

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



MHL

ESPAÑA

18 ES

11

21

22

NUMERO

444.858

19 AI

FECHA DE PRESENTACION

2 FEBRERO 1.976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 03229	32 FECHA 3 FEBRERO 1.975	33 PAIS FRANCIA
---------------------------------------	-----------------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS.

71 SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25 Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS 16ème, FRANCIA

72 INVENTOR (ES)
JACQUES DELSARTE, de nacionalidad francesa.

73 TITULAR (ES)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU-

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de copolímeros injertados que resisten a los choques y al envejecimiento.

5 Se sabe desde hace tiempo preparar de diversos modos polímeros o copolímeros vinílicos termoplásticos reforzados mediante la presencia de un constituyente elastomérico que confiere al producto final una resistencia a los choques muy superior a la del mismo polímero o copolímero no reforzado.

10 Uno de los métodos más antiguos ha consistido en mezclar mecánicamente el componente elastomérico y el componente termoplástico. Este procedimiento ha sido progresivamente suplantado por métodos que tratan de mejorar el refuerzo aportado por el elastómero a la matriz termoplástica. Es así como han aparecido en el mercado copolímeros injertados
15 preparados de formas muy diversas: en solución, en emulsión, en masa o en suspensión.

20 Los dos primeros métodos: polimerización en solución o en emulsión conducen a unos productos difícilmente purificables y cuyas propiedades finales son afectadas por la presencia de aditivos diversos añadidos en el transcurso de la polimerización. El procedimiento de polimerización en masa evita cualquier contaminación. Sin embargo, la dificultad de mantener una temperatura homogénea en el medio cuando
25 este se vuelve demasiado viscoso en el transcurso de su polimerización hace por lo general la reacción difícilmente controlable a escala industrial.

30 El procedimiento de polimerización en suspensión se aproxima a la técnica precedente pues se puede considerar que cada gotita del medio orgánico a polimerizar, aislada

1 en el fluido de suspensión, generalmente agua, es la sede de
una polimerización en masa. Sin embargo, si las condiciones
de intercambio térmico son claramente más favorables para el
buen desarrollo de la polimerización, resulta imposible en
5 este procedimiento actuar directamente sobre la materia con-
tenida en cada gotita, por ejemplo agitarla de un modo con-
trolado.

Se han buscado pues técnicas que permiten asociar
prepolimerización en masa y postpolimerización en suspensión
10 con el fin de aprovechar las ventajas de cada uno de los
métodos en el momento en que estos se revelan más útiles.
Es así como aparece el procedimiento "masa-suspensión" ahora
bien conocido por el entendido en la materia y primeramente
aplicado, según la patente francesa 1.220.440, en el caso
15 del poliestireno de choque.

Este procedimiento se recopila en la patente ameri-
cana 3.278.642 para preparar terpolímeros del tipo ABS (Acri-
lonitrilo-Butadieno-Estireno) mediante injerto de una matriz
de resina estireno-acrilonitrilo sobre un elastómero. Los
20 productos obtenidos se ponen amarillos cuando se los expone
a la luz, también han sido, consecuentemente, propuestas
diversas mejoras para eliminar este inconveniente. En la pa-
tente americana 3.448.175 se describe un procedimiento del
mismo tipo pero en el cual se realiza por lo menos una adi-
25 ción suplementaria de estireno durante la postpolimerización
en suspensión, lo cual permite atenuar la tendencia a poner-
se amarillos los productos obtenidos.

Este procedimiento conocido solo puede realizarse
en la medida en que el elastómero utilizado: polibutadieno,
30 copolímero estireno-butadieno, u otro, es soluble en la mez-

1 cla inicial de los monómeros. En el caso de los ABS esta mezcla inicial se compone de estireno y acrilonitrilo cuya relación en peso permanece próxima a la composición azeotrópica de 75/25.

5 No obstante de los perfeccionamientos introducidos en este procedimiento de fabricación, los productos, obtenidos a partir de polibutadieno como elastómero base de injerto, no obstante de presentar un aspecto superficial y una resistencia a los choques muy interesantes, no son lo suficientemente resistentes al envejecimiento atmosférico.

