

433 182

P.- 59.145

08-12-0270A
SP

Clase Int. CO8f 285/10

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MONSANTO COMPANYY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri 63166, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL MEJORADO PARA PRODUCIR

RESINAS DE TIPO ABS"

(Clase Internacional CO8f)

En la producción comercial de resinas de caucho modificadas del tipo en el que las partículas de caucho de un caucho de alcadieno injertado con un monómero de tipo estireno y un monómero de tipo acrilonitrilo están dispersadas generalmente de modo uniforme en una matriz de un copolímero de monómero de tipo estireno y monómero de tipo acrilonitrilo, resinas que algunas veces se denominan resinas ABS, ha sido hasta ahora una práctica comercial común emplear métodos de polimerización en suspensión o en emulsión para su preparación. Se produce una resina de producto dado bien sea como resultado de una única polimerización discontinua o como resultado de diversas polimerizaciones discontinuas seguidas por un método de mezcla física que implica la mezcla de los copolímeros de injerto preformados con otros copolímeros de injerto o con un copolímero no injertado. Debido a su coste inherente, a la complejidad y sensibilidad asociadas con tal tecnología de fabricación, la técnica ha intentado recientemente desarrollar diferentes técnicas que permitan fabricar tales resinas utilizando métodos y equipos más baratos, menos complejos y altamente fiables. Una técnica diferente particularmente prometedora implicaría el empleo de polimerización en masa que evitaría problemas tales como la separación de los productos y la recuperación del agua utilizada para

la polimerización en suspensión o en emulsión.

Para preparar resinas ABS ha sido propuesta hasta el presente la tecnología de polimerización en masa total, pero la realización práctica de tal ruta de fabricación a escala comercial está llena de problemas debido a las dificultades de producir una resina de producto que sea suficientemente barata para ser competitiva e incluso tenga las propiedades físicas necesarias y deseables para moldeo y extrusión y para aplicaciones de productos manufacturados conformados. Debido a estas dificultades, la técnica implicaría mezclar algo de la tecnología de polimerización en masa con algo de la tecnología de polimerización en emulsión y/o suspensión en un proceso global. Sin embargo, por lo que hasta ahora se sabe, las rutas híbridas previamente propuestas que implican tal mezcla de tecnologías de polimerización para obtener resinas de tipo ABS generalmente no han sido comercializadas debido a una variedad de razones relacionadas con el coste y la calidad del producto.

Se ha inventado ahora un procedimiento nuevo y muy útil para obtener resinas ABS y otros tipos afines que utiliza tanto las tecnologías de polimerización en masa o volumen como la de polimerización en emulsión. Este nuevo procedimiento implica injertar un elastómero de

alcadieno con una mezcla de monómeros de tipo estireno y de tipo acrilonitrilo por técnicas de polimerización en emulsión para producir un látex de caucho injertado, mezclar con dicho látex una mezcla de al menos uno de los mismo monómeros monoetilénicamente insaturados y al menos un disolvente para un copolímero de estireno-acrilonitrilo saturado en una cantidad de al menos 5% en peso de tal disolvente saturado basada en el peso total de los monómeros y el disolvente, coagular dichas partículas de caucho injertado, separar agua de dicha mezcla y someter la dispersión resultante de caucho injertado en dicho disolvente y mezcla de monómeros a polimerización en masa o volumen.

El procedimiento del presente invento ofrece muchas ventajas sobre la técnica anterior. La mezcla monómero-disolvente sirve para transferir el polímero de caucho injertado a la fase de disolvente orgánico sin alterar sustancialmente el tamaño de las partículas de caucho injertado y hacer que el agua se encuentre presente en la emulsión de látex de forma principalmente separable de la dispersión de partículas de caucho injertado en la mezcla monómero-disolvente. El disolvente saturado mixto puede separarse fácilmente del producto de la polimerización en masa o volumen por desvolatilización junto con el alquenonitrilo y los monómeros aromáticos de monovinilideno que no han reaccio-

nado. Análogamente dicho disolvente puede recircularse junto con dichos monómeros recuperados para servir como disolvente adicional de separación de agua para el látex de caucho de injerto de nueva aportación en un procedimiento continuo.

5

El presente invento está adaptado para la utilización como parte integrante de un procedimiento de fabricación para obtener resinas del tipo en el que las partículas de caucho de alcadieno injertado con un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de alqueno nitrilo se dispersan generalmente de modo uniforme en un copolímero matriz de monómero aromático de monovinilideno y monómero de alquenonitrilo. En la práctica de este invento, se efectúan usualmente las siguientes etapas. Se injerta un elastómero de alcadieno por medio de un método de polimerización en emulsión con un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de alquenonitrilo para producir un látex de caucho injertado. Este látex se mezcla luego con 20 a 400 partes por cada 100 partes de sólidos del látex en peso, de una mezcla de al menos un monómero aromático de monovinilideno monocíclicamente insaturado o de alquenonitrilo y al menos un disolvente saturado para el copolímero de estireno/acrilonitrilo en una cantidad de al menos aproximadamente 5% en peso de disolvente saturado basada en el peso.

10

15

20

25

total del disolvente más los monómeros. Esta mezcla mo
nómero-disolvente puede contener no más de 50% en peso
de un monómero aromático de monovinilideno tal como es
tireno. Con el fin de proporcionar buena separación de
5 agua por coagulación del látex, la mezcla monómero-disol
vente se añade en una cantidad de disolvente saturado
más monómero de alquenoitrilo tal como acrilonitrilo de
20 a 200 partes por 100 partes de sólidos de látex en pe
so. Así, dependiendo de si está presente un monómero ar
10 mático de monovinilideno tal como estireno, la mezcla to
tal monómero-disolvente añadida puede variar desde 20 a
400 partes por 100 partes de sólidos de látex en peso.

Las partículas de polímero de caucho de injer
to en el látex son por consiguiente extraídas en la mez
15 cla de monómero y disolvente saturado por tal mezcla y
después de ello la fase de agua, que comprende de 60 a
90% del agua presente en el látex, se separa de la dis-
persión de partículas de polímero de caucho de injerto
en la mezcla de monómero-disolvente. La dispersión re-
20 sultante de partículas de caucho de injerto en la fase
de disolvente orgánico se somete luego a métodos de po-
limerización en masa o volumen, y si se requiere por el
nivel de caucho y la composición matriz del producto de
25 seado, en presencia de un monómero adicional aromático

de monovinilideno insaturado y/o de alquenitrilo con el fin de producir la dispersión final de las partículas de caucho en la matriz de copolímero deseada.

5 El copolímero de caucho de injerto producido en la primera etapa tiene un sustrato de un elástomero de alcadieno cuya temperatura de transición vítrea es inferior a 0°C, y preferiblemente inferior a aproximadamente -20°C. El superestrato de este polímero está constituido por un monómero aromático de monovinilideno y un
10 injerto de copolímero de monómero de alquenitrilo polimerizado con él. Este copolímero de injerto tiene una relación de injerto de aproximadamente 5 a 75 partes en peso de superestrato por cada 100 partes en peso de sustrato y una distribución de tamaño de partícula medio ponderal en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 3,0 micras
15 y preferiblemente desde aproximadamente 0,25 a 2,0 micras. Generalmente se produce por métodos de polimerización en emulsión conocidos. Aunque pueden emplearse cualesquiera concentración de sólidos en el medio de agua en este procedimiento, generalmente se produce una concentración de
20 aproximadamente 20 a 60% de sólidos basada en el peso del látex,

La mezcla monómero-disolvente que se mezcla luego en la siguiente etapa sucesiva del procedimiento comprende al menos un monómero monoetilénicamente insaturado
25

que puede ser un monómero aromático de monovinilideno o un monómero de alquenonitrilo, y un disolvente saturado para el superestrato del copolímero de injerto. Preferi-
blemente tal monómero insaturado es estireno y/o acril-
5 nitrilo. El disolvente orgánico saturado para el super-
estrato de estireno/acrilonitrilo del copolímero de in-
jerto puede ser cualquier disolvente que hierva entre
aproximadamente 25 y 250°C a la presión atmosférica. Pre-
feriblemente, tal disolvente es uno que hierve entre
10 aproximadamente 35 y 150°C. Más preferiblemente, el di-
solvente saturado es un disolvente de bueno a excelente
para la porción de superestrato de estireno/acrilonitri-
lo del polímero de caucho de injerto, mientras que es un
disolvente relativamente deficiente o de hinchamiento o
15 preferiblemente, un no disolvente para el sustrato de
elastómero de alcadieno del mismo.

