitrilo si se desea) a una velocidad determinada por la
- 20.
- 25.
- 30.



velocidad de formación del polímero, de manera que la concentración relativa entre la olefina aromática y el acrilonitrilo en la mezcla de reacción permanezca en aproximadamente el nivel inicialmente deseado.

5. Para producir 100 g de un copolímero al azar de acrilonitrilo y estireno, por ejemplo, se ha determinado empíricamente la cantidad de estireno que hay que mezclar con la cantidad total requerida de acrilonitrilo en la carga inicial para copolímeros de diverso contenido de estireno, y en la
10. tabla siguiente se dan los resultados (añadiéndose de forma continuada el resto del estireno durante la polimerización).

<u>Estireno en la carga inicial</u>	<u>Acrilonitrilo en la carga inicial</u>	<u>Estireno en copolímero</u>	<u>Proporción molar de acrilonitrilo</u>
2,1 cm ³	93,2 cm ³	15 % molar	5,7
2,4 cm ³	88,6 cm ³	17,5 % molar	4,7
2,5 cm ³	84,0 cm ³	20 % molar	4
4,0 cm ³	68,1 cm ³	30 % molar	2,3

15. Para la fabricación de los injertos de la presente invención puede aplicarse cualquier método adecuado para obtener copolímeros al azar en ausencia de caucho. La especificación de patente británica nº 663.268 describe un método para hacerlo en el que se añaden acrilonitrilo y estireno o α -metilestireno a un medio acuoso a la temperatura de reflujo, conteniendo el medio acuoso un catalizador peroxi soluble en agua y un agente dispersante, y siendo las velocidades de
20. adición tales que se mantenga en el medio acuoso una temperatura de reflujo sustancialmente constante. Otro método conveniente es el de medir el calor de polimerización durante la reacción por calorimetría isotérmica y añadir el monómero



proporcionalmente a medida que se produzca calor.

El producto deseado puede aislarse del medio de polimerización, liberarse de los monómeros residuales y secarse.

5. Para algunos fines puede utilizarse ya directamente en la fabricación de estructuras perfiladas o revestimientos; esto se consigue particularmente con los injertos que contienen cantidades relativamente pequeñas de caucho. Un uso importante de los injertos es el de la mezcla con resinas compatibles de forma que mejore su resistencia al impacto. Una resina particularmente apropiada para esta finalidad es la obtenida tal como anteriormente se describe para el injerto, pero omitiendo el caucho.

10. Cuando se dispone tanto del injerto como de la resina requeridos para la mezcla en forma de latices (es decir, como los productos de una polimerización en emulsión acuosa), no es preciso aislar los componentes, pero pueden mezclarse los látices, es decir, el injerto y la resina se mezclan en látex. Después de añadir cualquier aditivo necesario, por ejemplo, estabilizadores y antioxidantes, se coagula la mezcla vertiéndola en una solución de electrolito diluido, por ejemplo, solución de sulfato de aluminio o de cloruro cálcico, aislándose el producto y lavándose con agua caliente.

15. En alternativa, los dos componentes pueden mezclarse en fusión en un molino que tenga rodillos calentados o en una extrusora.

20. También puede obtenerse directamente una mezcla según la invención en una simple reacción de polimerización, ajustando las condiciones de la polimerización de "injerto" de forma que algunos de los monómeros del superestrato se copolimericen para proporcionar tanto una resina separada como el
- 25.
- 30.



injerto; de esta forma el injerto se produce al mismo tiempo que la resina.

5. La rigidez de la composición final mezclada depende no solo de la cantidad de caucho que contiene (preferentemente de un 1 a un 50 % en peso) sino también de la proporción de superestrato en el injerto utilizado para la mezcla. Las mezclas que se prefieren particularmente son las que contienen de un 5 a un 35 % en peso de caucho.

10. Los injertos o sus mezclas, mezclados con cualquier material de carga o refuerzo, lubricantes y estabilizadores, pueden utilizarse como materia prima termoplástica para obtener artículos que necesitan una buena resistencia al impacto. Su rigidez, junto con una elevada resistencia y una elevada temperatura de reblandecimiento puede así aprovecharse al máximo.