10 Esta mala resistencia al envejecimiento que se manifiesta por una caída rápida de las propiedades en función al tiempo de exposición es atribuible la mayor parte a la oxidación del elastómero. Esta oxidación del polibutadieno, como la de todos los elastómeros diénicos, provoca la ruptura de las cadenas elastoméricas, lo cual trae consigo un debilitamiento con el transcurso del tiempo de las buenas propiedades mecánicas del termoplástico inicial. La mejora de la resistencia al envejecimiento de un copolímero de este tipo ha sido pues investigada en la sustitución del elastómero sensible por otro elastómero mucho más resistente.

20 Por lo general, se ha utilizado un elastómero de escaso porcentaje de insaturación y se ha evitado en lo que se podía la presencia de dobles enlaces en su cadena principal. Es así como han sido preconizados o utilizados elastómeros totalmente o casi totalmente saturados tales como los copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA), los elastómeros acrílicos, los cauchos butil eventualmente halogenados, los copolímeros etileno-propileno (EPR) o etileno-propileno con-
25
30 teniendo un tercer monómero que aporta dobles enlaces late-

1 rales (EPDM), los polietilenos clorados (CPE), los polímeros
o copolímeros de epiclorhidrina y de óxido de olefina, los
elastómeros de silicona, etc...

5 Con todo la utilización de tales elastómeros como
base de injertado aunque es conocida desde hace bastantes
años, no ha dado lugar hasta ahora a verdaderas realizaciones
industriales pues ha tropezado con diversas dificultades uni-
das a la utilización de estos productos durante la reacción
del injertado.

10 Con el fin de precisar estas dificultades, que la
presente invención ha permitido superar, es necesario exami-
nar la realización de una operación de injertado por un pro-
cedimiento masa tal como se conoce y se realiza corrientemente.
Para realizar un copolímero injertado G de una resina termo-
15 plástica R por polimerización injertado de una mezcla de mo-
nómero M sobre un elastómero E, por ejemplo: un ABS en el
cual R es una resina estireno-acrilonitrilo, M una mezcla de
estireno y acrilonitrilo en unas proporciones dadas, muy a
menudo próximas a la composición llamada azeotrópica de 75
20 partes en peso de estireno por 25 partes en peso de acriloni-
trilo y E un polibutadieno no reticulado, se disuelve el elas-
tómero E en la mezcla de monómero M y se somete esta solución
a una polimerización radical en masa por un procedimiento cual-
quiera que puede ser catalítico, térmico o utilizar radiacio-
25 nes iniciar la reacción. Esta polimerización se continua has-
ta un porcentaje de conversión suficiente para que se sobre-
base la fase conocida bajo el nombre de inversión de fases.

30 El fenómeno de inversión de fases que se produce
durante la polimerización en masa es un fenómeno bien conoci-
do y a menudo descrito, por ejemplo en las publicaciones

1 siguientes:

"Heterogeneous Polymer Systems IV Mechanism of rubber particle formation in rubber modified vinyl polymers" de G. E. MOLAU y H. KESKKULA, J. of Polymer Science 4, A-1, 1595
5 (1966); "Mechanism of particle formation in rubber - modified vinyl polymers" de G. E. MOLAU y H. KESKKULA. Applied Polymer symposia No. 7, 35 (1968).

Se puede descubrir con claridad, bien por un examen microscópico de la mezcla durante la polimerización o siguiendo
10 do la evolución de la viscosidad. Esta aumenta primeramente, pasa por un máximo y luego disminuye mientras se produce la inversión de fases; la misma aumenta a continuación de nuevo cuando se termina la inversión de fases. La polimerización en masa puede ser continuada hasta el porcentaje de conversión
15 deseado limitándose este por lo general por la viscosidad del medio. Se puede entonces bien eliminar los monómeros que no han reaccionado por desvolatilización, o continuar la polimerización por un procedimiento que permite acomodarse a viscosidades crecientes del medio. Se pone por ejemplo en
20 suspensión en agua la masa obtenida y se continua la polimerización hasta la obtención del grado de conversión deseado, por lo general comprendido entre 99 y 100%.

