

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 NUMERO	10 A1
	436.997	
	12 FECHA DE PRESENTACION	
	25.4.75	

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES:		
11 NUMERO	12 FECHA	13 PAIS
P 24 20 358.5	26 de abril de 1.974	Alemania
14 FECHA DE PUBLICIDAD	15 CLASIFICACION INTERNACIONAL	16 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
17 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO.		
18 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
19 INVENTOR (ES)		
Dr.Karl-Heinz Ott, Dr.Gert Humme, Dr.Dietmas Kranz y Dr.Harry Röhr.		
20 TITULAR (ES)		
21 REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,		

436397

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 15 721-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de compuestos
de moldeo.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un
procedimiento para la obtención de compuestos de
moldeo termoplásticos del tipo ABS, con propieda-
des mejoradas en comparación con los compuestos
de moldeo ABS conocidos, especialmente buena tena

idad, fácil procesabilidad y alto brillo superficial. El nombre ABS se deriva de los monómeros acrilonitrilo, butadieno y estireno (ú homólogos de los mismos) de los cuales están fabricados estos compuestos.

5 Los compuestos de moldeo ABS son materiales sintéticos de dos fases; forman una mezcla polímera microheterogénea. Un material elastómero basado en butadieno, estireno, acrilonitrilo se dispersa, como la fase discontinua, en un copolímero termoplástico de estireno-acrilonitrilo como matriz, denominado a continuación también como matriz de resina, matriz SAN ó resina SAN. Cuando la fase interior discontinua es un polímero de injerto de estireno y acrilonitrilo (SAN) en un homo- o copolímero de butadieno (base de injerto), el polímero de injerto se transforma en un polímero de injerto ABS.

10 Las propiedades físicas de los polímeros de injerto ABS se derivan solo parcialmente de las propiedades de sus dos componentes polímeros. Las propiedades más importantes se derivan de la estructura de dos fases compuesta de una fase de goma enlazada en una matriz termoplástica dura y frágil.

15 Por ejemplo, la tenacidad y el brillo superficial se influncian inversamente por el tamaño de partícula y la estructura de la fase de goma y la cantidad en la cual está presente en el compuesto de moldeo. Si un polímero de injerto ABS con un grado de injerto $\left[\begin{array}{l} \text{el grado de injerto } G \text{ (valor } G) \text{ es la proporción } \frac{\text{SAN- de injerto}}{\text{espina}} \text{ , un número sin dimensión} \\ \text{ } \end{array} \right] G \geq 0,6$ ("valor G", " grado real de injerto") para un diámetro de partícula medio de 0,1 μ .

20 $\left[\begin{array}{l} \text{medido por ultracentrifugado (W. Scholtan, H.Lan-} \end{array} \right]$

5 ge, Kolloid Z. y Z. Polymere 250 (1972) 782, 769), ó medido por microscopia electrónica seguido de contado de partículas (G. Kampf, H. Schuster; Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970) 111-129). El diámetro de partícula siempre significa el valor d_{50} . $\sqrt{\quad}$ se dispersa en la matriz de resina, los compuestos de moldeo obtenidos son de tenacidad moderada, pero de alto brillo superficial con independencia de su contenido en polímero de injerto ABS (y, por lo tanto, de su contenido de goma). Con un grado de injerto G del polímero de injerto 10 de 0,2 el compuesto de moldeo obtenido tiene alta tenacidad, pero una superficie mate, ya que las partículas de polímero de injerto ABS, con una envoltura de injerto incompleta, se aglomeran durante el procesamiento termoplástico formando partículas con un diámetro de $\geq 1,0 \mu$, de manera que la superficie de la pieza moldeada presenta irregularidades superficiales que dispersan la luz en gran escala y, por lo tanto, le dan un aspecto mate.

15 Con diámetros de partícula medios desde 0,35 a 0,5 μ es posible establecer un compromiso entre la tenacidad y el brillo superficial, si los polímeros de injerto ABS tienen un valor G de 0,20 a 0,7. Como los diámetros de partícula se encuentran aún por encima de la mitad de la longitud de onda de la luz visible, los efectos de dispersión que se presentan son mayores que en el caso de los polímeros de injerto ABS cuya fase interior tiene un diámetro de partículas medio de, por ejemplo, 0,1 μ y un alto grado de injerto.

20 Otra posibilidad para un compromiso entre la tenacidad y el brillo superficial se indica en las publicaciones alemanas DOS 1 745 098 y 1 745 097 donde en una matriz SAN se incorporan, simultáneamente, dos polímeros de injerto ABS 25 30

diferentes. La publicación alemana DOS 1 745 098 describe una combinación de un polímero de injerto con un tamaño de partícula medio de $> 0,8 \mu$ y un polímero de injerto con un tamaño de partícula medio de $< 0,25 \mu$; la publicación alemana DOS 1 745 097 describe una combinación de un polímero de injerto en el cual de 5 a 35 partes en peso de estireno y acrilonitrilo se injertan en 100 partes en peso de espina y un polímero de injerto con una proporción monómero:base de 50 a 250 : 100.

En ambos casos, la mejora en el brillo necesaria es a expensas de la tenacidad. Como compromiso, en el primero de los casos, solo parte del polímero de injerto tiene un tamaño de partícula medio de $> 0,8 \mu$ y, en el segundo de los casos, solo parte del polímero de injerto tiene un valor G de $< 0,25$.

La matriz SAN, por si misma, también influencia las propiedades de los compuestos de moldeo ABS debido a que

- 1) la tenacidad se reduce, y la procesabilidad y el brillo superficial se mejoran con un contenido incrementado en resina SAN; y
- 2) la tenacidad se aumenta, y la procesabilidad y el brillo superficial disminuyen según aumenta el peso molecular de la resina SAN.

Por lo tanto, aquí también es necesario un compromiso para lograr un óptimo en tenacidad, procesabilidad y brillo superficial.