15. Por ejemplo, las composiciones pueden extruirse en láminas o en tubos, y las láminas pueden pasarse por calandria con embutido, si se desea, o pueden adaptarse a la forma requerida, por ejemplo, por compresión, estirado o formación en vacío. Las composiciones pueden también moldearse por compresión y moldearse por inyección. Entre los artículos que pueden producirse utilizando de este modo las composiciones de la invención se incluyen los paneles y estuches exteriores para maquinaria (como por ejemplo, en automóviles, máquinas de oficina y aparatos electrodomésticos), cascos de seguridad,

20. tubos para el transporte de fluidos y receptores telefónicos. El uso de composiciones de la invención con elevada resistencia a la tracción junto con su fortaleza y rigidez puede permitir una economía de material en comparación con los productos utilizados actualmente ya que piezas más finas podrán servir para los mismos usos. Las propiedades físicas ventajosas

25.

30.



de las composiciones permitirán igualmente que se utilicen en aplicaciones técnicas en las que los plásticos hasta el momento no habían sido apropiados.

5. Entre los ejemplos siguientes, el Ejemplo 1 describe para fines comparativos la producción de un injerto de la forma convencional mientras que los Ejemplos 2 a 13 ilustran la invención.

10. La prueba de resistencia a la tracción se realizó a $+20^{\circ}\text{C}$ con muestras de 76 mm de longitud y 14 mm de anchura obtenidas de una lámina moldeada por compresión de 3 mm de espesor. La superficie de sección transversal en el centro de la muestra se redujo a 9 mm^2 fresando dos ranuras (31 mm de radio de curvatura) opuestas entre sí en los bordes longitudinales de forma que la mayor anchura de la muestra fuera de 3 mm. A continuación se aplicó un esfuerzo de tracción
15. a la muestra suficiente para alargarla a la velocidad de 12,7 mm/min y se registró el esfuerzo en el punto de deformación plástica (o de fractura por fragilidad).

20. La prueba de resistencia al impacto (muestra sin ranuras) se realizó en una muestra de 0,9 cm de ancho y 0,3 cm de espesor, apoyada horizontalmente (con la cara más estrecha hacia arriba) sobre dos soportes situados a 3,8 cm de distancia. La muestra era golpeada en la parte central, sobre la cara más ancha por un péndulo que se movía horizontalmente y caía desde 30 cm, con energía más que suficiente para romper la muestra. A partir de la energía residual del péndulo, se calculaba la energía necesaria para romper la muestra, dividiéndola por el volumen efectivo ($1/9 \times 3,8 \times 0,9 \times 0,3\text{ cm}^2$). El valor resultante (expresado en joules/cm³) representaba la energía necesaria para hacer que se formaran
- 25.
- 30.



419722

grietas en el material.

5. En la prueba de impacto con muestra entallada, en una muestra de 6 cm de longitud, 0,65 cm de ancho y 0,3 cm de espesor se formaba una muesca de 45° y de 0,28 cm de profundidad (radio de la hélice no superior a 0,025 cm) en el centro de uno de los bordes. Se apoyaba entre dos soportes situados a 5 cm de distancia y se golpeaba centralmente en el borde opuesto a la muesca por un péndulo que caía desde 30 cm de distancia con energía más que suficiente para romper la muestra.
10. Por la energía residual del péndulo, se calculaba la energía necesaria para romper la muestra, dividiéndola por la superficie de sección transversal de la muestra en la muesca. El valor resultante (expresado en joules/cm²) representa la energía necesaria para hacer que se propaguen grietas en el material.
- 15.

EJEMPLO 1

20. Mezclas de monómeros conteniendo diversas cantidades de acrilonitrilo se polimerizaron en presencia de un látex de caucho cuya formación no se había detenido, consistente en un 70 % molar de butadieno y un 30 % molar de acrilonitrilo y conteniendo un 47 % de sólidos. El látex (80 g) se colocó con agua (600 cm³), persulfato amónico (1,00 g), metabisulfito sódico (0,83 g) y los monómeros (100 g en total) en un autoclave de agitación de un litro. Se retiró el aire
25. siendo sustituido por nitrógeno. A continuación se agitó la mezcla a 30°C bajo el nitrógeno durante 18 horas. Los productos se coagularon utilizando cloruro cálcico acuoso al 0,75 % lavándose con agua y metanol. A continuación damos las propiedades.



