

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 15 722-Sp.

3^a COPIA

436998

Int. Cl. C 08 F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE MOLDEO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente 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 propiedades mejoradas en comparación con los compuestos de moldeo ABS conocidos, especialmente mayor tenacidad, fácil procesabilidad y alto brillo superficial.

5.

El nombre ABS se deriva de los monómeros acrilonitrilo, butadieno y estireno de los cuales están fabricados básicamente estos compuestos.

5. Los compuestos de moldeo ABS son materiales sintéticos de dos fases; constituyen una mezcla polímera microheterogénea. Un material elastómero basado en butadieno, estireno y/o acrilonitrilo se dispersa como fase interior discontinua, en un copolímero termoplástico de estireno-acrilonitrilo, como matriz, denominado a continuación también como matriz de resina, matriz SAN o resina SAN. En principio también pueden servir, como fase interna, los componentes elastómeros saturados siempre que se cumplan ciertas necesidades de compatibilidad.

10. Cuando la fase interior es un polímero de injerto de estireno y acrilonitrilo (monómero de injerto) en un homopolímero de butadieno (espina) los polímeros de injerto en cuestión son polímeros de injerto ABS.

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

20. Por ejemplo, la tenacidad y el brillo superficial se influyen 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 G (valor G) es la proporción $\frac{\text{SAN- de injerto}}{\text{espina}}$, en un número sin dimensión $G \geq 0,6$ ("valor G ", "grado real de injerto") para un diámetro de partícula medio de $0,1 \mu$ [medido por ultracentrifugado]

- (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid y Z. y Z. Polymere 250 (1972) 782, 769), o medido por microscopia electrónica seguido de contacto de partículas (G. Kampf, H. Schuster; Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970) 111-129). El diámetro de partícula
5. siempre significa el valor d_{50} , 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).
10. Con un grado de injerto G del polímero de injerto de 0,2 el compuesto de moldeo obtenido tiene 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
15. 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.
20. Con diámetros de partícula medios desde 0,35 a 0,65 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
25. 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.
30. Otra posibilidad para un compromiso entre la tenacidad y el brillo superficial se indica en las publicaciones ale-

5. manas DOS 1.745.098 y 1.745.097 donde en una matriz SAN se incorporan, simultáneamente, dos polímeros de injerto ABS 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 base y un polímero de injerto con una proporción monómero: espina de 50 a 250 : 100.

15. 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 $< 0,25$.

20. La matriz SAN, por si misma, también influenció las propiedades de los compuestos de moldeo ABS debido a que
- 1) la procesabilidad y el brillo superficial se mejoran según baja el contenido de copolímero de estireno-acrilonitrilo;
 - 2) la tenacidad se aumenta y la procesabilidad y el brillo superficial disminuyen según aumenta el peso molecular de la resina SAN.

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

30. Los compuestos de moldeo que:
- 1) tengan simultáneamente una tenacidad favorable, brillo y buen comportamiento de procesamiento a pesar de un bajo conte-

nido en goma y el uso de resina SAN de bajo peso molecular, o 2) a pesar de un alto contenido en polímero de injerto de tamaño de partículas pequeño y el uso de resinas SAN de bajo peso molecular, no se han encontrado aún.

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros de injerto ABS con procesabilidad mejorada y alto brillo superficial caracterizado porque comprende combinar:
10. A) 5 a 70 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 5:5 a 60:40 en 80 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 0,26 a 0,65 μ y un grado de injerto de 0,15 a 0,7;
15. B) 0 a 50 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 más de un 30 %, con un diámetro de partícula medio de 0,05 a 0,25 μ y un grado de injerto de 0,4 a 0,9; y
20. C) 25 a 95 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 molecular de $U = 4,5$ a $1,0$ (Heterogeneidad molecular $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$;
25. M_w = peso medio del peso molecular; M_n medio numérico del peso molecular), de manera que
30. D) las proporciones en peso entre el estireno (incluyendo el

α -metil-estireno, si está presente) y el acrilonitrilo cumpla las siguientes necesidades:

$\frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} \cdot \frac{\text{estireno polimerizado en C)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en C)}} \geq 1$

5.

y

$\frac{\text{estireno polimerizado en B)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en B)}} \cdot \frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} \geq 1$

Copolímeros de injerto ABS preferentes se componen

de:

10.

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 67:33 en 75 a 50 partes en peso de un homo- o 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;

15.

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- o 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

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 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, de manera que

25.