Un compuesto de moldeo ABS, que contenga un elevado contenido en polímero de injerto con un reducido tamaño de partícula y una resina SAN de bajo peso molecular, teniendo una buena tenacidad, buenas propiedades de procesabilidad y

alto brillo, no se ha descubierto hasta ahora.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto ABS con tenacidad mejorada, procesabilidad y alto brillo superficial, caracterizado porque comprende combinar:

- 5
- A) 6 a 30 partes en peso de polímero de injerto, obtenido por injerto de 20 a 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 95:5 a 60:40 en 80 a 40 partes en peso de polibutadieno, ó un copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 30 %, con un diámetro de partícula medio de 0,26 a 0,65 μ y un grado de injerto de 0,15 a 0,7;
- 10
- B) 14 a 45 partes en peso de un polímero de injerto, obtenido por polimerización de 40 a 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 95:5 a 60:40 en 60 a 40 partes en peso de polibutadieno o un copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 30 %, con un diámetro de partícula medio de 0,05 a 0,25 μ y un grado de polimerización de 0,4 a 0,9; y
- 15
- 20
- C) 25 a 80 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metil-estireno, por una parte, y acrilonitrilo, por otra parte, en una proporción en peso de 80:20 a 60:40 y un peso molecular medio M_w de 50.000 a 200.000 y un heterogeneidad de $U = 4,5$ a $1,0$ (Heterogeneidad molecular $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$; M_w = peso medio del peso molecular; M_n = peso medio numérico del peso molecular).
- 25

Copolímeros de injerto ABS preferentes se componen

de:

- 5 A) 6 a 30 partes en peso de un polímero de injerto de 25 a 50 partes en peso de una mezcla de estireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 88:12 a 60 : 40 en 75 a 50 partes en peso de un homo- ó co-polímero de butadieno con un contenido en butadieno de $\geq 70\%$ y un diámetro de partícula medio de 0,3 a 0,55 μ y un grado de injerto de 0,25 a 0,70;
- 10 B) 14 a 45 partes en peso de un polímero de injerto de 40 a 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 60 a 40 partes en peso de un homo- ó copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de $>70\%$, un diámetro de partícula medio de 0,08 a 0,15 μ y un grado de injerto de 0,6 a 0,8; y
- 15 C) 25 a 80 partes en peso de un copolímero de estireno y/c α -metil-estireno, por una parte, y acrilonitrilo, por otra parte, en una proporción en peso de 75 : 25 a 60 : 40, con un peso molecular medio M_w de 60.000 a 160.000 y una heterogeneidad molecular U de 4,0 a 1,0.

20 El polímero de butadieno en el componente A) es, con especial preferencia, un homopolímero de butadieno con diámetro de partícula medio de 0,30 a 0,50 μ y un contenido en gel de $\geq 85\%$ (medido en metiletilcetona o tolueno). Durante el injerto se mantiene preferentemente una proporción entre monómero y espina de 45 : 55 a 35 : 65 y el valor G alcanzado durante la reacción de injerto es de 0,33 a 0,50.

25

En otra realización especial, el polímero de injerto B) está asimismo basado en un homopolímero de butadieno, la espina tiene un contenido en gel de $\geq 85\%$ y durante la reacción de injerto se alcanza un valor G de 0,60 a 0,80.

30

Las resinas SAN preferentes tienen una proporción entre estireno y acrilonitrilo (en peso) de 75 : 25 a 66 : 34, debiendo ser el peso molecular medio de 70.000 a 140.000 y la heterogeneidad molecular U no deberá ser superior a 3.

5 Los compuestos de moldeo de la presente invención se pueden obtener según métodos conocidos. Como vía de ejemplo se mencionan los siguientes métodos: polimerización en emulsión y polimerización en solución para la preparación de la espina; polimerización en emulsión y polimerización en sus-
10 pensión para la preparación de los polímeros de injerto; polimerización en solución, en suspensión, en tandas o en emulsión para la preparación de la resina SAN. Las condiciones del procedimiento deben ser tales de manera que se mantengan los parámetros de producto críticos arriba definidos.

15 La resina SAN

La resina SAN se compone preferentemente de copolímeros de estireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 75 : 25 a 66 : 34. El peso medio del peso molecular M_w , por ejemplo, determinado por dispersión de luz o por ultracentrifugado, es de 50.000 a 200.000 y preferentemente de
20 60.000 a 160.000. El número medio del peso molecular M_n según se determina, por ejemplo, por medición osmótica, habrá de ser de manera que la heterogeneidad molecular

25
$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

sea de 1,0 a 4,5. Por ejemplo, M_n (número medio del peso molecular) habrá de ser 27.500 con $M_w = 68.000$ para dar una heterogeneidad molecular U de 1,5.

30 Modos para la obtención de resinas SAN con la propiedad deseada son por ejemplo:

- 1) polimerización en emulsión con adición continua de emulsionante y monómero en presencia de reguladores del peso molecular; distribución de los tiempos de residencia estrechos en el reactor; y
- 5 2) polimerización en tandas, solución o emulsión con bajas conversiones, seguido de recuperación de monómero y aislamiento del polímero sólido.

En la realización preferente, la resina SAN contiene las unidades de monómero estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 75 : 25 a 66 : 34. El estireno puede estar reemplazado, bien total o parcialmente, por α -metilestireno; son especialmente favorables los copolímeros con una proporción en peso de 69 : 31.

El estireno puede estar hasta total o parcialmente sustituido por otros monómeros, o el contenido en acrilonitrilo ser aumentado mas allá de un 60 % en peso junto con otros monómeros. Por lo tanto, los siguientes polímeros, por ejemplo, también son resinas SAN adecuadas: terpolímeros de estireno y acrilonitrilo con α -olefinas y terpolímeros de acrilonitrilo con ésteres de ácido acrílico y α -olefinas.

El estireno puede estar asimismo sustituido por estireno sustituido en el núcleo (por ejemplo, viniltolueno) o en la cadena lateral (por ejemplo α -metilestireno), mientras el acrilonitrilo puede estar sustituido por metacrilonitrilo.

En los casos donde la resina SAN se prepara por polimerización en emulsión es posible emplear los emulsionantes convencionales, por ejemplo, sulfatos alquílicos, sulfonatos alquílicos, sulfonatos arilalquílicos, las sales de metal alcalino de ácidos grasos saturados o insaturados y las sales de metal alcalino de ácidos abiético o de tall; desproporcio-

nados o hidrogenados. Activadores adecuados comprenden los peróxidos orgánicos e inorgánicos de grado comercial standard, persulfatos inorgánicos y sistemas Redox, por ejemplo, sistemas activadores compuestos de un agente oxidante y de un agente reductor, estando adicionalmente presentes en el medio de reacción iones de metal pesado.

5

Los pesos moleculares se pueden ajustar mediante reguladores del peso molecular convencionales, generalmente alquilmercaptanos de cadena relativamente larga (por ejemplo, dodecilmercaptano ó terpinolenos o con α -olefinas.