 Cuando la mezcla monómero-disolvente anterior
de añade al látex de caucho injertado del copolímero y
se mezcla con el mismo tiene lugar una rápida extracción
20 de las partículas de caucho de injerto en la mezcla de
disolvente orgánico. Cuando tal mezcla de monómeros y di-
solvente no da como resultado una extracción y separación
inmediata o muy rápida de las fases orgánicas y de agua,
esto puede acelerarse por la adición a la mezcla de un
25 agente coagulante tal como sales minerales, un ácido, un

polielectrolito u otro coagulante de látex conocido. Con muchos sistemas seleccionados de monómero-disolvente es innecesaria la adición de un coagulante, pero puede emplearse con el fin de facilitar la extracción completa y la transferencia de fase. Una vez que ha tenido lugar la separación en fases discretas de: (1) la fase orgánica de monómero-disolvente que contiene las partículas de caucho de injerto dispersadas en ella junto con un copolímero de estireno/acrilonitrilo producido en el proceso de injerto en emulsión pero no polimerizado con injerto sobre el sustrato de elastómero de alcadieno y (2) la fase de agua, que algunas veces contiene algo de disolvente saturado miscible con el agua, entonces la fase de agua se separa de la fase orgánica. Esta etapa de separación, o deshidratación, puede efectuarse por cualquier medio conveniente, incluyendo decantación, centrifugación, filtración, o similares. Preferiblemente, esta separación del agua se efectúa por alguno de los medios mecánicos que ejercen presión sobre la fase orgánica fluida y pastosa o semisólida de la dispersión de partículas de caucho de injerto concentradas de modo que separa la fase de agua libre de la misma del modo más eficaz.

A continuación, la fase orgánica, usualmente en forma de una pasta o dispersión semisólida de partículas de caucho de injerto en la mezcla de monómero-disolvente

se mezcla generalmente con un monómero o monómeros insaturados adicionales o se añade a los mismos, tales como el monómero aromático de monovinilideno, el monómero de alquenonitrilo o, más usualmente una mezcla de los mismos, y la mezcla resultante se polimeriza en masa o volumen para producir la dispersión de caucho de injerto deseada en el producto de resina matriz de polímero. Este método de polimerización en masa o volumen puede efectuarse por medios conocidos convencionales y más preferiblemente es un procedimiento de polimerización térmica en masa.

La fase orgánica resultante de la etapa de mezcla y extracción anteriormente descrita y que comprende una dispersión de las partículas de caucho de injerto en la mezcla monómero-disolvente comprende, sobre una base de 100% en peso, desde aproximadamente 30 a 70% en peso de un copolímero de caucho de injerto, desde aproximadamente 0,1 a 20% en peso de un segundo copolímero no combinado o no injertado de monómero aromático de monovinilideno y alquenonitrilo formado durante la polimerización en emulsión, desde aproximadamente 10 a 70% en peso de la mezcla de monómero etilénicamente insaturado y disolvente saturado para el superestrato de estireno/acrilonitrilo y el segundo copolímero y desde aproximadamente 0 a 40% en peso de agua. Generalmente tal composición puede variar

en forma desde una pasta o un semisólido a una dispersión orgánica fluida y viscosa. Esta dispersión orgánica también puede ser descrita como pseudoplástica.

5 La composición de la mezcla resultante después de la mezcla usual de la dispersión anterior con los monómeros insaturados adicionales puede variarse según se requiera para producir, por polimerización de los monómeros insaturados, una composición de copolímero matriz deseada con un contenido de caucho deseado que varía entre
10 aproximadamente 5 y 35% en peso de caucho. A continuación esta composición se somete a métodos de polimerización en masa o volumen para producir un copolímero que contiene partículas de caucho de injerto dispersadas, copolímero que se encuentra en solución en monómeros etilénicamente
15 insaturados que no han reaccionado. La polimerización en masa se efectúa generalmente hasta obtener una composición de aproximadamente 40 a 75% de sólidos totales, basado en los constituyentes orgánicos totales, es decir, solamente no se considera el agua presente.

20 La solución de copolímero formada se retira luego del sistema del reactor de polimerización en masa, usualmente en forma de una masa fundida caliente y se desvolatiliza subsiguientemente para separar agua así como recuperar los monómeros que no han reaccionado y los disolventes presentes. Después, la composición de copolí-
25

mero desvolatilizada que contiene partículas de caucho de injerto dispersadas se recupera en calidad de producto final deseado, generalmente por enfriamiento en hebras, corte o formación de nódulos y envase.

5 Como se ha discutido anteriormente la producción de resinas ABS y resinas modificadas de caucho afines requiere la producción de un caucho injertado de copolímero a partir de un látex de caucho inicial. Para los fines del presente invento, el copolímero de caucho de injerto se produce por polimerización de los monómeros del superestrato en presencia del sustrato de caucho preformado bajo condiciones de emulsión. En tal sistema de polímero de injerto, generalmente no es posible separar ningún caucho no injertado del caucho polimerizado (injertado), y la cantidad de caucho no injertado usualmente es muy pequeña, es decir, menos de 2%, y preferiblemente menos de 0,5%, en peso basada en el peso total del copolímero de caucho de injerto. Además, puesto que la eficacia de injerto del 100% de los monómeros del superestrato al sustrato de caucho normalmente se aproxima solamente a relaciones en peso muy bajas de monómeros a sustrato, al menos una parte de los monómeros polimerizados en presencia del sustrato de caucho preformado no se combinará químicamente con él de modo que proporcione un producto de copolímero de injerto. Esta porción de super

10

15

20

25

estrato de copolímero no combinada puede aumentarse o disminuirse dependiendo de la relación de monómeros a caucho, la formulación de partida del monómero particular, la naturaleza del caucho, las condiciones de polimerización y similares, como apreciarán los expertos en la técnica. De aquí, que una composición de copolímero de injerto contiene típicamente alguna cantidad de un segundo copolímero (no injertado) de monómero aromático de monovinilideno y monómero de alquenonitrilo en razón de los métodos disponibles de fabricar un copolímero de injerto para emplear en la práctica del presente invento. En general, puede emplearse cualquiera de los procedimientos de polimerización de injerto en emulsión conocidos para conseguir la polimerización de injerto de los monómeros del superestrato al sustrato de alcadieno elastómero preformado. Tales técnicas son generalmente bien conocidas por los expertos en la técnica.

Pueden emplearse diversos cauchos de alcadieno en calidad de sustrato, incluyendo cauchos de 1,3-dieno conjugados, cauchos de terpolímero de etileno-propileno-dieno, cauchos de copolímero de acrilato-dieno, y mezcla de los mismos. Se prefiere incluir al menos aproximadamente 50% en peso de un componente de alcadieno conjugado en un elastómero utilizado para obtener composiciones de partida para empleo en este invento.

Los cauchos del sustrato preferidos son cauchos de alcadieno o mezclas de cauchos de alcadieno constituidas por al menos 75% en peso basado en los monómeros de caucho totales, tales como polímeros cauchoides que tienen una temperatura de transición del segundo orden no superior a aproximadamente 0°C, y preferiblemente, no superior a aproximadamente -20°C. Ejemplos de tales 1,3-dienos conjugados incluyen butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, y similares. Tales cauchos incluyen homopolímeros de 1,3-dienos conjugados e interpolímeros de tales 1,3-dienos con uno o más monómeros copolimerizables monoetléricamente insaturados, por ejemplo hidrocarburos aromáticos de monovinilideno tales como estireno, y aralcoil-estirenos, y similares; y alfa-alcohol-estirenos, tales como alfa-metil-estireno, alfa-etil-estireno, etc.; vinilnaftaleno, etc; hidrocarburos aromáticos de aril-halo-monovinilideno, tales como cloroestirenos, 2,4-dibromo-estireno, etc; acrilonitrilo; metacrilonitrilo; acrilatos de alcohol, y metacrilatos de alcohol, acrilamidas, cetonas no saturadas, tales como vinilmetilcetona, metilisopropenilcetona, etc; alfa-olefinas, tales como etileno, propileno, etc; piridinas; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, estearato de vinilo, etc; haluros de vinilo y vinilideno, y similares.

El caucho puede contener hasta aproximadamente

2% de un agente de reticulación basado en el peso del monómero o monómeros formadores del caucho. El agente de reticulación puede ser cualquiera de los agentes convencionalmente empleados para reticular cauchos diénicos, por ejemplo divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes polivalentes, por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, etc.

10 Un grupo preferido de cauchos son los que consisten en desde aproximadamente 75 a 100% en peso de monómeros de alcadieno y desde aproximadamente 0 a 25% en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos de monovinilideno, por ejemplo
15 estireno y nitrilos insaturados, por ejemplo acrilonitrilo o mezclas de los mismos. Los sustratos de caucho particularmente ventajosos son homopolímeros o copolímeros de butadieno de 90 a 95 partes en peso de butadieno y 5 a 10% en peso de acrilonitrilo o estireno.

20 Se prefiere la polimerización en emulsión sobre la polimerización en suspensión o en masa para polimerizar monómeros de caucho puesto que proporcionará un tamaño de partícula que se prefiere para empleo en el presente invento. Además, la polimerización en emulsión de monómeros de caucho produce un látex que es útil en calidad
25

de base o punto de partida para la polimerización en emulsión subsiguiente de los monómeros del superestrato sobre el caucho preformado en la preparación del co polímero de caucho de injerto.