D) las proporciones en peso entre el estireno (incluyendo el α -metilestireno, en caso de estar presente) y acrilonitrilo satisfaga las siguientes necesidades:

30.

$\frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en B)}} \cdot \frac{\text{estireno polimerizado en C)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en C)}} \geq 1$

y

$\frac{\text{estireno polimerizado en B)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en B)}} \cdot \frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} \cong 0,8$

5. El componente A) se basa preferentemente en un homopolímero o co-polímero de butadieno con un contenido en comonomero de $\cong 30\%$ y un contenido en gel de $\cong 85\%$ (medido en metiletilcetona o tolueno). Durante el injerto se mantiene una proporción entre monómero y espina de 45 : 55 a 35 : 65, el valor G que se logra en la reacción de injerto es de 0,33 a 0,55 y los monómeros de injerto tienen una proporción entre estireno y acrilonitrilo de 90 : 10 a 70 : 30.

10. 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 60.000 a 160.000 y la heterogeneidad molecular U no deberá ser superior a 3.

15. 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 suspensión 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.

20. Las condiciones del procedimiento deben ser tales de manera que se mantengan los parámetros de producto críticos arriba definidos.

La resina SAN

25. 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

30.

ejemplo, determinado por dispersión de luz o por ultracentrifugado, es de 50.000 a 200.000 y preferentemente de 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

5.

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

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

10.

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

1) polimerización en emulsión con adición continua de emulsificante y monómero en presencia de reguladores del peso molecular; distribución de los tiempos de residencia estrechos en el reactor; y

15.

2) polimerización en tandas, solución o emulsión con bajas conversiones, seguido de recuperación de monómero y aislamiento del polímero sólido.

20.

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.

25.

El estireno puede estar hasta total o parcialmente sustituido por otros monómeros, o el contenido en acrilonitrilo ser aumentado más 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

30.

acrilonitrilo con α -olefinas y terpolímeros de acrilonitrilo con ésteres de ácido acrílico y α -olefinas.

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

10. 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 tal, desproporcionados o hidrogenados. Activadores adecuados comprenden los peróxidos orgánicos e inorgánicos de grado comercial standard, per-
15. sulfatos 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.

20. Los pesos moleculares se pueden ajustar mediante reguladores del peso molecular convencionales, generalmente mercaptanos de cadena relativamente larga o terpinolenos o con α -olefinas.

25. 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 azoicos 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
30. del polímero sólido, por ejemplo, por evaporación en un torni-

llo sin-fin, en el caso de una polimerización en emulsión hasta en un evaporador de capa delgada.

5. 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.

Las bases de injerto

10. 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 bases de injerto.

15. 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 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.

20. 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.

25. El procedimiento para la preparación de las bases de injerto 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).
30. 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 poli-funcionales, tales como divinilbenceno y dimetacrilato de etilenglicol.

5.

Según la presente invención las espinas o bases de injerto 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.

10.

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

15.

una reacción de polimerización en tandas/suspensión bajo tales condiciones de reacción que produzca el tamaño de partículas crítico.

20.

En los casos donde las espinas se preparan por polimerización de emulsión, se pueden emplear también los emulsio-nantes, 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.

25.

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

30.

dienes, por ejemplo, isopreno o 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, 1,4-hexadieno, etilideno-norborneno, diciticlo-pentadieno).

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 altos se obtienen cuando la proporción entre la espina y los monómeros de injerto es $\approx 1:1$ 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 monomero".

5. 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 (resina SAN) formado como producto secundario durante la reacción de injerto.

10. Con una proporción entre monómero de injerto y espina 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 el mismo tiempo que la resina SAN, siempre que las condiciones de reacción se seleccionen de manera que ambos tengan las propiedades arriba descritas.

15. 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.

20. 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 el compuesto de moldeo 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.

5. 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 reacción empleadas para la reacción de polimerización de perlas son las mismas que se conocen generalmente para las reacciones de polimerización en suspensión.
- 10.

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

Características de los polímeros de injerto

20. La estructura y la composición química 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.

25. Según la invención, el polímero de injerto A) tiene un valor G de 0,15 a 0,70, preferentemente de 0,25 a 0,65, 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. Sin tener en consideración el valor G y el peso molecular de las cadenas laterales injertadas, la composición de los monómeros de injerto debe cumplir las necesidades arriba estipuladas.

30. 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; los monómeros de injerto son estireno y acrilonitrilo en una proporción de 90:10 a 80:20.

5. 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 60.000.