10

En los casos donde la polimerización se efectúa en solución, los hidrocarburos aromáticos se pueden emplear como disolventes y los peróxidos orgánicos o los compuestos azóicos como activadores. En el caso de la polimerización en tandas no se emplean disolventes. Cuando la polimerización se realiza solo hasta un determinado nivel de transformación los monómeros sin reaccionar y los disolventes se pueden retirar del polímero sólido, por ejemplo, por evaporación en un tornillo sin-fín, en el caso de una polimerización en emulsión hasta en un evaporador de capa delgada. En los casos donde los copolímeros de estireno-acrilonitrilo se preparan por polimerización en suspensión es posible emplear estabilizadores de la suspensión convencionales, por ejemplo, alcohol polivinílico y acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado.

15

20

25

Las bases de inerte

Para cumplir con las estipulaciones respecto al tamaño de partícula se han de emplear condiciones de reacción y técnicas de polimerización altamente específicas para la preparación de las espigas.

30

Por ejemplo, un latex de polibutadieno "de tamaño de partícula grande" con un diámetro de partícula (valor d_{50} , medido en la ultracentrífuga) de 0,3 a 0,6 μ se puede obtener por polimerización en emulsión con una proporción agua: monómero baja y adición escalonada del emulsionante, mientras que, como contraste, un latex de polibutadieno "de tamaño de partícula pequeño" con un diámetro de partícula de 0,05 a 0,15 μ precisa de una alta concentración de emulsionante y una alta proporción agua:monómero.

En principio, un latex con un tamaño de partícula de 0,5 a 0,6 μ se puede obtener por aglomeración de partículas de un latex de partículas finas.

El procedimiento para la preparación de las espigas se controla preferentemente de manera que se obtengan productos altamente reticulados. El contenido en gel debe ser preferentemente de $> 85 \%$ (medido en metiletilcetona o tolueno). En el caso de elevados contenidos en butadieno, este grado será preferentemente de $> 85 \%$ (medido en metiletilcetona o tolueno). En el caso de un alto contenido en butadieno este grado de reticulación se puede obtener mediante continuación de la polimerización hasta altos niveles de conversión o empleando agentes reticuladores, por ejemplo, monómeros polifuncionales, tales como divinilbenceno y dimetaacrilato de etilenglicol.

Según la presente invención las espigas de los polímeros de injerto A) y B) deben tener un diámetro de partícula medio de 0,26 a 0,65 y de 0,05 a 0,25 μ , respectivamente.

En principio se pueden emplear asimismo, para la obtención de polímeros de injerto de partícula basta, las go-

mas sólidas obtenidas de sus soluciones en disolventes orgánicos. Sin embargo, en este caso es necesario efectuar la reacción de polimerización de injerto, por ejemplo, en forma de una reacción de polimerización en tandas/suspensión bajo tales condiciones de reacción que produzca el tamaño de partículas crítico.

En los casos donde las espinas se preparen por polimerización de emulsión, se pueden emplear también los emulsionantes, activadores y agentes auxiliares de la polimerización utilizados para la obtención de las resinas SAN. Antes de la reacción de injerto, las espinas se deben desgasificar para evitar las reacciones de reticulación indeseadas iniciadas por los monómeros sin reaccionar.

Como espinas es preferente emplear homopolímeros de polibutadieno o copolímeros de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 60 % en peso en los casos donde los así llamados "monómeros formadores de resinas" se emplean como comonómeros. Cuando como comonómeros se emplean otros dienos, por ejemplo, isopreno ó los ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico, el contenido en butadieno de la espina se puede reducir a un 30 % en peso, sin que por ello se presenten desventajas con respecto a las propiedades del compuesto de moldeo. En principio también es posible obtener compuestos de moldeo según la presente invención a partir de espinas saturadas, por ejemplo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo inferior a un 50 % o terpolímeros de etileno/propileno/dieno. (El dieno está generalmente sin conjugar, por ejemplo, 1,5-hexadieno, etilideno-norborneno, dicitlopentadieno).

Los polímeros de injerto

Los polímeros de injerto se obtienen por polimerización de los monómeros de injerto, en presencia de la espina en particular, empleando las proporciones monómero de injerto:espina arriba indicadas. El grado de injerto G se puede variar mediante selección apropiada de la espina y la proporción entre la espina y el polímero de injerto.

Grados de injerto bajos se obtienen cuando la proporción entre la espina y el monómero de injerto es alta y cuando la espina tiene un diámetro de partícula medio grande. Grados de injerto se obtienen cuando la proporción entre la espina y los monómeros de injerto es $\leq 1 : 1$ y el tamaño de partícula de la espina es pequeño, en otras palabras, los grados de injerto, que se pueden obtener, dependen del tamaño de partícula del polímero de injerto y de la selección de la proporción entre los monómeros de injerto y la espina.

Para una espina dada, el grado de injerto se puede ajustar también de otra manera, por ejemplo, por adición de agentes de transferencia de cadena, tales como mercaptanos de cadena larga y α -olefinas, mediante el tipo y la cantidad de los estabilizadores de la suspensión o emulsionantes, a través del tipo y la cantidad del activador o hasta a través de procesos especiales, por ejemplo, el así llamado proceso de "adición continua de monómero".

Las reacciones de injerto, generalmente, no producen un 100 % de injerto. Por lo tanto mediante variación del grado de injerto es posible influenciar las propiedades del copolímero formado como producto secundario durante la reacción de injerto.

Con una proporción entre monómero de injerto y espina

na de $> 1:1$ es posible producir parte o hasta toda la resina SAN durante la reacción de injerto, por ejemplo, el polímero de injerto de partícula fina se puede preparar al mismo tiempo que la resina SAN, siempre que las condiciones de reacción se seleccionen de manera que ámbos tengan las propiedades arriba descritas.

Los polímeros de injerto se pueden obtener a través de varios procedimientos, si bien se obtienen con preferencia sometiendo los monómeros de injerto a una polimerización en emulsión en presencia de una espina obtenida por polimerización en emulsión.

Asimismo es posible suspender un polímero de injerto, obtenido por polimerización de emulsión, con un tamaño de partícula pequeño y un valor G bajo, bien en forma de latex o en forma de un polímero sólido, en una mezcla de monómero SAN, seguido de una ulterior reacción de injerto en forma de una reacción de polimerización en suspensión. Un polímero de injerto y el copolímero de estireno-acrilonitrilo necesario para la polimezcla se pueden obtener simultáneamente en dependencia, bien de la proporción entre el polímero de injerto de partida y la mezcla de monómero de estireno/acrilonitrilo o bien de la adición de regulador.