5 Los copolímeros de injerto pueden prepararse por polimerización de monómeros del superestrato en pre presencia del sustrato de caucho preformado, generalmente de acuerdo con técnicas de polimerización de injerto en emulsión convencionales. Los procedimientos preferidos
10 usan una técnica de emulsión para obtener un tamaño de partícula de no más de aproximadamente 0,8 micras para el copolímero de injerto que se prefiere usar en la prác tica del presente invento. En tal polimerización de in- jerto, un látex sustrato de caucho preformado se mezcla
15 generalmente con los monómeros deseados y esta mezcla se polimeriza para combinar químicamente o injertar una por ción de los monómeros del superestrato en el sustrato de caucho. Dependiendo de la relación de monómeros de sustra to de caucho y de las condiciones de polimerización, es
20 posible regular tanto el grado deseado de injerto de los monómeros del superestrato sobre el sustrato de caucho como la polimerización del copolímero matriz no injerta- do. La relación de monómeros a caucho cargado a la zona de reacción de polimerización de injerto es un determi-
25 nante principal de la relación superestrato:sustrato del

5 copolímero de injerto resultante, aunque también pueden ejercer cierto efecto las condiciones de polimerización, la química y tamaño de partícula del caucho, las velocidades de adición de monómero, los agentes de transferencia de cadena etc.

Generalmente se incluye un catalizador de polimerización y la cantidad empleada en general se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 0,001 a 3,0% en peso, y preferiblemente desde aproximadamente 0,005 a 10 0,5% en peso del material polimerizable total, dependiendo de la cantidad exacta de los monómeros y del ciclo de polimerización deseado.

Como es bien conocido, frecuentemente es deseable incorporar reguladores del peso molecular tales como 15 mercaptanos, haluros y terpenos en porcentajes en peso relativamente pequeños, del orden de aproximadamente 0,001 a 2,5% en peso del material polimerizable. Además, puede ser deseable incluir cantidades relativamente pequeñas de agentes antioxidantes o estabilizadores, tales como 20 los fenoles alcohilados convencionales y similares, aunque estos pueden añadirse durante o después de la polimerización.

En los procedimientos de injerto por polimerización en emulsión, los monómeros y el sustrado de caucho se estabilizan en agua mediante el empleo de 25

agentes de emulsificación adecuados, tales como jabones de ácidos grasos, jabones de amonio o metal alcalino de alto peso molecular, alcohol- o alcaril- sulfatos y sulfonatos, sales de ácidos minerales de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Los agentes de emulsificación que han demostrado ser particularmente ventajosos son oleato amónico, palmitato sódico, estearato sódico, y otros jabones sódicos, generalmente el agente de emulsificación se proporciona en cantidades de aproximadamente 0,1 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de los monómeros, y el agua se proporciona en una cantidad de aproximadamente 1 a 4 partes por parte de monómeros, e incluso en relaciones más grandes cuando sea deseable una dilución mayor, todo como apreciarán los expertos en la técnica.

Si se desea, un látex acuoso formado en la polimerización en emulsión del sustrato de caucho puede proporcionar el medio acuoso sobre el cual se injertan los monómeros, con o sin la adición de agentes emulsificantes adicionales, agua y similares. Se emplean convencionalmente diversos iniciadores de polimerización por radicales libres solubles en agua para la polimerización en emulsión del monómero de caucho, incluyendo catalizadores convencionales de tipo peróxido y azoicos, y el látex resultante puede emplearse en calidad de medio acuoso.

so en el cual se mezclan los monómeros del copolímero de injerto. De este modo, el catalizador para la polimerización del caucho puede funcionar del todo o en parte como catalizador para la polimerización del injerto. Sin embargo, pueden añadirse catalizadores adicionales en el momento de la polimerización de injerto.

Las condiciones de polimerización en emulsión típicas incluyen temperaturas en el intervalo de aproximadamente 20 a 100°C con agitación, y preferiblemente en atmósfera inerte. Pueden emplearse presiones de aproximadamente 0,07 a 7 kg/cm², y los monómeros y/o catalizadores adicionales pueden añadirse gradualmente o de modo continuo en una parte del ciclo de reacción. Preferiblemente se continúa la polimerización hasta que sustancialmente la totalidad, es decir más del 90%, de los monómeros hayan polimerizado. Los monómeros restantes y otros diversos componentes volátiles pueden ser separados por destilación del látex, si se desea, pero preferiblemente se dejan permanecer en el látex, que está presto para el siguiente tratamiento.

Además para variar las condiciones de polimerización, el tamaño de partículas de las partículas de injerto del látex en emulsión puede también ser variado por siembra, agitación, variación del tamaño de caucho por aglomeración antes del injerto, técnicas de coagulación, etc. Los métodos de aglomeración preferidos están descritos

tos en las patentes de Estados Unidos 3.558.541 y
3.551.370 de Dalton.

5 El tamaño de partícula del caucho tiene un efecto sobre el nivel de injerto para un copolímero de injerto. Por ejemplo, un porcentaje en peso dado de partículas de caucho de tamaño más pequeño proporcionarán considerablemente mayores superficies específicas para injerto que el peso equivalente de partículas de caucho de tamaño mayor. Por consiguiente, la densidad de injerto puede variar
10 dependiendo del tamaño de la partícula de caucho. Generalmente, las partículas de polímero de injerto más pequeñas tolerarán una relación más elevada de superestrato/sustrato que las partículas de tamaño mayores.

15 El tamaño de las partículas del copolímero de injerto de caucho tiene un efecto significativo en el brillo y las propiedades físicas del producto obtenido por los procedimientos de este invento. Típicamente, el tamaño de partícula en los copolímeros de injerto utilizados en la práctica del presente invento puede variar desde
20 tan poco, como aproximadamente 0,01 micras a hasta tanto como aproximadamente 5,0 micras, y preferiblemente, desde aproximadamente 0,25 a 2,0 micras, dependiendo de las propiedades finales deseadas para un producto dado. Los copolímeros de injerto de caucho preferidos para empleo
25 en la práctica de este invento son los que tienen un ta-

maño de partícula medio en peso de aproximadamente 0,3 a 0,8 micras, y más preferiblemente desde aproximadamente 0,3 a 0,6 micras según se determina por medios conocidos tales como la medida por fotomicrografía, dispersión de la luz u otros ensayos conocidos.

Para los procedimientos de polimerización en emulsión, deseablemente el caucho tiene un grado significativo de reticulación. Con respecto a los copolímeros de injerto, al menos algún grado de reticulación del caucho es inherente durante el procedimiento de polimerización de injerto, y esto puede aumentarse deseablemente mediante la adición de agentes de reticulación o control de las condiciones de polimerización.

Pueden producirse diversos tipos de resinas ABS por el procedimiento de este invento empleando látices de caucho de injerto de partida diferentes, mezclas de dichos látices o látices que contienen partículas de caucho de injerto de más de un tamaño. Ejemplos de clases de resinas de tipo ABS producibles mediante las enseñanzas de este invento incluyen resinas que tienen distribuciones de tamaño de partículas relativamente monodispersas, resinas que tienen dos tamaños de partícula en las que uno es un tamaño de partícula pequeño y el otro es un tamaño de partícula grande, resinas en las que existe un componente de partícula de injerto que se

5 polidispersa en la distribución de tamaño de partículas, que serían tales que el tamaño de partículas medio ponderal varia desde aproximadamente 0,01 a 5,0 micras, preferiblemente desde aproximadamente 0,20 a aproximadamente 2,0 micras, siendo el intervalo más preferido desde 0,3 a 0,8 micras. También, el injerto de caucho puede estar basado en un caucho de bajo injerto y pequeño tamaño de partícula en el que el aglomerado de partículas de bajo injerto forma las partículas grandes en el producto del polímero final.

10 Por ejemplo, específicamente son útiles látices y mezclas de látices que incluyen los de partículas de tamaño monodisperso relativamente grande de aproximadamente 0,3 a 0,8 micras injertados a un nivel de superestrato de injerto desde 30-80 partes por 100 partes de caucho sustrato en el que el tamaño de partículas es monomodal y agudo, obtenidos por polimerización en emulsión directamente o por aglomeración hasta el tamaño deseado, y también partículas de tamaño relativamente mayor polidispersas a través de un margen de tamaños de 0,3 a 0,8 micras injertados al mismo nivel de injerto y obtenidos por polimerización en emulsión y aglomeración escalonada para producir la polidispersibilidad de tamaños. También, por ejemplo, tales látices y mezclas incluyen látices mixtos de tamaños de partícula relativamente grandes del

intervalo de tamaño polidisperso, como anteriormente, pero con un nivel de injerto de 15-40 partes por 100 partes de sustrato junto con un látex de tamaño relativamente pequeño, partículas de elevado nivel de injerto de desde 0,05-0,3 micras y un nivel de injerto de 40-100 partes por 100 partes de sustrato, y látices mixtos de una partícula monodispersa relativamente grande de 0,3 a 2,0 micras y un nivel de injerto bajo de desde 15-40 partes por 100 partes de sustrato junto con el mismo nivel elevado de injerto, látex de partícula de tamaño pequeño como anteriormente. También, las mezclas de látex útiles incluyen, por ejemplo, las de nivel de injerto mixto elevado y las de nivel de injerto bajo partículas pequeñas de 0,05 a 0,3 micras algunas con un nivel de injer^{to} de 40-100 partes por 100 partes de sustrato y algu^{nas} con un nivel de injerto de solamente 10-40 partes por 100 partes de sustrato en donde las partículas de látex se aglomerarán hasta un tamaño de aproximadamente 0,2 a 2,0 micras en la resina de ABS final como resultado del cizallamiento y trabajo mecánico en las etapas de reacción de polimerización en masa en continuo y de desvolatilización.