10. El valor G del polímero de injerto B) es preferentemente de 0,6 a 0,8 y el peso molecular (M_w) de las cadenas laterales injertadas de 20.000 a 40.000.

Los compuestos de moldeo

15. 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.

20. 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.

25. 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.

30. Los compuestos de moldeo preferentes tienen la siguien-

te 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

5. teniendo el polímero de injerto A) un valor G de 0,25 a 0,65 y el componente de injerto B) un valor G de 0,65 a 0,80, debiendo ser diferente la proporción en peso entre el estireno polimerizado (incluyendo el α -metilestireno, en caso de estar presente) con respecto al acrilonitrilo en A) y en C).
10. En los casos donde la composición de moldeo contenga solo dos componentes, es decir, el polímero de injerto A) y la resina SAN C), el contenido en goma del compuesto de moldeo será ventajosamente inferior a un 30 % en peso.
15. 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 presente en el compuesto de moldeo.
20. 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 antioxidantes, estabilizadores contra los rayos ultravioleta, eliminadores de hidroperóxido, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes contra la inflamación, materiales de carga y de refuerzo y colorantes.
25. 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,
30. o moldeado en frío de películas, la extrusión de tubos y perfi-

les y procesos de calandrado.

Las definiciones empleadas en la descripción se resumen como sigue:

5. Diámetro de partícula: valor d_{50} determinado por ultracentrifugado, medición o microscopía electrónica,
- Grado de injerto: valor G, grado de injerto, proporción en peso entre los monómeros realmente injertados en la espina y la espina,
10. 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) del injerto,
- Polímero de injerto: El producto de la polimerización de monómeros de injerto en presencia de una espina,
15. Monómero de injerto: estireno (α -metil-estireno) y acetonitrilo
- 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
20. 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:

25. Las espinas se obtienen en forma de latex, según la formulación general, por polimerización en emulsión en reactores a presión a 55 - 75°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
30. 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		
5.	(Los emulsionantes son preferentemente las sales sódicas de ácido abiético desproporcionado o de ácidos grasos y sulfonatos n-alquílicos)			
	NaOH normal ($\frac{n}{l}$)	0,0 - 10,0		
	Persulfato potásico	0,25 - 1,0		
	Butadieno	30,0 - 100,0		
10.	Comonómeros	0,0 - 70,0		
	n-dodecil-mercaptano	0,1 - 0,5		
	Agente reticulador (divinilbenceno)	0,0 - 0,5		
15.	Formulaciones, preferentes, para la preparación de latices de polibutadieno	Espina		
		A-1	A-2	A-3
	Agua desionizada	68,0	100,0	200,0
	Emulsionante, total	2,0	2,0	5,0
20.	(Sal sódica de ácido abiético desproporcionado o estearato sódico)			
	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	0,5	0,4	0,4
25.	Concentración final	0,40	0,40	0,40
	valor d_{50} , medido por ultracentrifugación (μ)	0,40	0,25	0,10
30.	La polimerización se continua hasta un grado de conversión de $> 95\%$ y el butadieno sin reaccionar se retira del latex por desgasificación. En la forma procesada, los polí-			

meros tienen un contenido en gel de $\geq 85\%$ (determinado en metiletilcetona o tolueno).

En 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

5.	Latex	Monomeras (partes en peso)	Tamaño de partícula, valor d_{50} medido por ultracentrifugación (μ)	Concentración final (%)
	A-4	90 Butadieno + 10 estireno	0.38	59.3
10.	A-5	80 Butadieno + 20 estireno	0.12	32.5

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

15.	Latex	Monomeros (partes en peso)	Tamaño de partícula, valor d_{50} medido por ultracentrifugación (μ)	Concentración final (%)
	A-6	30 Butadieno + 70 Butilacri- lato	0.08	32.5

20. B. Preparación de los polímeros de injerto.

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

	Formulación general	Partes en peso
	Espina (polímero sólido)	80 - 40
25.	Agua desionizada	150 - 200
	Emulsionante (1)	0.0 - 5.0
	Monómero de injerto	20 - 60
	Persulfato potásico	0.3 - 1.0
	Terc.-dodecilmercaptano	0.0 - 1.0

30. (1) Preferentemente, las sales de metal alcalino de ácido abie-

tico desproporcionado o sulfonatos n-alquílicos.

Temperatura de polimerización: 60 - 75°C.