En los casos donde los polímeros de injerto, en su totalidad, se obtengan por polimerización en emulsión, tienen aplicación las observaciones efectuadas con relación a la obtención de la matriz de resina. Alternativamente, el polímero de injerto de tamaño de partícula grande se puede hasta producir de una goma soluble, efectuando la polimerización de perlas después de una etapa de polimerización en tandas, seguido de inversión de fase. Las condiciones de reac-

ción empleadas para la reacción de polimerización de perlas son las mismas que se conocen generalmente para las reacciones de polimerización en suspensión.

Se da preferencia a la obtención de los polímeros de injerto por polimerización en emulsión.

Características de los polímeros de injerto

La estructura de los dos polímeros de injerto es crítica en lo que se refiere a las propiedades del compuesto de moldeo. Si se exceden los límites especificados, las propiedades cambian, por ejemplo, la tenacidad disminuye o la procesabilidad se deteriora.

Según la invención, el polímero de injerto A) tiene un valor G de 0,15 a 0,70 para un diámetro de partícula medio de 0,26 a 0,65 μ , las cadenas laterales injertadas tienen un peso molecular medio (peso medio) M_w de 20.000 a 140.000.

Preferentemente, el valor G del polímero de injerto A) es de 0,35 a 0,55 y el peso molecular M_w de las cadenas laterales injertadas de 60.000 a 80.000.

El polímero de injerto B) tiene un valor G de 0,4 a 0,9. Las cadenas laterales injertadas tienen un peso molecular medio (peso medio) de 15.000 a 200.000.

El valor G del polímero de injerto B) es preferentemente de 0,6 a 0,8 y el peso molecular (M_w) de la cadena lateral injertadas de 20.000 a 60.000.

Los compuestos de moldeo

Los dos polímeros de injerto se pueden mezclar con la resina SAN en distintas formas. En los casos donde, por ejemplo, los tres componentes se preparan por polimerización en emulsión, los látices se pueden mezclar. Si, por

ejemplo, el copolímero de estireno-acrilonitrilo se prepara por polimerización en tandas o en solución y los polímeros de injerto por polimerización en emulsión, el mezclado se ha de efectuar en una máquina mezcladora (tren de rodillos, extrusionadora-mezcladora o amasador interno). Esto es también el caso cuando, por ejemplo, dos de los componentes se preparan en una etapa del procedimiento y el tercer componente presente en forma de polvo o granulado se ha de combinar con la mezcla de componentes.

La proporción de los polímeros de injerto en los compuestos de moldeo está limitada a, como máximo, un 75 % en peso, si bien la proporción de los polímeros de injerto es, en efecto, algo más baja, ya que no todos los monómeros han sido injertados.

Los compuestos de moldeo preferentes tienen la siguiente composición:

Polímero de injerto A):	6 - 22 partes en peso
Polímero de injerto B):	14 - 38 partes en peso
Resina SAN C)	40 - 80 partes en peso

A) tiene un valor G de 0,26 a 0,65 y B) tiene un valor G de 0,60 a 0,8.

Tienen asimismo preferencia las combinaciones de polímero de injerto donde el polímero de injerto A) ascienda a menos de un 45 % del total del polímero y las combinaciones donde la cantidad de la espina introducida a través del polímero de injerto A) es inferior a un 50 % de la cantidad total de la espina en el compuesto de moldeo.

A los compuestos de moldeo según la invención se les pueden agregar, durante la recuperación, ulterior procesamiento y conformado final, los aditivos necesarios tales como

mo antioxidantes, estabilizadores contra los rayos ultravioleta, eliminadores de hidroperóxido, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes contra la inflamación, materiales de carga y de refuerzo (fibras de vidrio o fibras de carbón) y colorantes.

5

El conformado final se puede realizar en las máquinas convencionales y comprende, por ejemplo, el moldeado por inyección, extrusión de láminas seguido de moldeado térmico, o moldeado en frío de películas, la extrusión de tubos y perfiles y procesos de calandrado.

10

Las definiciones empleadas en la descripción se resúmen como sigue:

Diámetro de partícula: valor d_{50} determinado por ultracentrifugado, medición o microscopía electrónica.

15

Grado de injerto: valor G, grado de injerto; proporción en peso entre los monómeros realmente injertados en la espina y la espina.

20

Matriz, matriz de resina, matriz SAN, resina SAN: copolímero de estireno y/o α -metil-estireno, por una parte, y acrilonitrilo, por otra parte, en la cual está o están distribuidos el (los) polímero(s) de injerto.

Polímero de injerto: El producto de la polimerización de monómeros de injerto en presencia de una espina.

25

Monómero de injerto: estireno (α -metil-estireno) y acrilonitrilo.

Espina (base de injerto, sustrato; espina de injerto): homo- o co-polímero de butadieno.

Heterogeneidad molecular $U = \frac{M_w}{M_n} - 1,$

M_w = peso medio del peso molecular,

30

M_n = medio numérico del peso molecular.

Las partes en los ejemplos siguientes son partes en peso, siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplos

A. Preparación de las espinas:

5 Las espinas se obtienen en forma de latex, según la formulación general, por polimerización en emulsión en reactores a presión a 55 - 68°C. Cualquier tamaño de partícula dentro del margen de 0,05 a 0,65 μ puede ser ajustada mediante variación de la proporción entre el agua y el monómero, la cantidad de activador o emulsionante agregado o el tipo del emulsionante dosificado.

<u>Formulación general</u>	<u>Partes en peso</u>
Agua desionizada	60,0 - 200,0
Emulsionante, total	1,5 - 7,5
15 (Los emulsionantes son preferentemente las sales sódicas de ácido abiético desproporcionado o de ácidos grasos y sulfonatos n-alquílicos)	
NaOH normal ($\frac{n}{1}$)	0,5 - 10,0
Persulfato potásico	0,3 - 1,0
20 Butadieno	30,0 - 100,0
Comonómeros	0,0 - 70,0
n-dodecil-mercaptano	0,1 - 0,5
Agente reticulador (divinilbenceno)	0,0 - 0,5

25 Formulaciones, en particular, para la preparación de látices de polibutadieno:

	Latex		
	A-1	A-2	A-3
Agua desionizada	68,0	100,0	200,0
30 Emulsionante, total	2,0	2,0	5,0

Latex

	A-1	A-2	A-3
(Sal sódica de ácido abiético desproporcionado o estearato sódico)			
5 en la primera corriente	0,5	0,5	5,0
agregado en porciones, después	1,5	1,5	---
Butadieno	100,0	100,0	100,0
n-dodecil-mercaptano	0,4	0,4	0,4
10 Concentración final	59,4 %	49,7 %	32,8%
valor d_{50} , medido por ultracentrifugación (μ)	0,40	0,25	0,10

15 La polimerización se continúa hasta un grado de conversión de $> 95 \%$ y el butadieno sin reaccionar se retira del latex por desgasificación. En la forma procesada, los polímeros tienen un contenido en gel de $\geq 85 \%$.