El látex de copolímero de caucho de injerto o la mezcla de látices que contiene copolímero no injertado según se ha descrito anteriormente se mezcla con un

monómero mixto y un agente de extracción por disolvente para los polímeros. La mezcla puede conseguirse en cualquier forma y orden de adición de modo que el agente de extracción y el látex estén interdispersados totalmente.

5 Preferiblemente dicha mezcla debe conseguirse a regímenes de cizallamiento relativamente bajos. El monómero y la mezcla de disolventes comprende al menos un monómero aromático de monovinilideno insaturado monoetilénicamente o de alquenonitrilo y al menos un disolvente saturado,

10 es decir, átomos de carbono no insaturados para el superestrato del copolímero de injerto de monovinilideno aromático/alquenonitrilo y copolímero no injertado. El agente de extracción mixto contiene al menos aproximadamente

15 5% en peso de dicho disolvente saturado basado en el peso total de tal disolvente más los monómeros. Además, para asegurar una excelente separación del agua la mezcla monómero-disolvente puede contener no más de 50% en peso de monómero aromático de monovinilideno tal como estireno. La mezcla monómero-disolvente de extracción se emplea

20 en una cantidad de 20 a 200 partes de disolvente saturado más monómero de alquenonitrilo por cien partes de sólidos de látex en peso. De aquí, que si un monómero aromático de monovinilideno tal como estireno se encuentra presente en la mezcla total de monómero-disolvente añadido y mezclado con el látex de caucho de injerto puede variar desde

25 a 400 partes por 100 partes de sólidos de látex en peso.

Los monómeros monoetilénicamente insaturados útiles en la mezcla de monómero-disolvente son de las dos clases generales descritas anteriormente. Cuando se desea una resina ABS típica en la que la resina matriz será constituida por un copolímero de acrilonitrilo-estireno entonces los monómeros más preferidos en la mezcla son el estireno y el acrilonitrilo. Sin embargo, pueden emplearse otros monómeros aromáticos de monovinilideno en total o en parte en lugar del estireno, tales como el alfa-metil-estireno, el alfa-etil-estireno, el vinilnaftaleno y similares. Análogamente, pueden emplearse otros monómeros de alquenonitrilo en total o en parte en lugar del acrilonitrilo, tales como el metacrilonitrilo, 2-butenonitrilo, 3-butenonitrilo y similares. Estos monómeros, si se emplean, en la mezcla de monómero-disolvente estarán presentes en la resina matriz en calidad de comonómeros en el copolímero matriz. Puesto que las resinas ABS están constituidas de un modo predominante por matrices de copolímero de acrilonitrilo y estireno estos monómeros son los preferidos en la elección para empleo en la mezcla de monómero-disolvente para extraer los látices de caucho de injerto, y en esta memoria descriptiva el presente invento será descrito en términos de monómeros de estireno y acrilonitrilo. Sin embargo, debe entenderse, que también pueden emplearse, si se desea, los monómeros anteriores.

El disolvente saturado utilizado en la mezcla de monómero-disolvente puede ser cualquiera de los disolventes saturados que hierven entre aproximadamente 25 y 250°C a la presión atmosférica y preferiblemente entre aproximadamente 35 y 180°C que es al menos un disolvente parcial para el superestrato del copolímero de caucho de injerto. Preferiblemente, tal disolvente es a la vez un buen disolvente para el superestrato del copolímero de estireno/acrilonitrilo al mismo tiempo que un disolvente relativamente deficiente o incluso no disolvente para el sustrato de caucho de alcadieno. Los disolventes saturados para el superestrato del copolímero de injerto que pueden emplearse en mezcla con el monómero o monómeros incluyen nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, metoxipropionitrilo, benzonitrilo, isobutironitrilo, cianhidrida de acetona y similares, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona y similares, hidrocarburos cíclicos tales como benceno, etilbenceno, tolueno, xilenos, ciclohexano, metilciclohexano, y similares, hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, tetracloruro de carbono y similares, ésteres carboxílicos inferiores, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de celosolve y similares, ésteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y similares, carbonatos tales

como carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, y si
milares, y formamidas y acetamidas tales como dimetilfor
mamida, dietilformamida, dimetilacetamida, y similares.
Los disolventes saturados preferidos son los selecciona-
5 dos de los nitrilos y cetonas detallados anteriormente,
que representan el mejor equilibrio de propiedades disol
ventes y no disolventes respectivamente para el superes-
trato del copolímero y el sustrato de caucho de alcadie-
no.

10 Las mejoras del presente invento se encuentran
cuando la mezcla de monómero-disolvente contiene al menos
5% en peso de dicha mezcla y al menos uno de los disolven
tes del copolímero SAN saturados. Preferiblemente, tal
mezcla de monómero-disolvente contendrá desde aproximada-
15 mente 10 a aproximadamente 40% en peso de tal disolvente.
Más preferiblemente, el disolvente puede variar desde
aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso.

Generalmente, cuando se encuentra presente una
parte considerable de la mayoría de los monómeros preferi-
20 dos en la mezcla de monómero-disolvente utilizada las par-
tículas de caucho de injerto del látex coagularán inmedia-
tamente o mediante mezcla del látex con la mezcla de monó-
mero-disolvente. Sin embargo, usualmente se prefiere acele-
rar y asegurar completamente tal coagulación del látex. Eg
25 to puede conseguirse por calentamiento moderado del látex

y la mezcla de monómero-disolvente, o, preferiblemente, por adición a la misma de coagulantes de látex conocidos. Tales coagulantes encontrados adecuados incluyen ácidos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido acrílico y metacrílico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, sales tales como sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro sódico, nitrato cálcico, sulfato de magnesio, nitrato de plomo y acetato de plomo, y polielectrolitos tales como óxido de polietileno de alto peso molecular, ácido poliacrílico, poliacrilatos y polimetacrilatos, polialcoholglicoles de alto peso molecular tales como polietilenglicol 3000 y similares así como alginatos y otros polímeros naturales conocidos como coagulantes de látex. Los más preferidos son los coagulantes que se eliminan completamente por separación y eliminación del agua del látex.

El mezclado de la mezcla de monómero-disolvente y el látex de caucho de injerto da generalmente como resultado una rápida extracción de las partículas de caucho de injerto en la mezcla de monómero-disolvente y una separación concomitante de la proporción principal del agua presente en el látex o añadida con el coagulante utilizado. El empleo de un coagulante ayuda a conseguir la separación más completa de este agua en una fase separada. Las partículas de copolímero de caucho de injerto así

como cualquier copolímero SAN no injertado presentes en el látex se absorben rápidamente en la fase de la mezcla monómero-disolvente en la que las partículas de caucho de injerto se encuentran presentes como dispersión. Con
5 el fin de conseguir la formación rápida del caucho de in-
jerto dispersado en la fase de la mezcla de monómero-disolvente, se emplea una cantidad de monómero-mezcla de aproximadamente 20 a 400 partes de mezcla de monómero-disolvente por 100 partes de sólidos del látex, o desde 20 a 200
10 partes del total de mezcla de monómero de alquilonitrilo y disolvente saturado por 100 partes de sólidos del látex. Preferiblemente se emplea una cantidad de tal mezcla de monómero-disolvente de 50 a 300 partes cuando se encuentra presente estireno, o desde 50 a 150 partes de la mezcla de
15 acrilonitrilo y disolvente saturado, por 100 partes de sólidos del látex. La mezcla y extracción se efectúan generalmente a temperatura ambiente, pero pueden realizarse a temperaturas bajas o elevadas de desde 0°C a aproximadamente 160°C; por encima de aproximadamente 80°C dicha extracción
20 se efectuará preferiblemente bajo presión para impedir las pérdidas de monómeros y disolventes.

Después de la extracción del caucho de injerto y el copolímero SAN presentes en la fase orgánica de monómero-disolvente y la formación de una fase de agua separada esta última fase de agua se separa de la fase orgánica.
25 Esta etapa de separación o deshidratación puede realizar-

se por cualquier medio conveniente incluyendo centrifugación, decantación, filtración, o similares. Preferiblemente, para empleo en un procedimiento continuo la separación del agua se efectúa por medios mecánicos que ejercen presión sobre la fase orgánica pastosa o semi-sólida de modo que separen la mayor parte del agua de un modo eficaz y completo. Uno de tales medios adecuados es el aparato separador de tornillo descrito en la solicitud de patente pendiente de R.D. Holstead y C.E. Wyman, Publicación alemana DOS 2.401.595.0 presentada el día 14 de Enero de 1974. Otros medios mecánicos de ejercer presión sobre la masa orgánica y acuosa pastosa pueden ser también empleados para separar la fase de agua separada de la fase orgánica. Generalmente, por tales medios se es capaz de separar y eliminar del 60 al 90% del agua presente en el látex mezclada con la mezcla de monómero-disolvente. La eliminación más completa de tal agua en esta etapa es deseable con el fin de disminuir la cantidad que debe separarse en etapas posteriores del procedimiento tales como la polimerización o desvolatilización.