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

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

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

Formulación preferente	I g	II g
10. Latex de espina A 3 (35.4%)	2120	2260
Agua desionizada	1630	540
Polimero sólido en el latex A 3	750	800
Alquilsulfonato sódico	15	8
15. Persulfato potásico	7.5	3
Estireno + acrilonitrilo (proporción en peso, 70 : 30)	750	200

La formulación se indica en partes en peso:

	I	II
20. Agua desionizada	200	200
Espina (sólidos)	50	80
Alquilsulfonato sódico	1.0	0.8
Persulfato potásico	0.5	0.3
Estireno + acrilonitrilo	50	20

25. algo del agua procedente del latex y el resto agregada.

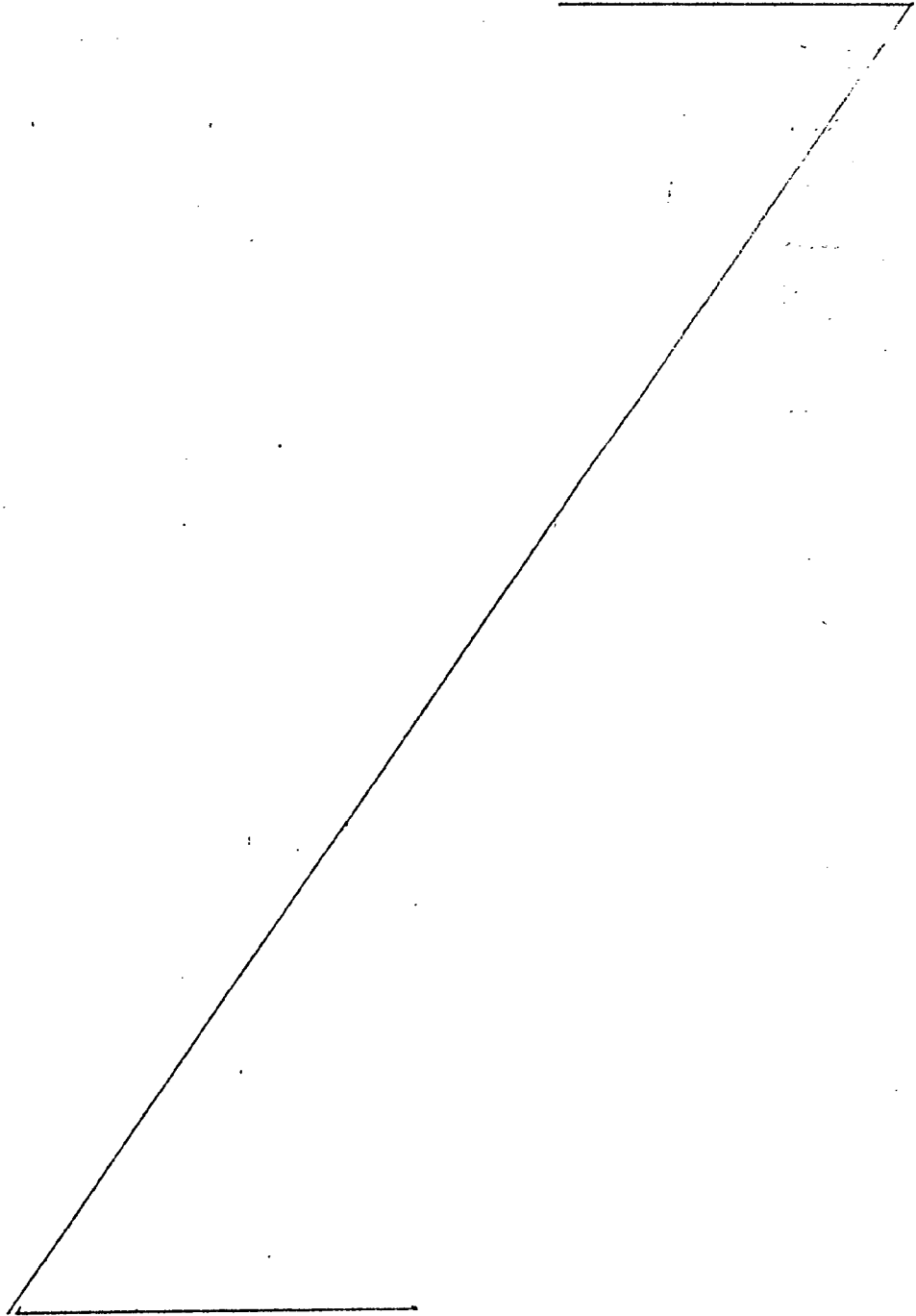
La espina se introduce inicialmente en forma de latex y el persulfato potásico se introduce en solución en una gran parte de agua desionizada. La solución del emulsionante en 25 partes en peso de agua desionizada y la mezcla de monómeros se introducen a través de embudos goteadores.