El latex A-4 se obtuvo en igual forma como el latex A-1, y el latex A-5 en igual forma como el latex A-3.

Latex	Monómeros (partes en peso)	Tamaño de partícula, valor d_{50} , medido por ultracentrifugado (μ)	Concentración final (%)
A-4	90 butadieno + 10 estireno	0,38	59,3
25 A-5	90 butadieno + 10 estireno	0,12	32,6

30 El latex, a continuación, se preparó en igual forma como el latex A-3 empleando 2,5 partes en peso de sulfonato Na-alquílico (radicales de n-alquilo $C_{12}-C_{18}$):

Latex	Monómeros (partes en peso)	Tamaño de partícula, valor d_{50} , medido por ultracentrifuga- do (μ)	Concentración final (%)
5	A-6 30 butadieno + 70 acrilato de butilo	0,08	32,5

B. Preparación de los polímeros de injerto.

Los polímeros de injerto se preparan por polimerización en emulsión según la formulación general:

10

Formulación general	Partes en peso
Espina (polímero sólido)	80 - 40
Agua desionizada	150 - 200
Emulsionante (1)	0,0 - 5,0
15 Monómeros de injerto	20 - 60
Persulfato potásico	0,3 - 1,0
Tert.-dodecilmercaptano	0,0 - 1,0

(1) Preferentemente, las sales de metal alcalino de ácido abiético desproporcionado o sulfonatos n-alquílicos.

20

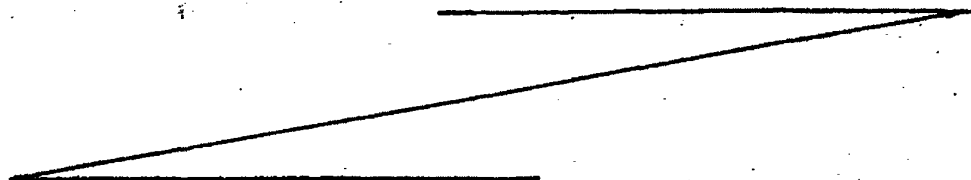
Temperatura de polimerización: 60 - 75°C

Aparato: aparato standard equipado con agitador, condensador y recipiente de medición.

Proceso de polimerización regulado por el grado de injerto a ajustar.

25

Operación por tandas, o en forma continua, con emulsionante y/o flujo de monómero continuo.



Formulación particular		I	II
		g	g
	Latex de espina A-3 (35,4 %)	2120	2260
	Agua desionizada	1630	540
5	Polímero sólido en el latex A 3	750	800
	Alquilsulfonato sódico	15	8
	Persulfato potásico	7,5	3
	Estireno + acrilonitrilo (proporción en peso 70:30)	750	200
10	La formulación contiene, en partes en peso:		
		I	II
	Agua desionizada	200	200
	Base de injerto (sólida)	50	80
	Alquilsulfonato sódico	1,0	0,8
15	Persulfato potásico	0,5	0,3
	Estireno + acrilonitrilo	50	20

algo del agua procedente del latex y el resto agregada.

20 La espina se introduce inicialmente en forma de latex y el persulfato potásico se introduce en solución en una gran parte de agua desionizada. La solución del emulsificante en 25 partes en peso de agua desionizada y la mezcla de monómeros se introducen a través de embudos goteadores. El tiempo de goteo es de 4 horas en cada caso, el tiempo de polimerización total de 8 horas y la temperatura de reacción

25 se ajusta a 65°C. La transformación por polimerización deberá ser superior a un 97 %.

De acuerdo con esta especificación se preparan los siguientes polímeros de injerto:

Nombre	Nombre de la espina	Polímero de injerto			Diámetro de partículas en μ
		Composición de las unidades monómeras de la espina en % en peso (1)			
		Bu.	S	AB	
B-1	A-3	100			0,1
B-2	A-3	100			0,1
B-3	A-1	100			0,4
B-4	A-1	100			0,4
B-5	A-1	100			0,4
B-6	A-4	90	10		0,38
B-7	A-5	90	10		0,12
B-8	A-2	100			0,25
B-9	A-6	30		70	0,08
B-10	A-1	100			0,4

1) Bu = unidades de butadieno

S = unidades de estireno

AB = unidades de acrilato de butilo

Polímero de injerto. Proporción en peso entre espina y monó- mero de injerto	Monómero de injerto. Proporción en peso entre estireno y acrí- lonitrilo	Valor G
---	---	---------

50 : 50	70 : 30	0,72
80 : 20	80 : 20	0,16
60 : 40	70 : 30	0,43
60 : 40	88 : 12	0,45
65 : 35	80 : 20	0,36
70 : 30	70 : 30	0,32
50 : 50	70 : 30	0,75
65 : 35	70 : 30	0,39
50 : 50	70 : 30	0,80
80 : 20	66 : 34	0,20

(C) Preparación de los copolímeros SAN:

O 1) Polimerización en emulsión:

Aparato: Reactor de cascada con 4 reactores de vidrio, cada uno con una capacidad de 0,5 litros. Cada reactor está controlado termostáticamente y dotado de un agitador, termómetro, condensador y tubo de rebose, que conduce desde el fondo del primer reactor al borde superior del siguiente reactor.

Reacción: A través de bombas dosificadoras se alimentan las siguientes corrientes al reactor 1:

- a) 444 cc/h de una solución de 2,0 partes en peso de la sal sódica de un ácido abiético desproporcionado y 0,3 partes en peso de persulfato potásico en 150 partes en peso de agua desionizada,
- b) 338 cc/h de una mezcla de 70 partes en peso de estireno, 30 partes en peso de acrilonitrilo y 0,3 partes en peso de terc. dodecilmercaptano.

La temperatura de polimerización es de 65°C y el tiempo de residencia medio de 2,6 h. La conversión es superior a un 95 %.

Características del copolímero:

El promedio de la viscosidad del peso molecular (peso medio) asciende a 97.000 (medido en DMF a 20°C) y la heterogeneidad molecular U asciende a 1,6 para un número medio del peso molecular de 37.000.

O 2) Polimerización en tandas:

Aparato: Reactor de acero inoxidable V4A de 36 litros de capacidad dotado de un agitador de ancla, barredor de las paredes. Tubo de entrada de monómero en el fondo del reactor; salida de producto en la parte superior del reactor; condensa

dor y termómetro.