La fase orgánica que resulta de la extracción del copolímero de caucho de injerto y la separación de la fase de agua libre comprende una dispersión de partículas de copolímero de caucho de injerto en la mezcla

de monómero-disolvente. Esta dispersión orgánica se encuentra en forma de un fluido viscoso, una pasta o un semisólido. También puede describirse como pseudoplástico. Con el fin de que esta dispersión orgánica sea poli-
5 merizada en una polimerización en masa continua debe ser capaz de ser bombeada continuamente para el manejo y la transferencia deseada. Por consiguiente, la viscosidad de la dispersión orgánica se controlará, en un grado tal que transcurra con eficacia el procedimiento de polimeri-
10 zación en masa. Si la viscosidad es excesivamente alta, la bomba desarrolla una presión muy elevada que se requere-
rá para efectuar la transferencia, y también surgirá el peligro de formación de tapones inmóviles en las tuberías de transferencia. Por otra parte, si la viscosidad
15 es demasiado baja, la separación de una fase de agua li-
bre puede estar impedida, o puede requerirse un equipo diferente para la separación. Una ventaja distinta del procedimiento del presente invento reside en la capacidad de controlar y predeterminar el intervalo de viscosidad
20 de tal pasta de dispersión orgánica a un valor deseado por selección de los disolventes orgánicos saturados y específicos y las cantidades de los mismos que han de ser utilizadas en la mezcla de monómero-disolvente. Análogamente, pueden mantenerse simultáneamente niveles óptimos
25 de agua separada por dicha selección de disolventes y sus

cantidades. En general, se ha encontrado deseable producir una dispersión orgánica que tenga un intervalo de viscosidad de aproximadamente 3.000 a 100.000 cps. Para una separación de agua óptima en el separador de tornillo descrito, la dispersión tiene deseablemente una viscosidad de 50.000 a 80.000 cps. Preferiblemente, para otra transferencia y tratamiento dicha dispersión tendrá una viscosidad de aproximadamente 15.000 a 50.000 cps, que puede conseguirse por adición de monómeros y/o disolvente a la dispersión de la que se ha separado agua, como se detalla a continuación. Una dispersión orgánica que tiene una viscosidad dentro del intervalo anterior es transferida de un modo fácil y eficaz por bombeo sin ninguna de las desventajas esperadas para los materiales de muy elevada viscosidad.

La dispersión orgánica de las partículas de caucho de injerto en la mezcla de monómero-disolvente puede someterse a polimerización en masa, preferiblemente a polimerización térmica en masa, sin la adición de monómero insaturado adicional si se desea un producto de resina de contenido muy elevado en caucho tan grande como aproximadamente 40% en peso. Sin embargo, generalmente se prefiere añadir y mezclar con la dispersión orgánica monómero o monómeros insaturados adicionales antes de efectuar la polimerización en volumen o en masa de los monómeros

presentes. Preferiblemente y de modo general dichos monómeros añadidos son estireno o acrilonitrilo o sus mezclas. La adición a la dispersión orgánica puede realizarse de cualquier modo deseado tal como en la tubería de transferencia, en un recipiente separado o, preferiblemente, directamente en el reactor de polimerización.

La polimerización en masa de la dispersión orgánica con o sin la adición de monómeros se efectúa de un modo conocido empleando un equipo o recipientes de reacción de polimerización en masa conocidos. Preferiblemente, tal polimerización en masa es una polimerización térmica efectuada en cualesquiera recipientes de polimerización conocidos adaptados para la separación de los monómeros que no han reaccionado y los disolvente en forma de vapor. Más preferiblemente, la reacción de polimerización térmica en masa se realiza con un control estricto de la temperatura de reacción por medio de la eliminación del vapor del monómero del recipiente de reacción. Puede emplearse cualquier equipo de reacción de polimerización a temperatura controlada desde el cual pueda separarse el vapor de monómero para la etapa de polimerización en masa preferida, incluyendo reactores de tipo depósito agitado, reactores cilíndricos agitados horizontales y otros reactores.

Durante la polimerización en masa los disolven-

tes orgánicos saturados presentes en la mezcla de monó-
mero-disolvente se separan junto con los monómeros que
no han reaccionado en forma de vapor. Estos vapores se
condensan luego y pueden someterse, si se desea, a pro-
5 cesos de destilación para separar una parte o la totali-
dad de los disolventes saturados presentes de los monóme-
ros condensados. Más deseablemente, sin embargo, el con-
densado total de monómeros y disolventes, después de la
separación de cualquier agua que se encuentre presente,
10 se devuelve como reflujo al recipiente de polimerización.
Durante la polimerización en masa el agua restante en la
fase de la dispersión orgánica será eliminada análogamen-
te junto con el monómero y los disolventes saturados en
forma de vapor y será condensada con ellos. Generalmente,
15 este agua condensada formará una fase separada que puede
decantarse o retirarse desde los monómeros y los disol-
ventes presentes antes de su reflujo al recipiente de po-
limerización o recirculación para otro uso. Sin embargo,
este agua puede separarse por destilación si la naturale-
za de los disolventes o los monómeros presentes lo hace
20 deseable.

La reacción de polimerización en masa pueden
controlarse variando la naturaleza y las cantidades de
las corrientes alimentadas a ella y las condiciones de la
25 misma para producir un producto de resina ABS deseada. Co

mo es bien conocido, frecuentemente es deseable incorporar reguladores del peso molecular o agentes de transferencia de cadena en la polimerización del copolímero matriz en cantidades relativamente pequeñas. Tales agentes de transferencia de cadenas como los mercaptanos, haluros y terpenos pueden añadirse en cantidades que oscilan entre 0,001 y 2,0% en peso, si se desea. El producto consistirá en un copolímero matriz deseado de una composición seleccionada preferiblemente un copolímero de estireno-acrilonitrilo, o SAN, y una dispersión en el mismo de partículas de caucho de injerto para producir el contenido de caucho deseado. Pueden producirse resinas que tienen un contenido de caucho de entre 5 a 35% en peso o superior en la matriz del copolímero. La reacción de polimerización en masa puede controlarse para producir una solución de copolímero en los monómeros que no han reaccionado de cualquier composición deseada, preferiblemente de aproximadamente 40 a 75% en peso de sólidos de copolímero en monómeros que no han reaccionado. El producto de la reacción de polimerización térmica en masa preferida generalmente se encuentra en la forma de una masa fundida caliente de tal composición a una temperatura de aproximadamente 130°C a 200°C dependiendo de las condiciones de temperatura de la polimerización.

El producto fundido en caliente de la polimeri-

zación en masa se retira continuamente del reactor y después de ello se somete a una o más etapas de desvolatilización para separar los monómeros restantes sin reaccionar y el disolvente saturado y las trazas residuales de agua. Tal desvolatilización se realiza de un modo conocido en cualquier aparato desvolatilizador deseado, bien sea del tipo de película agotada o de hebra en caída. El tratamiento de desvolatilización se realiza generalmente a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 140°C y 280°C a presiones reducidas de 0,01 a 800 mm de Hg absolutos, preferiblemente a desde aproximadamente 180 a 260°C y a presiones de 2 a 200 mm de Hg absolutos. El producto de la etapa de desvolatilización es la composición de producto de resina sustancialmente exenta o libre de monómeros que no han reaccionado así como de disolvente y agua. Tal contenido de monómero residual o incluso la falta de los mismos se reduce a menos de 1,0% en peso y deseablemente a menos de 0,4% en peso.

Los monómeros que no han reaccionado, el disolvente y el agua se separan en la masa fundida de resina de polímero en forma de vapor por la desvolatilización. Estos vapores generalmente se condensan y recuperan para nueva utilización. Los líquidos condensados pueden separarse en una corriente de monómero y disolvente y una corriente de agua para deshecho, si se desea. Sin embargo,

se prefiere, recircular el condensado total de monómeros y disolventes, con o sin separación del agua condensada, para reutilizarlos como mezcla de monómero-disolvente para la extracción y separación del agua de los látices de caucho de injerto adicionales en un procedimiento continuo o semicontinuo. Dependiendo de la selección del disolvente o disolventes orgánicos saturados, la mezcla de monómero-disolvente deseada puede reconstituirse mediante la adición de monómeros de nueva aportación, preferiblemente estireno y/o acrilonitrilo, y, bajo ciertas circunstancias de disolventes saturados adicionales. Si se emplea un disolvente altamente miscible con el agua las pérdidas del mismo en la fase de agua, pueden requerir la adición de dicho disolvente para reconstituir la mezcla de monómero-disolvente deseada para la extracción y separación de agua. Por consiguiente, frecuentemente es preferible recircular el condensado de desvolatilización total, incluyendo el agua condensada con él, para reducir al mínimo la pérdida de tales disolventes miscibles con el agua, y esto se ha encontrado que es un método adecuado que no es perjudicial para las etapas de extracción y separación de agua.

Después de la separación del producto de resina desvolatilizado de la etapa de desvolatilización generalmente en forma de una masa fundida se configura en hebras

u otras formas mediante el empleo de boquillas de formación de hebras u otros medios convencionales y después se enfría, se corta o transforma en nódulos del tamaño final deseado y se almacena o envasa para transporte. Las
5 operaciones finales pueden todas realizarse de modos convencionales a través del empleo de equipos y dispositivos conocidos.