Monómeros		Resistencia a la tracción (fractura frágil)	Resistencia al choque (muestra no entallada)
Acrilonitrilo	Estireno	kgf/mm ²	J/cm ²
90 g	10 g	1.3, 2.6	0, 4
90 g	10 g [*]	3.0	0.75
85 g	15 g	3.0, 3.3	0.9
85 g	15 g [*]		
80 g	20 g		
80 g	20 g		

* (obtenido con octanotiol al 1,0 % en medio de reacción de polimerización).

5. En análisis radiográfico todos los productos mostraron el orden bidimensional característico del poliacrilonitrilo; esto se observó del mismo modo en productos obtenidos con 100 g de acrilonitrilo o 95 g de acrilonitrilo y 5 g de estireno, y no disminuyó con el uso de más estireno.

EJEMPLO 2

10. Se obtuvo un copolímero injertado al azar conteniendo un 80 % molar de unidades de acrilonitrilo y un 20 % molar de unidades de estireno, utilizando un látex de caucho con polimerización no interrumpida formado por un 70 % molar de butadieno y un 30 % molar de acrilonitrilo y conteniendo un 47,5 % de sólidos. El látex (50 g) se colocó junto con agua
15. (400 cm³) en un recipiente de cuatro bocas equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y medidas para evacuar el gas del espacio libre e introducir nitrógeno. Se substituyó el aire por nitrógeno, se añadieron estireno (0,83 g) y acrilonitrilo (26,05 g) y se calentó la mezcla a la temperatura de reflujo (aproximadamente 71°C). A continuación se
- 20.

419722



- 11 -

5. añadió presulfato amónico (0,3 g) en agua (1,0 cm³) y dado que la temperatura de ebullición tendía a elevarse, se añadió gradualmente una mezcla de estireno (41,6 g) y acrilonitrilo (84,8 g) a un ritmo tal que se mantuviera aproximadamente constante a la temperatura de ebullición.

Tiempo después de añadir el iniciador	Temperatura de ebullición
0 minutos	71°C
5 minutos	74°C
10 minutos	73°C
15 minutos	75°C
20 minutos	76°C

10. A los 20 minutos, cuando se había terminado la adición se añadió un 5 % peso/volumen de dimetilditiocarbamato sódico acuoso (1 cm³) y se vertió la mezcla en etanol (1 dm³). El producto precipitado se hizo mas grueso añadiendo cloruro cálcico e hirviendo; a continuación se filtró, se lavó con agua y metanol y se secó produciendo un copolímero de injerto al azar (122 g) que contenía un 19,5 % de caucho y en el que el superestrato contenía un 80 % molar de unidades de acrilonitrilo y un 20 % molar de unidades de estireno.
15. Producía piezas moldeadas amarillas transparentes a 200°C. En la prueba de resistencia a la tracción no era que bradizo pero cedía a 8,0 kgf/mm². No se rompía en la prueba de resistencia al choque (muestra no entallada). En la prueba con muestra entallada la resistencia al choque fué de 0,23 J/cm².
- 20.

EJEMPLO 3

Se preparó un copolímero de "injerto" conteniendo aproximadamente un 16 % de caucho, y en el que el superestrato



5. contenía unidades de acrilonitrilo copolimerizadas al azar (77 % molar) y unidades de estireno (23 % molar) a partir de una carga inicial formada por agua (350 cm³), estireno (5,7 g), acrilonitrilo (103 g) y un látex (50 g) de un caucho de polimerización no interrumpida formado por butadieno (70 % molar) y acrilonitrilo (30 % molar) y conteniendo un 47,5 % de sólidos (pH 5,7). Se retiró el aire siendo sustituido por nitrógeno. Mientras que se mantenía el recipiente de reacción a aproximadamente 30°C, se añadió una solución iniciadora que contenía presulfato amónico (1,09 g) y metabisulfito sódico (0,907 g), y a continuación se añadió, alimentando gradualmente, estireno libre de aire (54 g) en porciones de 0,5 - 1,0 cm³ linealmente a la velocidad a la que el estireno sufría la polimerización, calculada por el porcentaje de producción de calor (176 kJ) en el recipiente de reacción.
10. El estireno se añadió en un plazo de 139 minutos desde la adición del iniciador, y después de 218 minutos se añadió un 5 % peso/volumen de solución acuosa de dimetilditiocarbamato sódico (3 cm³). El látex se coaguló utilizando etanol (1 dm³) a aproximadamente 60°C y se lavó el precipitado cuatro veces con agua a 60 - 70°C y dos veces con metanol y se secó produciendo un copolímero de injerto al azar (150 g) que contenía un 15,8 % en peso de caucho. Dió piezas moldeadas color amarillo pálido transparente a 200°C. En la prueba de resistencia a la tracción no era quebradizo pero se dió a 7,3 kgf/mm².
15. Su resistencia al choque (muestra no entallada) fue superior a 19 J/cm³. En la prueba con muestra entallada la resistencia al choque fué de 0,23 J/cm².
20. Este látex de "injerto" podría mezclarse en látex con un copolímero acrilonitrilo/estireno copolimerizado al azar
- 25.
- 30.