Polimerización:

5 57 l/h de una mezcla de 75 partes en peso de estireno, 25 partes en peso de acrilonitrilo y 0,1 partes en peso de terc. dodecilmercaptano se introducen en el reactor a través de una bomba dosificadora. Esto corresponde a un tiempo de residencia medio de 0,63 h. La temperatura de polimerización se ajusta a 140°C. La polimerización se continúa hasta un grado de conversión de un 25 %. La solución de polímero formada se retira en forma continua y se pasa a través de un evaporador de capa delgada, el monómero recuperado se recicla a la reacción y el polímero aislado se retira a través de una extrusora de descarga.

Características del polímero:

15 El producto obtenido por el método arriba descrito tiene las siguientes características:

Peso medio del peso molecular $M_n \approx 86.000$ (IMF, 20°C)

$M_n = 42.000$, $U = 1,2$.

D) Obtención de los compuestos de moldeo.

20 D 1) Por precipitación conjunta de los látices: cuando todos los componentes se preparan por polimerización en emulsión y se acumulan en forma de látices.

Correspondientes látices conteniendo:

x partes en peso de polímero de injerto (A)

25 y partes en peso de polímero de injerto (B)

z partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo (C)

30 se mezclan y la mezcla se coagula con sulfato de magnesio, seguido de la adición de 1,0 partes en peso (calculado sobre 100 partes en peso de polímero sólido) de antioxidante fenó-

lico (2,6-di-terc.butil-p-cresol, agregado a través de una emulsión al 25 % de aceite-en-agua). Después de lavar, el polvo resultante se seca a 70°C en vacío en un armario secador.

5 D 2) Por mezclado de polvo y granulado: cuando, por ejemplo, la resina SAN está en forma de un granulado (polimerización en tandas) y los dos polímeros de injerto están en forma de polvos (polimerización en emulsión) y se han elaborado según D 1), los componentes se mezclan a 140° - 200°C en una
10 extrusora de doble tornillo ó en un amasador interno, la composición resultante se extrae en forma de banda y a continuación se granula.

E) Preparación de las probetas de muestra

E 1) del compuesto de moldeo en forma de polvo:

15 Después de la adición de 1,5 partes en peso de bis-estearinamida o etilendiamina (1,5 partes en peso/100 partes en peso de polímero), el polvo se procesa a una lámina basta en un tren de dos rodillos y la lámina basta, así obtenida, se granula. A continuación se moldean por inyección con el granulado barras pequeñas standard de ensayo a
20 220°C.

E 2) del compuesto de moldeo en forma granulada:

Por moldeo por inyección como en E 1).

F) Métodos de ensayo:

25 F 1)

Los métodos standard DIN para determinar la resistencia al impacto en pieza entallada, resistencia al impacto y dureza, resistencia a la flexión y estabilidad dimensional bajo calor según Vicat.

F 2)

El índice de fusión según DIN 53 753, expresado en g/10 minutos (temperatura 220°C, 10 kg de carga) para determinar la procesabilidad.

5

F 3)

Un examen visual para determinar el brillo. 2 % en peso de hollín y 2 % en peso de bis-estearilamida de diamina etilénica se agregan al compuesto de moldeo y una probeta de ensayo se prepara por moldeo por inyección bajo distintas presiones a 240°C. La parte inferior de la probeta es sustancialmente plana, mientras la superficie superior tiene un número de nervaduras de refuerzo de distintas alturas.

10

Es posible determinar, en el lado plano de la probeta de ensayo, los lugares donde están situadas las nervaduras del otro lado debido a que el material "se contrae" aquí y porque el brillo es distinto a las demás áreas.

15

La presión de inyección se cambia primeramente de manera que no se produzca ninguna contracción, observándose solo diferencias en el brillo.

20

Una probeta de copolímero de estireno-acrilonitrilo con un peso molecular de aproximadamente 200.000 (determinado por medición de la viscosidad en DMF a 20°C) tiene tonalidades de color y una retención de brillo totalmente idénticos en toda su superficie y sirve como standard. Este nivel de brillo se designa como H.

25

G corresponde a una diferencia en brillo difícil de apreciar
F corresponde a una diferencia en brillo claramente apreciable
E corresponde a una diferencia media del brillo
D corresponde a una marcada diferencia del brillo
C corresponde a una diferencia del brillo muy marcada.

30

El nivel de brillo C se alcanza generalmente en los polímeros ABS de grado comercial.

5 Las probetas de ensayo se pueden clasificar, según sus niveles de brillo, por distintas personas sin ningún argumento alguno. Las apreciaciones visuales son tan fiables como las medidas ópticas (mediciones de interferencia).

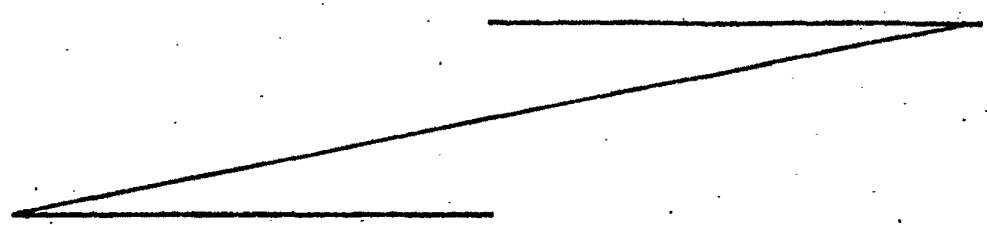
Ejemplos 1 - 3

De acuerdo con D 1) se preparan compuestos de molde de los compuestos siguientes:

- 10 a) polímero de injerto B-3
b) polímero de injerto B-1
c) copolímero de estireno-acrilonitrilo de 70 partes en peso de estireno y 30 partes en peso de acrilonitrilo, preparado según C-1 con la característica de copolímero
- 15 $M\eta = 77.000$; $U = 1,6$; $M_n = 32.000$

Ejemplo	1	2	3
Polímero de injerto B-3 (partes en peso)	11,5	9,0	17,8
Polímero de injerto B-1 (partes en peso)	20,0	14,2	28,6
20 Copolímero SAN (partes en peso)	68,5	76,8	53,6
Contenido total de espina (% en peso)	17,5	17,5	25,0

25 Las indicaciones que figuran en la tabla 1 se obtienen después de un procesamiento según E-1 y comprobación según F 1 - 3.