La práctica del presente invento se ilustra haciendo referencia a los ejemplos siguientes, en los que
10 todas las partes se expresan en peso a no ser que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1A

Se emplearon diversas relaciones de monómero de estireno y disolvente de acetonitrilo en calidad de mezcla
15 de monómero-disolvente para separar agua de una mezcla coagulada de partículas de caucho injertado a diferentes temperaturas. El látex de partida consistía en una mezcla de 40 partes de un caucho de injerto de 0,68 micras que tenía 20 partes de un superestrato de copolímero SAN injertado
20 por 100 partes de un caucho de 97% de butadieno y 3% de estireno y 60 partes de un injerto de 0,28 micras del mismo caucho que tenía 50 partes de superestrato de copolímero SAN injertado por 100 partes de caucho, habiendo sido injertado ambos superestratos simultáneamente por polimerización en emulsión con 40 partes por 100 partes de cau-
25

cho de una mezcla 70/30 de estireno/acrilonitrilo. El contenido de sólidos del látex era 35% en peso. Este látex se diluyó con agua, se coaguló por adición de aproximadamente 3 partes en peso por parte de látex y
5 una solución acuosa del 2% de $MgSO_4$, y el agua libre se separó por centrifugación para obtener un grumo húmedo de 37,8% de sólidos.

La adición de estireno variaba desde 10 a 40% de la mezcla de monómero-disolvente total supuesta para
10 la polimerización en masa, mientras que la adición de acetónitrilo variaba desde 10 a 30% de la misma. El procedimiento implicaba la adición de una cantidad pesada de acetónitrilo a una muestra de 50 g del grumo húmedo coagulado y luego la adición de una cantidad pesada del estireno
15 con agitación para producir una dispersión uniforme. Cuando la agitación se detuvo se formaron generalmente dos fases, con una fase de agua visible en forma de gotas individuales. Cualquier fase de agua libre que se formaba fue decantada de la mezcla de monómero-disolvente más la
20 pasta de caucho.

Muestras de 20 g de la dispersión o pasta de monómero-disolvente fueron centrifugadas a 4.000 revoluciones por minuto durante 5 minutos y se midió el volumen y el peso de la fase de agua separada, incluida la que se
25 decantó. Se determinó el porcentaje de agua inicial pre-

sente separada. los resultados se exponen en la tabla
 LA que figura a continuación.

TABLA LA

5	Experiencia A una temperatura de 25°C	Disolvente añadido g.		Dispersión a partir de 20 g.	
		estireno	ACN	H ₂ O total se parada, g.	% de H ₂ O re cuperada
	1	8,3	9,6	19,5	62,7
	2	8,3	19,2	19,2	61,7
	3	8,3	28,7	24,8	79,7
10	4	16,5	9,6	9,3	29,9
	5	16,5	19,2	15,9	51,1
	6	16,5	28,7	22,9	73,6
	7	24,8	9,6	17,8	57,2
	8	24,8	19,2	13,9	44,7
15	9	24,8	28,7	20,9	67,2
	10	33,1	9,6	0	0
	11	33,1	19,2	4,2	13,5
	12	33,1	28,7	14,7	47,3
20	A una temperatura de 65°C				
	13	8,3	9,6	13,6	43,7
	14	8,3	19,2	13,1	47,1
	15	8,3	28,7	18,3	58,8
	16	16,5	9,6	12,3	39,5
25	17	16,5	19,2	16,0	51,4

Experiencia A una temperatura de 65°C	Disolvente añadido g.		Dispersión a partir de 20 g.	
	estireno	ACN	H ₂ O total separada, g.	% de H ₂ O recuperada
18	16,5	28,7	18,3	58,8
19	24,8	9,6	14,1	45,3
20	24,8	19,2	10,8	34,7
21	24,8	28,7	13,3	42,8
22	33,1	9,6	8,1	26,0
23	33,1	19,2	7,4	23,8
24	33,1	28,7	6,0	19,3

10

EJEMPLO 1B

15

20

25

Se repitió el experimento anterior empleando el mismo látex de caucho de injerto mezclado de 35% de sólidos en peso que no tenía coagulante incorporado en lugar del grumo húmedo coagulado anterior. En este caso se utilizaron de 40 a 70 ml de acetonitrilo en calidad de primera adición a muestras de 100 g del látex y sucesivamente porciones de 5 ml de estireno hasta que apareció una fase de agua transparente. La dispersión de látex fue agitada con un agitador de turbina. Cuando se detuvo la agitación la fase de agua separada fue decantada de la dispersión de caucho de injerto en la mezcla de monómero-disolvente, y se midieron las cantidades de tal fase de agua separada y las de fase de monómero-disolvente restantes.

Fue registrado el aspecto físico del monómero-disolvente más la fase de caucho de injerto y los resultados

se recogen en la tabla IB que figura a continuación.

TABLA IB

Disolvente ACN, ml.	Estireno ml.	Monómero/disolvente Aspecto	Fase peso g.	% de ACN en fase	H ₂ O Separado	
					g.	%
70	15	Fluido	80	30,8	50,5	78
50	20	Terrón en pasta	84	25,9	55	84
60	-	Fluido	86	27,5	54	84
40	25	Terrón en pasta	92	22,6	48	74

10

EJEMPLO II

15

Se repitió el experimento anterior empleando el mismo látex de caucho de injerto que se ha descrito anteriormente y una mezcla de acetona y acrilonitrilo en calidad de mezcla disolvente/monómero para separar agua. En este caso, se utilizaron mezclas de 20 a 56 ml de acetona y de 10 a 30 ml de acrilonitrilo por muestras de 100 g de látex con la adición de monómero de estireno indicada a continuación. La dispersión de látex fue agitada como en el Ejemplo II. La fase de agua fue decantada y medida y los resultados se registraron en la Tabla 2 que figura a continuación. En cada muestra la dispersión de monómero-disolvente y caucho de injerto formaba una fase de pasta relativamente fluida.

20

25

Tabla 2

	<u>Disolvente, ml</u>		<u>Estireno, ml</u>	<u>Fase de agua</u>		<u>% de agua separada</u>
	<u>Acetona</u>	<u>AN</u>		<u>ml</u>	<u>% de acetona</u>	
	40	10	20	62	19,5	69
	56	14	20	80	31	74
5	30	20	5	72	19	75
	20	30	0	62	16	68

EJEMPLO III

Se emplearon una serie de disolventes saturados para separar el agua de un látex junto con mezclas de monómeros de estireno y acrilonitrilo en la relación aproximada que tales monómeros llevarían en una corriente alimentada a una reacción de polimerización en masa para producir un copolímero matriz de SAN. El látex utilizado era una partícula de caucho bimodal de una emulsión de caucho de 97% de butadieno y 3% de acrilonitrilo injertado a 40 partes por 100 partes de caucho con un copolímero 70/30 de estireno/acrilonitrilo y que contenía dos tamaños de partículas de caucho injertado, siendo un tamaño de aproximadamente 0,7 micras y el otro de aproximadamente 0,3 micras. A muestras de 100 g de este látex se añadieron las diversas cantidades indicadas de los disolventes enumerados en la Tabla 2, así como las cantidades indicadas de acrilonitrilo y de una mezcla 60/40 de estireno y acrilonitrilo. La última fue diseñada para aproximarse a la parte de monómero recuperada de una corriente de recirculación simulada proce-

dente de la desvolatilización de una resina de copolí-
 mero de tipo ABS. El experimento fue diseñado para ensa-
 yar la eficacia de separación de agua de las mezclas de
 monómero-disolvente limitadas en las cantidades de acrí-
 lonitrilo a aquellas presentes en la carga de polimeriza-
 5 ción en masa para producir una resina ABS de un contenido
 en caucho elevado, es decir, mayor del 20% en peso. La fa-
 se de agua que se separó por adición de los monómeros y
 los disolventes ensayados fue decantada y medida. Análo-
 10 gamente fueron determinadas la cantidad de pérdidas de
 partículas de caucho con la fase de agua separada. Los re-
 sultados se recogen en la Tabla III que figura a continua-
 ción.

TABLA III

15	Disolvente	Látex gr.	AN, gramos	Disolvente, gramos	S/AN, 60/40, gramos	Agua separada ml	Pérdidas de sólidos, %
	Ninguno	100	15	-	24	62	0,5
		100	15	-	34	58	0,5
		100	15	-	40	57	0,5
20	Propionitri- lo	100	15	7,7	16,3	63	0,5
		100	0	30	0	70	0,5
	Acetona	100	15	7,7	16,3	68	1-3
	Cianhidrina	100	5	13,6	20	64	0,5
	Acetato de	100	15	7,7	16,3	66	0,5
25	celosolve	100	15	16,8	73,2	58	0,5

	Disolvente	Látex gr.	AN, gramos	Disolvente, gramos	S/AN, 60/40 gramos	Agua separada ml.	Pérdidas de sólidos, %
	Propileno Carbonato	100	15	7,7	16,3	62	0,5
	Butironitri lo	100	15	7,7	16,3	62	0,5
	Benzonitrilo	100	15	7,7	16,3	62	0,5
5	Acetato de etilo	100	15	7,7	16,3	62	0,5
	B-metoxi-	100	15	7,7	16,3	66	1-3
	propionitrilo	100	10	7,7	16,3	68	1-3
		100	10	16,8	23,2	65	0,5
		100	10	13,6	20	68	0,5
10		100	5	13,6	20	70	1-3
		100	0	20	20	73	1-3
		100	5	20	20	69	0,5
		100	0	18,6	20	67	0,5
	Dimetil-	100	20	13,6	23,3	77	0,5
	formamida	100	15	7,7	16,3	75	1-3
15		100	15	13,6	20	79	0,5
	Tolueno	100	15	7,7	20	55	1-3
	Acetonitrilo	100	15	7,7	16,3	66	0,5
	Cloroformo	100	15	7,7	16,3	60	0,5