(relación molar 78:22) proporcionando una composición dura y resistente.

EJEMPLO 4

5. Se preparó un copolímero de injerto conteniendo un 80 % molar de acrilonitrilo y un 20 % molar de estireno en la fase injertada, utilizando un látex de polibutadieno que contenía un 61 % de sólidos. Se colocó en el recipiente de polimerización una mezcla del látex (549 g) y agua (1.350 cm³), sustituyéndose el aire por nitrógeno. A continuación se añadieron
10. acrilonitrilo (248 cm³) y estireno (7,0 cm³) calentándose la mezcla a aproximadamente 50°C. Se añadieron dextrosa (1,6 g) e hidroperóxido de cumeno (1,20 g) junto con activador suficiente (aproximadamente 0,08 g de sulfato ferroso más 0,04 g de pirofosfato sódico en 10 cm³ de agua), para proporcionar
15. una velocidad razonable de polimerización. Esta velocidad de polimerización se siguió por calorimetría isotérmica, y se añadió estireno a la mezcla de reacción de modo que la relación entre el acrilonitrilo y el estireno en la mezcla mantuviese su valor inicial.
20. Después de aproximadamente 2 horas (aproximadamente con un 80 % terminado) se interrumpió la reacción añadiendo dimetilditiocarbonato sódico (20 cm³ de una solución al 0,1 %) y se precipitó el producto añadiendo solución de cloruro cálcico, lavándose con agua y secándose.
25. Una mezcla de este material con resina conteniendo un 80 % molar de acrilonitrilo y un 20 % molar de estireno copolimerizado al azar hasta dar un producto final que contenía un 10 % de polibutadieno en peso, proporcionó un material con una resistencia a la tracción de 7,7 kgf/mm² y una resistencia
30. al choque entallado de 1,72 J/cm³ (estos resultados se obtuvie



ron en piezas moldeadas por compresión de virutas extruidas).

EJEMPLO 5

5. Se repitió la preparación descrita en el ejemplo 4 pero a menor escala (3/4) añadiendo un emulsionante al 1 % (sal sódica de ácido de rosina desproporcionado) basándose en el contenido de polibutadieno de la mezcla de polimerización. Una pieza moldeada por compresión del producto injertado mostró una resistencia a la tracción de 1,1 kgf/mm² y un alargamiento de 64 % en el punto de rotura.

10. EJEMPLO 6

15. Se repitió la preparación descrita en el ejemplo 4 utilizando 194 g de látex, 675 cm³ de agua, 200 cm³ de acrilonitrilo, 5,6 cm³ de estireno, 3 g de dextrosa y 2 g de hidroperóxido de cumeno. Con el producto de esta reacción y con acrilonitrilo: resina de estireno al 80:20 conteniendo estireno distribuido al azar, se preparó una mezcla conteniendo un 10 % de polibutadieno. Esta mezcla mostró una resistencia a la tracción de 7,9 kgf/mm² y una resistencia al choque entallado de 0,86 J/cm².

20. EJEMPLO 7

25. Se repitió la preparación descrita en el ejemplo 6 utilizando una décima parte de las cantidades de iniciador, es decir, 0,3 g de dextrosa y 0,2 g de hidroperóxido de cumeno. De nuevo se preparó una mezcla conteniendo un 10 % de polibutadieno que mostró una resistencia a la tracción de 7,2 kgf/mm² y una resistencia al choque entallado de 0,75 J/cm².