30.

El tiempo de goteo es de 4 horas en cada caso, y la temperatura de reacción se ajusta a 65°C. La transformación por polimerización deberá ser superior a un 97 %.

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

5.



Polímeros de injerto

Nombre	Nombre de la espina	Composición de la espina de unidades de monómero en % en		Polímeros de injerto		Tamaño de partícula d ₅₀ en μ	Polímero de injerto. Proporción en peso entre espina y monómero de injerto	Monómero de injerto. Proporción en peso entre estireno y acrilonitrilo	valor G
		Bu	S	S	BA				
B-1	A-3	100.0	-	-	-	0.1	50 : 50	70 : 30	0.72
B-2	A-3	100.0	-	-	-	0.1	80 : 20	70 : 30	0.16
B-3	A-1	100.0	-	-	-	0.4	60 : 40	88 : 12	0.49
B-4	A-1	100.0	-	-	-	0.4	60 : 40	72 : 28	0.45
B-5	A-1	100.0	-	-	-	0.4	70 : 30	88 : 12	0.34
B-6	A-4	90.0	10	-	-	0.38	70 : 30	80 : 20	0.36
B-7	A-2	100.0	-	-	-	0.25	55 : 45	88 : 12	0.51
B-8	A-5	80.0	20	-	-	0.12	50 : 50	50 : 50	0.72
B-9	A-1	100.0	-	-	-	0.40	80 : 20	80 : 20	0.20
B-10	A-6	30.0	-	-	70	0.08	50 : 50	70 : 30	0.80

(1) Bu = unidades de butadieno, S = unidades de estireno,

BA = unidades de butilacrilato

**POOR
QUALITY**

Polímeros de injerto

Nombre	Nombre de la espina	Composición de la espina de unidades de monómero en % en peso (1)			Tamaño microlor μ
		Bu	S	BA	
B-1	A-3	100.0	-	-	0.1
B-2	A-3	100.0	-	-	0.1
B-3	A-1	100.0	-	-	0.4
B-4	A-1	100.0	-	-	0.4
B-5	A-1	100.0	-	-	0.4
B-6	A-4	90.0	10	-	0.3
B-7	A-2	100.0	-	-	0.2
B-8	A-5	80.0	20	-	0.1
B-9	A-1	100.0	-	-	0.4
B-10	A-6	30.0	-	70	0.0

(1) Bu . unidades de butadieno, S = unidades de estireno, BA = 1

**POOR
QUALITY**

e injerto

de % en	Tamaño de par- tícula d ₅₀ va- lor μ	Polímero de injer- to. Proporción en peso entre espina y monómero de injerto	Monómero de injerto. Pro- porción en peso entre estireno y acrilonitrilo	valor G
	0.1	50 : 50	70 : 30	0.72
	0.1	80 : 20	70 : 30	0.16
	0.4	60 : 40	88 : 12	0.49
	0.4	60 : 40	72 : 28	0.45
	0.4	70 : 30	88 : 12	0.34
	0.38	70 : 30	80 : 20	0.36
	0.25	55 : 45	88 : 12	0.51
	0.12	50 : 50	50 : 50	0.72
	0.40	80 : 20	80 : 20	0.20
	0.08	50 : 50	70 : 30	0.80

stireno,

BA = unidades de butilacrilato

**POOR
QUALITY**

(C) Preparación de los copolímeros SAN:

C 1) Polimerización en emulsión:

5. 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:

10. 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;

15. 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 2,5 h. La conversión es superior a un 95 %.

20. Características del copolímero:

El promedio de la viscosidad del peso molecular M_n (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 M_n de 37.000.

25. C 2) Polimerización en tandas:

Aparato:

30. 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, condensador

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 continua hasta un grado de conversión de un 25 %.

10. 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 extrusionadora de descarga.

Características del polímero:

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

Peso medio del peso molecular $M_w \approx 86,000$ (DMF, 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:

25. x partes en peso de polímero de injerto (A)
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 fenólico

(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 extrusora de doble tornillo o en un amasador interno, seguido de
10. la adición de 1,5 partes (por 100 partes de polímero) de bisestearilamida o etilendiamina, 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 bisestearinamida 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
20. granulado barras pequeñas standard de ensayo a 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)

30. El índice de fusión según DIN 53 753, expresado en

g/10 minutos (temperatura 220°C, 10 kg de carga).