EJEMPLO IV

20 En este ejemplo se ilustra la capacidad para variar y ajustar la viscosidad de la dispersión de monómero-disolvente en pasta con agua separada antes de la polimerización en masa variando las proporciones de monómero, disolvente y látex. Las cantidades indicadas de los disolventes citados más

25 las cantidades indicadas de una mezcla 60/40 de monómeros de

estireno/acrilonitrilo fueron empleadas en calidad de
 mezcla para separación de agua. Muestras de 100 gramos
 del mismo látex que el empleado en el Ejemplo III ante
 5 terior fueron coaguladas con 10 ml de una solución acuosa
 al 4% de $Al_2(SO_4)_3$. Después de la adición de tanto el
 disolvente como los monómeros, ocurrió la separación de
 las fases orgánicas y acuosas y se decantó la fase de
 agua. A las muestras de la dispersión producidas se añadió
 10 suficientes cantidades adicionales de la mezcla de
 disolvente-monómero anterior y/o una mezcla 70/30 de monó-
 meros de estireno y acrilonitrilo para producir una re-
 sina ABS de contenido en caucho 28, 23, 18 o 13% por po-
 limerización en masa de la misma hasta al menos un conte-
 nido de sólidos del 65%. La viscosidad en centipoises de
 15 cada mezcla previa antes de la reacción fue determinada
 en un viscosímetro Brookfield a 6 revoluciones por minu-
 to y se detalla en la Tabla 4A que figura a continuación.

TABLA 4A

Disolvente	Mezcla para la separación de agua, g		Adiciones g.		Viscosidad producto	
	<u>Disolvente</u>	<u>60/40</u> <u>S/AN</u>	Mezcla <u>70/30</u> para separación de <u>agua</u>	<u>S/AN</u>	% de <u>caucho</u>	Centi <u>poises.</u>
Propioni- trilo	15	31	-	50	28	>100.000
"	"	"	-	69	23	43.000
"	"	"	-	97	18	5,400
"	"	"	-	148	13	400
25	12	25	9	50	28	50.000

	<u>Disolvente</u>	<u>Mezcla para la separación de agua, g.</u>		<u>Adiciones g.</u>		<u>Viscosidad producto</u>	
		<u>Disolvente</u>	<u>60/40</u> <u>S/AN</u>	<u>Mezcla para separación de agua</u>	<u>70/30</u> <u>S/AN</u>	<u>% de caucho</u>	<u>Centi-poise</u>
5		19,3	26,7	-	50	28	69.400
		15,5	20	10,5	50	28	26.000
	Butiro-nitrilo	19,3	26,7	-	50	28	>100.000
		13,6	10,6	13,8	50	28	29.400
		11,0	16	20	50	28	19.400
10	B'-Metoxi propio-nitrilo	15	31	-	50	28	>100.000
	"	"	"	-	69	23	85.300
	"	"	"	-	97	18	7.000
	"	"	"	-	148	13	500
	Metiletilcetona	15	31	-	50	28	>100.000
	"	"	-	69	23	>100.000	

15 Se realizó un experimento similar utilizando una variedad de coagulantes y se determinó el efecto sobre la viscosidad de las premezclas de adición. A muestras de 100 gramos del mismo látex que el del Ejemplo III se añadieron las cantidades indicadas de cinco soluciones coagulantes acuosas diferentes.

20 Después se añadieron a látices coagulados 15 gramos de disolvente de propionitrilo y 31 g de una mezcla 60/40 de estireno y acrilonitrilo. La fase de agua que se formó se separó y midió. Las pérdidas de sólidos fueron muy bajas para todas las muestras, oscilando entre 0 y 0,3% en peso.

25

A continuación a la dispersión de monómero-disolvente se le añadió suficiente cantidad de mezcla 70/30 de estireno/acrilonitrilo para producir una premezcla de reacción que contenía los porcentajes indicados de caucho que se han descrito anteriormente. Se determinaron las viscosidades en centipoises de las diversas premezclas en un viscosímetro Brookfield a 6 revoluciones por minuto. La última muestra utilizó 19,7 gramos de propionitrilo y 26,7 gramos de estireno/acrilonitrilo en una mezcla 60/40 pero fue sometida al mismo tratamiento. Los resultados se ponen en la Tabla 4B que figuran a continuación.

TABLA 4B

<u>Solución coagulante</u>		<u>Látex</u> <u>pH</u>	<u>Agua</u> <u>separada</u> <u>ml.</u>	<u>Caucho en</u> <u>el produc</u> <u>to, %</u>	<u>Viscosidad,</u> <u>cps</u>
15	A. 10 ml. 4% Al ₂ (SO ₄) ₃	4,1	60	28	>100.000
				23	43.100
				18	5.400
				13	400
	B. 5 ml. 25% PEOx + 4 ml. 10% KOH	7,1	58	23	>100.000
				18	14.800
20	C. 5 ml. 25% PEOx + 5ml. 4% Al ₂ (SO ₄) ₃ + 4 ml. 10% KOH	7,1	65	18	9.800
	D. 5 ml. 25% PEOx + 5 ml 4% MgSO ₄ + 4 ml. 10% KOH	7,1	62	28	>100.000
				23	>100.000
				18	35.000
				13	475
	E. 10 ml. 4% MgSO ₄ + 4ml. 10% KOH	7,1	60	28	91.000
				23	31.400

x PEO es óxido de polietileno de peso molecular aproximadamente = 4×10^6 .

Se realizó un experimento similar empleando uno de los coagulantes anteriores pero a valores de pH diferentes. En este experimento muestras de 100 gramos del mismo látex que el del Ejemplo III ajustadas al valor del pH indicado fueron coaguladas con 10 ml de una solución acuosa al 4% de $Al_2(SO_4)_3$. Luego se añadió a cada muestra de látex coagulado 13,6 gramos de disolvente de butironitrilo y 18,6 gramos de una mezcla 60/40 de monómeros de estireno y acrilonitrilo. La fase de agua fue separada y medida. De nuevo las pérdidas de sólidos eran muy bajas, es decir menores del 0,5% en peso. La viscosidad en cada fase de dispersión de monómero-disolvente fue determinada como antes y se indica en la Tabla 4C que figura a continuación.

15

TABLA 4C

<u>Ajuste del pH del látex</u>	<u>Separación de agua, ml</u>	<u>Caucho en el producto, %</u>	<u>Viscosidad, cps</u>
Ninguno, pH 4,0	61	28	29.400
HCl añadido a pH 2,5	61	28	26.800
20 KOH añadido a pH 7,0	67	28	>100.000

20

EJEMPLO V

Este ejemplo demuestra el procedimiento de separar agua en un látex de caucho injertado con disolvente de acetónitrilo y monómero de estireno, seguido por la adición posterior de monómeros de estireno y acrilonitrilo, y

25

polimerización continua en volumen para formar una resina ABS terminada con un contenido en caucho del 23%.

Un látex de copolímero de butadieno/acrilonitrilo de 97/3 que tenía tamaños de partículas de 40% de 0,63 micras y 60% de 0,25 micras en partículas bimodales fue injertado por polimerización de injerto en emulsión a 50°C con 40 partes por 100 partes de caucho de una mezcla de monómero 70/30 de estireno/acrilonitrilo. Después de que la reacción hubo alcanzado una conversión de más del 96% se obtuvo un látex de caucho injertado de 35% de sólidos, 23,5% de caucho. 15 kg del látex anterior junto con 1 kg de una solución de coagulante de sulfato de aluminio acuoso al 13,6%, 7,08 kg de acetonitrilo y 4,27 kg de monómero de estireno fueron cargados a una depósito agitado durante 2-3 minutos. Se detuvo la agitación y la fase orgánica se dejó que subiera a la superficie de la fase libre de agua. La fase de agua fue retirada y se encontró que la fase orgánica comprendía:

6,36 kg de sólidos (caucho de injerto + copolímero de SAN)
3,13 kg de agua
3,90 kg de acetonitrilo
4,27 kg de estireno
17,66 kg en total.

Se formó una premezcla de reacción añadiendo a

la pasta anterior 9,17 kg de estireno y 6,90 kg de monómero de acrilonitrilo.

La mezcla alimentada resultante se sometió luego a polimerización continua en masa hasta una conversión del 60% de sólidos a 143°C y una presión de 1,1 kg/cm² en un recipiente de reacción agitado en continuo que funcionaba con un llenado del 65% con temperatura controlada por vaporización y reflujo de los monómeros presentes.

El producto fundido en caliente del reactor de polimerización en masa continuo fue sometido a desvolatilización por película agotada para eliminar los monómeros que no habían reaccionado y las trazas de disolvente y agua a 230°C bajo vacío. Esto fue seguido a continuación por formación de hebras, enfriamiento y formación de nódulos de la masa desvolatilizada para producir una resina de tipo ABS de un contenido de caucho del 23%. La resina producida poseía excelentes propiedades para los usos habituales de tales resinas ABS.