T A B L A 1

Propiedades del compuesto de moldeo según la invención

Ejemplo	1	2	3	
5				
Resistencia al impacto en pieza entallada en kp/cm ² DIN 53 543	20°C	14,5	11,5	18,0
	-40°C	6,0	5,0	8,0
10				
Resistencia al impacto en kp cm/cm ² DIN 53 543	20°C	unbr. (1)	unbr. (1)	unbr. (1)
	-40°C	85	70	115
Dureza a la penetración de bola kp/cm ² DIN 53 546		900	1020	700
Indice de fusión g/10 minutos DIN 53 753		21	25	10
15				
Apreciación del brillo escala H - C		H	H	F
(1) unbr. = sin romper				
Los compuestos de moldeo de la presente invención muestran un alto brillo superficial y procesabilidad, junto con propiedades de resistencia favorables.				
20				
<u>Ejemplos comparativos A - C</u>				
Se emplean los mismos componentes como en los ejemplos 1 a 3. El compuesto de moldeo se ajusta al mismo contenido total de goma como la composición de moldeo según los ejemplos 1, 2 y 3				
25				
<u>Ejemplo comparativo</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	
Polímero de injerto B-3 (partes en peso)	-	29,2	41,6	
Polímero de injerto B-1 (partes en peso)	35	-	-	
Copolímero SAN (partes en peso)	65	70,8	58,4	
30				
Contenido total de espina (% en peso)	17,5	17,5	25	

Los datos indicados en la tabla II se obtienen después de un ulterior procesamiento según E-1 y comprobación según F-1, F-2 y F-3.

T A B L A II

	Ejemplos comparativos	A	B	C	
5	Resistencia al impacto en pieza entallada en kp/cm/cm ² DIN 53 543	20°C	3,0	11,0	16,0
		-40°C	2,7	4,3	4,5
10	Resistencia al impacto en kp cm/cm ² DIN 53 543	20°C	25	unbr.	unbr.
		-40°C	22	70,0	75,0
	Dureza a la penetración de bola kp/cm ² DIN 53 546		940	900	
15	Indice de fusión g/10 min. DIN 53 753		6,5	12,0	8,5
	Apreciación del brillo escala H - A		H	C	O

Ejemplo 4

Según D-1 se prepara un compuesto de moldeo de la siguiente composición:

- a) 12,5 partes en peso de polímero de injerto B-4
- b) 20 partes en peso de polímero de injerto B-1 y
- c) 67,5 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo de 66 partes en peso de estireno y 34 partes en peso de acrilonitrilo preparado según C-1 con las características de polímero:
 $M_w = 90.000$, $M_n = 38.000$, $U = 2,1$, contenido en acrilonitrilo = 32,1 %.

Los datos indicados en la tabla III se obtienen después de un ulterior procesamiento según E-1 y comprobación según

gún F-1 y F-3.

Ejemplo 5

5 El procedimiento es como en el ejemplo 4, excepto que en lugar del polímero de injerto B-4 se emplea el polímero de injerto B-5.

Los datos obtenidos después del ulterior procesamiento según E-1 y la comprobación según F-1 a F-3 se indican en la tabla III bajo el ejemplo 5.

Ejemplo comparativo D

10 El procedimiento es como en el ejemplo 1 empleando polímeros de injerto B-1 y B-3 así como las mismas proporciones cuantitativas. La resina SAN se sustituye por una resina del tipo que se puede obtener, por ejemplo, mezclando distintos copolímeros SAN y que tienen los siguientes datos:

15 $M\eta = 76.000$, $U = 6,3$.

La elaboración y el ulterior procesamiento se efectúa en igual forma como en el ejemplo 1. Los resultados de los ensayos se indican en la tabla III bajo la columna D.

T A B L A III

20	Ejemplo	4	5	D	
	Resistencia al impacto en pieza entallada en kp cm/cm ²				
	DIN 53 543	20°C	17,0	15,1	7,5
		-40°C	7,0	6,4	3,1
	Resistencia al impacto en kp cm/cm ²				
25	DIN 53 543	20°C	unbr.	unbr.	75
		-40°C	90,0	102	58
	Dureza a la penetración de bola kp/cm ² DIN 53 543		880	872	900
	Indice de fusión g/10 mins. DIN 53 735		21	20	19
30	Apreciación del brillo escala H - A		G	G	D

Es evidente por los datos del ejemplo comparativo D que los polímeros de estireno-acrilonitrilo se encuentran fuera del margen de la presente invención debido a sus reducidos valores de tenacidad.

5 Ejemplos 6 y 7 y ejemplos comparativos E y F

Los productos de partida son:

- 1) polímero de injerto B-6
- 2) polímero de injerto B-7 y
- 3) un copolímero de estireno-acrilonitrilo de 72 partes en peso de estireno y 28 partes en peso de acrilonitrilo con un valor M_n de 70.500 y una heterogeneidad U de 2,5.

Según D-1 se preparan los siguientes compuestos de moldeó:

Ejemplos/Ejemplos comparativos	6	7	E	F
15 Polímero de injerto B-6 (partes en peso)	15,4	11,5	26,9	-
Polímero de injerto B-7 (partes en peso)	15,0	20,0	-	35
Copolímero SAN (partes en peso)	69,6	68,5	73,1	65

20 Los siguientes datos (tabla IV) se obtienen después de un ulterior procesamiento según E-1 y comprobación según F-1 a F-3.

T A B L A IV

Ejemplos/Ejemplos comparativos	6	7	E	F
25 Resistencia al impacto en pieza entallada en $kp\ cm/cm^2$ DIN 53 543 20°C	17,0	16,5	11,0	3,9
Resistencia al impacto en $kp\ cm/cm^2$ DIN 53 543	unbr.	unbr.	unbr.	53
Dureza a la penetración de bola kp/cm^2 DIN 53 546	870	890	824	892
30 Índice de fusión g/10 mins. DIN 53 753	17	18	12,5	7,0

TABLA IV (Continuación)

<u>Ejemplos/Ejemplos comparativos</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Apreciación del brillo escala H - A	F	G	C	H

5

Ejemplo 8

Según D-1 se prepara un compuesto de moldeo con:
12,5 partes en peso de polímero de injerto B-8
15,0 partes en peso de polímero de injerto B-9 y
72,5 partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo
del ejemplo 1.

10

Los datos tecnológicos indicados en la tabla V se obtienen después de procesar según E-1 y ulterior comprobación según F-1 a F-3.

Ejemplo 9

15

Según D-1 se prepara un compuesto de moldeo con los siguientes compuestos:

12,5 partes en peso de polímero de injerto B-10
15,0 partes en peso de polímero de injerto B-1 y
72,5 partes en peso de un copolímero de 69 partes en peso de α -metilestireno y 31 partes en peso de acrilonitrilo, preparado según C-1 con $M\eta = 60.000$, $U = 1,9$.