F 3)

5. 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.
- 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 a 4

5. Empleado
- a) polímero de injerto B-3
- b) polímero de injerto B-1
- c) un copolímero de estireno-acrilonitrilo de 70 partes de estireno y 30 partes de acrilonitrilo, preparado según C-1 con una característica del copolímero $M_w = 77.000$, $U = 1,6$, $M_n = 32.000$;
10. d) un copolímero de estireno-acrilonitrilo de 66 partes de estireno y 34 partes de acrilonitrilo, preparado según C-1 con las siguientes características: $M_w = 90.000$, $U = 2,1$, $M_n = 38.000$, contenido en ACN = 32,1 % se preparan compuestos de moldeo según D-1 de la siguiente composición:
- 15.

Ejemplo	1	2	3	4
Polímero de injerto B-3 (partes)	29.6	12.6	12.6	16.5
Polímero de injerto B-1 (partes)	-	20.0	20.0	28.6
20. Copolímero de estireno, acrilonitrilo 70:30 (partes)	70.8	67.4	-	-
Copolímero de estireno, acrilonitrilo 66: 34 (partes)	-	-	67.4	54.9

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

25.

Tabla I

Propiedades de los compuestos de moldeo según la invención

Ejemplo		1	2	3	4	
5.	Resistencia al impacto en pieza entallada en kp/cm ² DIN 53 543	20°C	13.0	15.0	17.0	21.5
	Resistencia al impacto en kp/cm ² DIN 53 543	-40°C	5.0	6.5	7.0	10.3
		20°C	unbr. ⁽¹⁾	unbr. ⁽¹⁾	unbr. ⁽¹⁾	unbr. ⁽¹⁾
		-40°C	71	85	90	100
	Dureza a la penetración de la bola kp/cm ² DIN 53 546	910	900	880	700	
10.	Indice de fusión g/10 mins DIN 53 753	15	19	18	11	
	Apreciación del brillo escala H-C	E	H	G	E	

15. (1) unbr. significa que 10 de 10 probetas de ensayo se mantuvieron sin romper después del ensayo de la resistencia al impacto.

Según se aprecia de la tabla I los compuestos de moldeo según la invención combinan alto brillo superficial y una dureza extrema con propiedades de tenacidad favorables.

20. Ejemplos comparativos A - D

Estos ejemplos demuestran la superiores de los compuestos de moldeo de la presente invención.

25. 1) En el ejemplo 1, el polímero de injerto B-3 se sustituye por el polímero de injerto B-4 y la resina SAN se mantiene (Ejemplo comparativo A).

30. 2) En el ejemplo 1, el polímero de injerto B-3 se mantiene y se sustituye el componente de resina SAN por un copolímero de estireno-acrilonitrilo que se ha preparado según C-2 y que tiene las siguientes características: $M_n = 192.000$, $U = 1,9$, estireno:acrilonitrilo = 76:26 (Ejemplo comparativo B);

- 3) En el ejemplo 2 el polímero de injerto B-3 se sustituye por el polímero de injerto B-4 y se mantiene la restante composición (Ejemplo comparativo C)
- 4) En el ejemplo 3 el polímero de injerto de partícula grande B-3 se sustituye totalmente por el polímero de injerto de partícula pequeña B-1, calculado sobre el mismo contenido total de goma.

Composiciones de los productos:

Ejemplos comparativos	A	B	C	D
Polímero de injerto B-3 (partes)	-	29.2	-	-
Polímero de injerto B-4 (partes)	29.2	-	12.6	-
Polímero de injerto B-1 (partes)	-	-	20.0	35.6
Copolímero SAN (partes)	70.8	70.8	67.4	65.0

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

Tabla II

Propiedades de los ejemplos comparativos

Ejemplos comparativos	A	B	C	D
Resistencia al impacto en pieza entallada en kp/cm ² DIN 53 543:				
20°C	10.5	16.0	14.0	3.4
-40°C	4.0	6.9	6.0	1.9
Resistencia al impacto en kp/cm ² DIN 53 543				
20°C	unbr.	unbr.	unbr.	52.
-40°C	65	85	95	38
Dureza a la penetración de bola kp/cm ² DIN 53 546	920	890	900	890
Indice de fusión g/10 mins. DIN 53 753	14	8.5	19	9.0
Apreciación del brillo, escala H-C	D	B	H	H

Ejemplo 5

10,7 partes de polímero de injerto B-5
20,0 partes de polímero de injerto E-1 y
69,3 partes del copolímero SAN descrito en el ejemplo 3.