EJEMPLO VI

Este ejemplo demuestra el procedimiento de separación de agua en un látex de caucho injertado con butironitrilo, estireno y acrilonitrilo empleando un método similar del Ejemplo V. En este caso la mezcla de disolvente/monómero utilizada en la separación de agua del látex es idéntica, después de la eliminación de agua, a la ob-

tenida por la desvolatilización del producto de polimerización continua, y por consiguiente la mezcla condensada de disolvente y monómeros que no han reaccionado puede recircularse a la etapa de separación de agua para emplearla de nuevo.

El látex empleado era una mezcla de los siguientes dos látices injertados separadamente: (1) 40% de un caucho de copolímero 97/3 de butadieno/acrilonitrilo de 0,63 micras con 20 partes por 100 partes de caucho de un copolímero 70/30 de estireno/acrilonitrilo por polimerización de injerto en emulsión a 80°C, y (2) 60% de un copolímero 97/3 de butadieno/acrilonitrilo de 0,35 micras injertado similarmente con 45 partes por 100 partes de caucho del copolímero 70/30 de estireno/acrilonitrilo.

Los látices mezclados tenían un tamaño de partícula medio de 0,46 micras y un contenido de sólidos de 31% con 22,9% de caucho.

El látex mezclado anterior fue dosificado a un dispositivo de tornillo mecánico para separar la fase de agua de la fase de pasta orgánica con una solución coagulante, disolvente de butironitrilo y monómeros de estireno y acrilonitrilo a los caudales mostrados a continuación. El dispositivo empleado era el separador de tornillo descrito e ilustrado en la solicitud de patente alemana pendiente DOS 24015950 de Holstead and Wyman.

Kg/hora

	Látex	8,17			
	Butironitrilo	0,82	(25% de mezcla de disolvente/monómero)		
	Estireno	1,23	(37,5% de " " ")		
5	Solución de $Al_2(SO_4)_3$ al 4% de acrilonitrilo	1,23	(37,5% de " " ")		

Después de la separación de la fase de agua en el separador de tornillo la fase de dispersión de pasta orgánica contenía alrededor de 2 kilos/hora de caucho y tenía la siguiente composición en kilos por hora.

Kg/hora

	Sólidos	2,53
	Agua	0,83
15	Butironitrilo	0,73
	Estireno	1,23
	Acrilonitrilo	0,95
	<hr/>	
	Total	6,27

Después de la separación de la pasta orgánica anterior se preparó una premezcla de reacción por mezcla en discontinuo de 27,97 kg de la pasta con 20,52 kg de estireno, 2,01 kg de butironitrilo y 12,80 kg de acrilonitrilo. La premezcla tenía una viscosidad de 7.000 cps y contenía 11,30 kg de sólidos, 3,72 kg de agua y 49,07 kg de butironitrilo, estireno y acrilonitrilo.

La mezcla de alimentación anterior se polimerizó continuamente en masa hasta una conversión del 60% de sólidos, excluyendo el agua, en un recipiente de reacción horizontal agitado continuamente que funcionaba con un llenado del 50% del tipo descrito en la patente de Estados Unidos 3.751.010 de George A. Latinen a 154°C y 8,4 kg/cm². La masa fundida del reactor se descargó continuamente en un desvolatilizador de película agotada para la separación del agua residual, el disolvente y los monómeros que no habían reaccionado del producto. La desvolatilización se efectuó bajo vacío a 230°C y el producto desvolatilizado fue transformado en hebras, enfriado y nodulizado para producir una resina ABS de un contenido en caucho del 23%. La resina ABS producida poseía excelentes propiedades físicas. El líquido condensado separado por el desvolatilizador puede ser reutilizado en la etapa de separación de agua del látex, con o sin separación del agua condensada, sin ajuste de la composición.

EJEMPLO VII

Este ejemplo demuestra la separación de agua de un látex de caucho injertado con propionitrilo, estireno y acrilonitrilo empleando la misma técnica descrita en el Ejemplo VI. La composición de disolvente/monómero utilizada para la separación de agua era la misma que la separada

por el desvolatilizador y condensada, y este condensado era adecuado para ser usado de nuevo en la etapa de separación de agua.

5 El látex empleado era el mismo que el látex mezclado descrito en el Ejemplo VI y se le separó el agua en el mismo separador de tornillo utilizado aquí. La alimentación dosificada al separador de tornillo fue la misma que la descrita en el Ejemplo VI excepto para los siguientes caudales de disolvente y monómero.

10

	<u>kg/hora</u>			
Propionitrilo	0,61	(25%	de mezcla de disolvente/monómero)	
Estireno	0,94	(37,5	" " ")	
Acrilonitrilo	0,94	(37,5	" " ")	

15 Después de la separación de la fase de agua por el separador de tornillo la dispersión de pasta orgánica contenía 1,07 kg/cm² por hora de caucho y tenía la siguiente composición:

	<u>Kg/hora</u>
Sólidos	2,53
20 Agua	0,87
Propionitrilo	0,50
Estireno	0,94
Acrilonitrilo	<u>0,68</u>
Total	5,52

25 Una alimentación de premezcla para el reactor fue

preparada por mezcla en discontinuo de 13,61 kg de la pasta anterior con 16,34 kg de estireno, 2,36 kg de propionitrilo y 10,62 kg de acrilonitrilo. La premezcla mezclada alimentada tenía una viscosidad de 2.500 cps y contenía
5 8,51 kg de sólidos, 291 kg de agua y 36,90 kg de propionitrilo, estireno y acrilonitrilo.

La alimentación de premezcla anterior fue luego continuamente polimerizada en masa hasta una conversión del 60% de sólidos, excluyendo el agua, del mismo modo y en el mismo equipo utilizado en el Ejemplo VI a una temperatura
10 de 156°C y una presión de 8,8 kg/cm², con un llenado del 50% del reactor. La masa fundida producida en el reactor fue desvolatilizada del mismo modo que en el Ejemplo VI para producir un producto de resina ABS que poseía excelentes
15 propiedades físicas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Diciembre de 1973, bajo el número 428.154, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se
25 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

de Invención en España, por VEINTE años, son los que se re-
cogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento industrial mejorado para
producir resinas de tipo ABS que tienen partículas de cau-
cho de alcadieno injertado con monómeros aromáticos de mo-
novinilideno y de alquenonitrilo dispersadas en un copolí-
mero matriz de un monómero aromático de monovinilideno y un
10 sión un elastómero de alcadieno con un monómero aromático
de monovinilideno y un monómero de alquenonitrilo para ob-
tener un látex de caucho injertado, (b) mezclar con dicho
látex de caucho injertado de 30 a 400 partes por 100 partes
de sólidos de látex en peso de una mezcla de al menos un
15 monómero aromático de monovinilideno o un monómero de al-
quenonitrilo y al menos un disolvente saturado para el co-
polímero de estireno/acrilonitrilo que hierve entre 25 y
250°C a la presión atmosférica en una cantidad de al menos
5% en peso de dicho disolvente saturado, basada en el peso
20 total del disolvente más los monómeros y en donde dicha mez-
cla de disolvente-monómero contiene no más de 50% en peso
de dicho monómero aromático de monovinilideno, (c) extraer
dichas partículas de látex de caucho injertado en la mezcla
de monómero y disolvente para formar una fase de dispersión
25 en ella y una fase de agua libre separada, (d) separar di-

cha fase de agua libre de dichas partículas de caucho injertado y dicha fase de disolvente-monómero, y (e) someter dichas partículas de látex de caucho injertado y la dispersión de disolvente-monómero a condiciones de polimerización en masa para producir una resina que tiene un caucho de alcadieno injertado dispersado en un copolímero matriz de monómero aromático de monovinilideno y un monómero de acetonitrilo.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho monómero monoetilénicamente insaturado en la mezcla de disolvente-monómero es estireno o acrilonitrilo.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho disolvente saturado es acetonitrilo, butironitrilo, propionitrilo, beta-metoxipropionitrilo o metiletilcetona.

4º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade un monómero adicional monoetilénicamente insaturado a la polimerización en masa del mismo.

5º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichas condiciones de polimerización en masa son condiciones de polimerización en masa en continuo.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichas condiciones de polimerización en masa son condiciones de polimerización en masa en continuo.

cación 1ª, caracterizado porque dicho látex de caucho injertado se coagula antes de la extracción en dicha mezcla de disolvente-monomero.

5 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la separación de dicha fase de agua libre se efectúa en un separador mecánico que ejerce presión sobre dicha fase de dispersión.

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichas condiciones de polimerización en masa incluyen un control estricto de la temperatura de polimerización por retirada de vapor de monómero de dicha polimerización.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el elastómero de alcadieno es un copolímero de butadieno injertado con monómeros de estireno y acrilonitrilo, la mezcla de disolvente-monomero contiene de 10 a 40% de dicho disolvente, añadiéndose una mezcla de estireno y acrilonitrilo a dicha dispersión antes de la polimerización en masa de la misma y dichas condiciones de polimerización en masa son condiciones de polimerización en masa en continuo a una temperatura de 130°C a 200°C en un reactor horizontal agitado continuamente con control estricto de la temperatura de polimerización por retirada del mismo del vapor de monómero.

25 10ª.- Un procedimiento industrial mejorado para

producir resinas de tipo ABS.

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

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

Madrid,

P.A. - 7 ENE. 1975

10

Oscar de Elzaburu
P. A. Feder.



15

20

25

24-12-74 cal.

- 60 -