EJEMPLO 8

30. Se repitió la preparación descrita en el ejemplo 4, a menor escala (1/2) con la adición de (a) 1,5 % y (b) 3,0 % de agente de transferencia de cadena (octano-1-tiol) a la mezcla



5. de polimerización (el 40 % del agente de transferencia de cadena se añadió al principio y el 60 % cuando se añadió el estireno). Los productos y la mezcla al 10 % producida con ellos con una proporción molecular de 80/20 de acrilonitrilo/resina de estireno mostró las propiedades que se indican a continuación.

	A	B
Resistencia a la tracción de la mezcla	6,9 kgf/mm ²	7,2 kgf/mm ²
Resistencia al choque entallado de la mezcla	0,88 J/cm ²	0,62 J/cm ²

La adición del agente de transferencia de cadena a la reacción de injerto no mostró ningún efecto apreciable en la viscosidad de la fusión de las mezclas al 10 % subsiguientes.

10. EJEMPLO 9

- Utilizando las técnicas descritas en los ejemplos anteriores, se prepararon materiales de injerto conteniendo diversas cantidades de polibutadieno de un 40 a un 95 %. Se prepararon mezclas conteniendo un 10 % de polibutadieno a partir de estos materiales de injerto por mezcla con acrilonitrilo: resina de estireno o copolimerizada al 80:20 y a continuación damos sus propiedades:

1.185.306

% de polibutadieno en injerto	Resistencia a la tracción de la mezcla	Resistencia al choque entallado de la mezcla
40,4	6,9 kgf/mm ²	1,54 J/cm ²
57,9	6,8 kgf/mm ²	1,70 J/cm ²
82,5	7,2 kgf/mm ²	0,63 J/cm ²
94,9	7,6 kgf/mm ²	1,17 J/cm ²

EJEMPLO 10

5. Utilizando una técnica similar a la descrita en los ejemplos anteriores, se preparó un material de injerto conteniendo un 61 % de polibutadieno y se mezcló con 80:20 de acrilonitrilo/resina de estireno (copolimerizada al azar) dando tres mezclas que contenían 5, 10 y 20 % de polibutadieno, respectivamente.

A continuación se dan las propiedades de estas mezclas:

% de polibutadieno en la mezcla	Resistencia a la tracción	Resistencia al choque entallado
5	8,1 kgf/mm ²	0,28 J/cm ²
10	6,6 kgf/mm ²	2,60 J/cm ²
20	5,2 kgf/mm ²	3,77 J/cm ²

EJEMPLO 11

10. Utilizando las técnicas descritas en los ejemplos anteriores, a excepción de que la alimentación de estireno durante la polimerización se hizo en alícuotas de diversos tamaños en vez de por adición gradual tal como se ha descrito anteriormente, se prepararon varios materiales de injerto.
15. Las mezclas al 10 % con acrilonitrilo:resina de estireno al 80:20 polimerizado al azar, producida con estos materiales de injerto muestran las propiedades que damos a continuación:

Tamaño de la alícuota durante la adición de estireno	Resistencia a la tracción de la mezcla	Resistencia al choque entallado de la mezcla
Alimentación gradual, aproximadamente 1 cm ³ o menos	6,8 kgf/mm ²	1,70 J/cm ²
10 cm ³	7,2 kgf/mm ²	1,49 J/cm ²
20 cm ³	7,4 kgf/mm ²	0,75 J/cm ²



5. Una mezcla al 10 % preparada con un material de injerto producido por adición inicialmente de todos los monómeros a la mezcla de polimerización, es decir, de manera que no hubie se alimentación de estireno durante la polimerización, mostró una resistencia a la tracción de 7,2 kgf/mm² y una resistencia al choque entallado de 0,41 J/cm².

10. Este ejemplo indica que para producir materiales con buenas propiedades de resistencia al choque se necesita un cierto grado de alimentación de estireno durante la polimerización del injerto, aunque la alimentación no es preciso que se haga tampoco con tanta exactitud como se necesita para preparación de las resinas de acrilonitrilo/estireno al 80:20 con buenas propiedades: es decir, en el material injertado, no se necesita una uniformidad exacta de la composición para obtener buenas propiedades en las mezclas posteriores.