5.

Ejemplo 6

10,7 partes de polímero de injerto B-3
17,2 partes de polímero de injerto B-1 y
72,1 partes de un copolímero de estireno-acrilonitrilo preparado según las condiciones de procedimiento generales C-1 y con un valor M_n de 70.000 y un valor U de 1,5.

10.

Ejemplo 7

10,7 partes de polímero de injerto B-6
20,0 partes de polímero de injerto B-8 y
69,3 partes de copolímero de estireno-acrilonitrilo, obtenido por polimerización en tandas según C-2 de una mezcla de monómero de estireno-acrilonitrilo (66:34) $M_n = 70.000$, heterogeneidad molecular U: 1,2.

15.

Ejemplo 8

13,7 partes de polímero de injerto B-7
20,0 partes de polímero de injerto B-1 y
66,3 partes del copolímero de estireno-acrilonitrilo especificado en el ejemplo 7.

20.

Los siguientes datos básicos se obtuvieron después de un ulterior procesamiento según E-1 y E-2 y comprobación según F-1 a F-3:

25.

Tabla III

Propiedades del compuesto según los ejemplos

Ejemplo		5	6	7	8	9
5.	Resistencia al impacto en pieza entallada kp/cm ² DIN 53 543					
	20°C	15.6	12.5	18.4	16.0	17.0
	-40°C	6.7	5.7	8.5	9.0	6.1
	Resistencia al impacto kp/cm ² DIN 53 543					
	20°C	unbr.	unbr.	unbr.	unbr.	unbr.
10.	Dureza a la penetración de bola kp/cm ² DIN 53 546	898	950	881	878	860
	Indice de fusión g/10 mins DIN 53 753	17	27	20	21	17
	Apreciación del brillo H-C	G	H	G	G	G

Ejemplo 9

15. 12,5 partes de polímero de injerto B-9
 15,0 partes de polímero de injerto B-10 y
 72,5 partes de un copolímero de estireno-acrilonitrilo obtenido según C-1 con una proporción entre estireno y acrilonitrilo de 69:31; $M_w = 100.000$; heterogeneidad molecular $U = 2,5$.
- 20.

Los datos indicados en la tabla III, columna 9 se obtuvieron de mezclas el latex según D-1, elaborar según E-1 y comprobar según F - 1 a F - 3.

N O T A

25. 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
30. el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada

en Norteamérica, con fecha 30 de mayo de 1.974, bajo el número 474.749; acogíendose 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:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo, caracterizado porque comprende combinar: (A) 5 a 70 partes en peso de un polímero de 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 un homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 30 %, un diámetro de partícula medio de 0,26 a 0,65 μ y grado de injerto de 0,15 a 0,7; (B) 0 a 50 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 un homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de como mínimo un 30 %, un diámetro de partícula de 0,05 a 0,25 μ y un grado de injerto de 0,4 a 0,9; y (C) 25 a 95 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metilestireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 80 : 20 a 60 : 40 con un peso molecular medio de 50.000 a 200.000 y una heterogeneidad de 4,5 a 1,0; de manera que (D) las proporciones en peso entre estireno (incluyendo α -metilestireno, en caso de estar presente) y acrilonitrilo satisfagan las siguientes condiciones:

estireno polimerizado en A) : estireno polimerizado en C) > 1
acrilonitrilo polimerizado en A) acrilonitrilo polimerizado en C)

y

estireno polimerizado en B) : estireno polimerizado en A) < 1
acrilonitrilo polimerizado en B) acrilonitrilo polimerizado en A)

5.

10.

15.

20.

25.

30.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende combinar preferentemente: (A) 5 a 70 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 0,26 a 0,55 μ y un grado de injerto de 0,25 a 0,70; (B) 0 a 50 partes en peso de un polímero de injerto de 60 a 40 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 40 a 60 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 0,08 a 0,15 μ y un grado de injerto de 0,6 a 0,9; y (C) 25 a 90 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metil-estireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 75 : 26 a 60 : 40 con un peso molecular medio de 50.000 a 200.000 y una heterogeneidad molecular de 4,0 a 1,0; de manera que (D) las proporciones en peso entre estireno (incluyendo α -metilestireno, en caso de estar presente) y acrilonitrilo satisfagan las condiciones:

estireno polimerizado en A) : estireno polimerizado en C) > 1
acrilonitrilo polimerizado en A) acrilonitrilo polimerizado en C)

y

estireno polimerizado en B) : estireno polimerizado en A) < 1
acrilonitrilo polimerizado en B) acrilonitrilo polimerizado en A)