20

Los datos indicados en la tabla V, columna 9, se obtienen después de elaborar y procesar según se describe en E-1 y F.

25

Ejemplo 10

Según D-1 se prepara el siguiente compuesto de moldeo:

17,5 partes en peso de un polímero de injerto de 50 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (proporción en peso 70:30) en 50 partes en peso de base de injerto A-1 que se ha

30

5 preparado según la formulación B-1 en presencia de 0,4 partes en peso de terc.dodecilmercaptano y que tiene un grado de injerto de 0,35,
 17,5 partes en peso de polímero de injerto B-1 y
 65,0 partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo (75:25) obtenido según G-2 con un valor M_n de 135.000 y una heterogeneidad molecular U de 1,9.

Ejemplo comparativo G

10 El procedimiento es como en el ejemplo 10 excepto que se emplea un copolímero de estireno-acrilonitrilo con un valor M_n de 192.000 y un factor de inconsistencia U de 1,7. Los valores obtenidos después de la elaboración y ulterior procesamiento se indican en la tabla V, columna G.

T A B L A V

15	<u>Ejemplos/Ejemplos comparativos</u>	8	9	10	G	
	Resistencia al impacto en pieza entallada en kp/cm ² DIN 53 543	20°C	15,0	15,3	15,6	16,0
	Resistencia al impacto en kp/cm ² DIN 53 543	20°C	unbr.	unbr.	unbr.	unbr.
20	Dureza a la penetración de bola kp/cm ² DIN 53 546		932	890	875	905
	Valor Vicat °C DIN 53 460		97	109	97	97
	Indice de fusión g/10 mnt. DIN 53 753		23	12	20	6,5
25	Apreciación del brillo escala H - A		G	E	G	B

- N O T A -

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

su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 26 de Abril de 1.974, bajo el número P 24 20 358.5, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo, caracterizado porque comprende: (A) en una primera etapa, preparar 6 - 30 partes en peso de un polímero de injerto, por polimerización de injerto de 20- 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en proporción en peso de 95:5 hasta 60:40 y 80 - 40 partes en peso de un homo- o copolímero de butadieno, con un contenido en butadieno de como mínimo un 30 %, un tamaño medio de partícula de 0,26 - 0,65 μ , alcanzándose un grado de injerto de 0,15 hasta 0,7, (B) en una segunda etapa preparar 14 - 45 partes en peso de polímero de injerto por polimerización de injerto de 40 - 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 95 : 5 hasta 60 : 40 y de 60 - 40 partes en peso de un homo- ó copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 30 %, un tamaño medio de partícula de 0,05 a 0,25 μ con un grado de injerto de 0,4 a 0,9; (C) en una tercera etapa preparar 25 - 80 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metilestireno, por copolimerización en una proporción en peso de 80 : 20 hasta 60 : 40 con un peso molecular medio de 50.000 a 200.000 y una no unidad de 4,5 a 1,0; y (D) en una última etapa mez-

clar los productos, obtenidos en las etapas anteriores, entre sí.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes a obtener en las primeras etapas son preferentemente: (A) 6 a 30 partes en peso de un polímero de injerto de 25 a 50 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88: 12 a 60 : 40 en 75 a 50 partes en peso de un homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 70%, un diámetro de partícula medio de 0,3 a 0,55 μ y un grado de injerto de 0,25 a 0,70; (B) 14 a 45 partes en peso de un polímero de injerto de 40 a 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 60 a 40 partes en peso de un 10 homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 70%, un diámetro de partícula medio de 0,08 a 0,13 μ y un grado de injerto de 0,6 a 0,8; y (C) 25 a 80 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metil-estireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 75 : 15 26 a 60 : 40 con un peso molecular medio de 60.000 a 160.000 y una heterogeneidad molecular de 4,0 a 1,0. 20

 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente polímero de injerto (A) contiene una espina que tiene un diámetro de partícula medio de 0,30 a 0,50 μ y un contenido en gel de más de un 85 % y el componente de injerto (B) contiene una espina que tiene un diámetro de partícula medio de 0,08 a 0,15 μ y un contenido en gel de más de un 85 %. 25

 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero (C) tiene una proporción en pe- 30

so entre estireno y acrilonitrilo de 75 : 25 a 66 : 34, una viscosidad media del peso molecular de 50.000 a 200.000 y una heterogeneidad molecular de 4,5 a 1,0.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los componentes de partida son preferentemente: (A) 8,3 a 23,4 partes en peso de un polímero de injerto de 35 a 50 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 75 a 50 partes en peso de un homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 70%, un diámetro de partícula medio de 0,3 a 0,55 μ y un grado de injerto de 0,35 a 0,65; (B) 14,2 a 37,2 partes en peso de un polímero de injerto de 50 a 60 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 50 a 40 partes en peso de un homo- ó copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 70%, un tamaño de partícula medio de 0,08 a 0,15 μ y un grado de injerto de 0,65 a 0,8; y (C) 39,6 a 77,5 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metilestireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 75 : 25 a 60 : 40, con un peso molecular medio de 60.000 a 160.000 y una heterogeneidad molecular de 4,0 a 1,0.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la proporción de la cantidad total de goma introducida por los componentes de polímero de injerto (A) y (B) se selecciona de manera que la cantidad de goma introducida en el componente de polímero de injerto (A) sea siempre inferior a un 45% de la goma en total.

25 7ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo, tal y como queda sustancialmente descrito en la

30

presente Memoria.

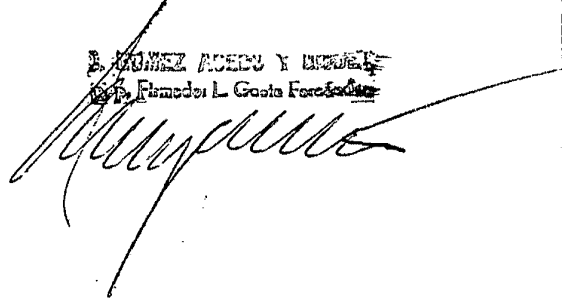
Esta Memoria consta de 36 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10 FEB. 1976

Madrid,

DAYER AKTIENGESELLSCHAFT

~~E. JIMÉNEZ ACEDO Y CERRA
1976, Firmado: L. Costa Forcadell~~

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and date. The signature is cursive and appears to be 'L. Costa Forcadell'.

5