15. EJEMPLO 12

20. Se preparó una mezcla al 10 % en una sola reacción de polimerización utilizando el procedimiento siguiente: El látex de polibutadieno (65 g) se mezcló con agua (1,100 cm³ y se colocó en el recipiente de polimerización; se substituyó el aire por nitrógeno y se añadió acilonitrilo (372 cm³) y estireno (10,5 cm³) calentándose la mezcla a unos 50°C. Posteriormente se añadieron un emulsionante (la sal sódica del ácido dodecil benceno sulfónico) (12 g), dextrosa (4,9 g) e hidroperóxido de cumeno (3,68 g) junto con octano-1-tiol (0,97 cm³). Se añadió activador suficiente (aproximadamente 0,3 g de pirofosfato sódico y 0,006 g de sulfato ferroso) para dar una polimerización de velocidad adecuada; la velocidad de polimerización fué seguida por calorimetría isotérmica y se añadió gradualmente a la mezcla de polimerización una mez-

25.

30.



cla de estireno ($150,4 \text{ cm}^3$ y octano-1-tiol ($1,65 \text{ cm}^3$) con el fin de mantener la proporción entre acrilonitrilo y estireno de la mezcla en su valor inicial.

5. Después de aproximadamente 2 horas, se interrumpió la reacción con la adición de dimetilditiocarbamato sódico, y se elaboró tal como se describe en el ejemplo 4. El producto, un polvo blanco, dió una pieza moldeada con una resistencia a la tracción de $81,0 \text{ kgf/mm}^2$ y una resistencia al choque entallado de $0,56 \text{ J/cm}^2$.

10. EJEMPLO 13

- Se preparó un material de injerto conteniendo una fase injertada formada por resina de estireno/acrilonitrilo al 30/70 utilizando la técnica del ejemplo 4 y una carga inicial de látex (325 g) agua (850 cm^3 , emulsionante (sal sódica de ácido de rosina desproporcionado) (2 g), acrilonitrilo (136 cm^3), estireno ($14,3 \text{ cm}^3$), dextrosa (1,0 g), hidroperóxido de cumeno (0,75 g) y una cantidad suficiente para activar la reacción de sulfato ferroso (0,02 g) y pirofosfato sódico (0,1 g). Durante la polimerización se añadió estireno ($86,5 \text{ cm}^3$ a la mezcla de reacción).

20. El material de injerto que contenía aproximadamente 56 % de butadieno, se mezcló con acrilonitrilo/estireno en proporción de 70:30 dando un material que contenía un 10 % de polibutadieno (I) y un material conteniendo un 30 % de butadieno (II). A continuación damos los datos al choque de estas mezclas:

	Resistencia a la tracción	Resistencia al choque entallado
I	$6,7 \text{ kgf/mm}^2$	$1,47 \text{ J/cm}^2$
II	$3,3 \text{ kgf/mm}^2$	$3,64 \text{ J/cm}^2$



- N O T A -

5. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO DE INJERTO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de un copolímero de injerto, polimerizando acrilonitrilo y al menos una olefina aromática, en presencia de un látex de un caucho de dieno que contiene de un 40 a un 100 % molar de unidades de al menos un monómero 1,3-dieno conjugado y de un 0 a un 60 % molar de unidades de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo, utilizando catalizadores de radicales libres, caracterizado porque comprende adicionar algunas de las olefinas aromáticas a la mezcla de reacción, que contiene acrilonitrilo y algunas de las olefinas aromáticas, durante la reacción, a una velocidad determinada por el calor desarrollado por la polimerización, para producir un superestrato que tiene unidades de acrilonitrilo y unidades de olefina aromática distribuidas al azar, con una relación molar entre las unidades de acrilonitrilo y las unidades de olefina aromática en la gama de 2 a 9.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina aromática es estireno.

25. 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el superestrato contiene

30. m/c



unidades de uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados, en cantidad molar inferior a la cantidad molar de la olefina aromática.

5. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el 1,3-dieno conjugado es el butadieno.

5ª.- Procedimiento para la preparación de un copolímero de injerto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 20 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

17 OCT. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GONZALEZ ACEVEDO Y ROJAS
p. Firmado: L. Gozta Fernández

MGE