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

5. terizado porque comprende combinar preferentemente: (A) 6 a 30 partes en peso de un polímero de injerto de 20 a 60 partes en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 80 a 40 partes en peso de un homo- o co-polímero de butadieno con un contenido en butadieno no inferior a un 30 %, un diámetro de partícula medio de 0,26 a 0,65 μ y un grado de injerto de 0,25 a 0,7; (B) 14 a 45 partes en peso de un polímero de injerto de 60 a 40 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 90 : 10 a 60 : 40 en 40 a 60 partes en peso de un homo- o co-polímero de butadieno con un contenido en butadieno de no menos de un 30 %, un diámetro de partícula medio de 0,08 a 0,25 μ y un grado de injerto de 0,6 a 0,9; y (C) 25 a 80 partes en peso de un copolímero de estireno y/o α -metilestireno con acrilonitrilo en una proporción en peso de 80 : 20 a 60 : 40 con un peso molecular medio de 50.000 a 200.000 y una heterogeneidad molecular de 4,5 a 1,0; de manera que (D) la proporción en peso de estireno (incluyendo α -metilestireno en caso de estar presente) y acrilonitrilo satisfagan la condición:
15.
$$\frac{\text{estireno polimerizado en A}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)} : \frac{\text{estireno polimerizado en C}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en C)} > 1$$
- y
20.
$$\frac{\text{estireno polimerizado en B)} : \text{estireno polimerizado en A)} < 1$$
25.
$$\frac{\text{acrilonitrilo polimerizado en B)} : \text{acrilonitrilo polimerizado en A)}$$

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque comprende combinar preferentemente: (A) 6 a 30 partes en peso de un polímero de injerto de 20 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
- 30.

- de un homo- o co-polímero de butadieno con un contenido en butadieno no inferior a un 70 %, un diámetro de partícula medio de 0,3 a 0,55 μ y un grado de injerto de 0,25 a 0,7; (B) 14 a 45 partes en peso de un polímero de injerto de 60 a 40 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 40 a 60 partes en peso de un homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno no inferior a un 70 % un diámetro de partícula medio de 0,08 a 0,15 μ y un grado de injerto de 0,6 a 0,9; 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 : 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; de manera que (D) las proporciones en peso entre estireno (incluyendo α -metil-estireno, en caso de estar presente) y acrilonitrilo satisfagan las siguientes condiciones:

$$\frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} : \frac{\text{estireno polimerizado en C)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en C)}} > 1$$

y

$$\frac{\text{estireno polimerizado en B)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en B)}} : \frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} < 1$$

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende combinar preferentemente: (A) 6 a 30 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 no inferior a un 70 %, un tamaño de partícula medio de 0,3 a 0,55 μ y un grado de injerto de 0,35 a 0,6; (B) 14 a 45 partes en peso de un polímero de injerto de 60 a 40 partes

5. en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 88 : 12 a 60 : 40 en 40 a 60 partes en peso de un homo- o copolímero de butadieno con un contenido en butadieno de más de un 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 (C) 25 a 80 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 3,0 a 1,0; de manera que (D) las proporciones en peso entre estireno (incluyendo α -metilestireno, en caso dado presente) y acrilonitrilo satisfaga las condiciones:

10.
$$\frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} : \frac{\text{estireno polimerizado en C)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en C)}} > 1$$

15. y

$$\frac{\text{estireno polimerizado en B)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en B)}} : \frac{\text{estireno polimerizado en A)}}{\text{acrilonitrilo polimerizado en A)}} < 1$$

20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente de injerto (A) contiene una espina con un diámetro de partículas de 0,26 a 0,65 μ y un contenido en gel de más de un 85 %, el componente polímero de injerto (B) contiene una espina con un diámetro de partículas de 0,05 a 0,25 μ y un contenido en gel de más de un 85 % y el compuesto monómero de injerto del componente de injerto (A) se diferencia en su composición química de la composición química de la matriz de resina SAN.

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero SAN (C) tiene una proporción entre estireno y/o α -metilestireno y acrilonitrilo de 75 : 25 a 30. 66 : 34, un peso molecular medio de 50.000 a 200.000 y una

heterogeneidad molecular de 4,5 a 1,0.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 4, 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 por el componente polímero de injerto (A) sea siempre inferior a un 45 % del total de la goma.

10. 9.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y NOVEL
Firmado: L. Gomez Acebo y Novel