Este procedimiento es aplicable sin dificultad mientras
25 tras que el elastómero E utilizado sea soluble en la mezcla de monómeros M en el porcentaje que se desee utilizar, pero fracasa si no se cumple con esta condición.

Se considera el elastómero como soluble a una temperatura dada en la mezcla de los monómeros M, si después de
30 haberlo agitado durante varias horas a esta temperatura bajo una forma finamente dividida con la mezcla de monómeros M se

1 obtiene después de filtración un líquido homogéneo cuyo porcentaje de materias sólidas corresponde al porcentaje de elastómero introducido en la mezcla M.

5 La aplicación de esta técnica conocida en la realización de materiales que necesitan el injertado de ciertas mezclas de monómeros en algunos tipos de elastómeros no ha podido ser realizada hasta ahora. Por ejemplo, no ha sido posible realizar, por éste método el injertado de una resina estireno-acrilonitrilo sobre un elastómero de etileno y de
10 propileno como los cauchos EPR (Etileno-Propileno-Goma) o los cauchos EPDM (Etileno-Propileno-Dieno-Monómero) pues estos elastómeros, si son solubles en el estireno no lo son en la mezcla estireno-acrilonitrilo azeotrópico que es en general la que se ha tratado de emplear, con el fin de conferir al polímero injertado final las propiedades de utilización
15 deseadas.

Numerosas tentativas han sido realizadas para superar este obstáculo. Se ha propuesto por ejemplo, según la patente francesa No. 1.493.809 añadir al medio un tercer disolvente inerte que permita disolver efectivamente el elastómero en la mezcla de monómeros y tercer disolvente, pero este método obliga a eliminar el tercer disolvente durante o al final de la polimerización, lo cual es complicado y costoso.
20 Se ha propuesto igualmente, según la patente francesa - 1.569.084, realizar una pseudo solución de elastómero en los monómeros utilizando un agente dispersante que puede tratarse de un producto injertado con los mismos componentes obtenidos previamente por otro método. Esta técnica no es de aplicación muy cómoda y necesita, en todo momento, la preparación
25 30 previa de un producto dispersante.

1 Otro modo de operar consiste, según la patente ame-
rica 3.515.774 en disolver el elastómero en el monómero
vinilaromático solo, en prepolimerizar hasta después de la
5 inversión de fases y en introducir a continuación el acril-
onitrilo antes de pasar en suspensión. Este procedimiento
presenta sin embargo un inconveniente muy importante: al
porcentaje de acrilonitrilo habitualmente utilizado y aproxi-
mado a 25 partes en peso por 25 partes en peso de estireno,
10 el copolímero formado después de la introducción del acril-
onitrilo es incompatible con el polímero de estireno previa-
mente formado durante la primera fase de la polimerización
de injertado. Como resultado de ello el producto obtenido
presenta un cierto número de defectos entre los cuales se
15 puede citar el malo aspecto superficial de las piezas fabri-
cadas a partir de este producto y la mediocricidad de las
propiedades mecánicas, en particular a baja temperatura. Un
procedimiento parecido al que se ha descrito en la Patente
francesa 2.211.482 en el cual se introduce una fracción de
20 acrilonitrilo después de la inversión de fases, conduce a
productos que tienen una resistencia al choque a baja tempe-
ratura muy inferior a la obtenida según el procedimiento de
la invención.

25 La Firma solicitante ha encontrado que era posible
realizar un copolímero injertado que presenta propiedades
de utilización satisfactorias a partir de una mezcla de mo-
nómeros y de un elastómero insoluble al porcentaje deseado en
esta mezcla, utilizando un procedimiento que evita el empleo
de un tercer disolvente inerte o de un dispersante especial
con la condición de que la cantidad de elastómero a utilizar
30 pueda disolverse en una parte no alicuota de la mezcla de mo-

**POOR
QUALITY**

1 número.

El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de copolímeros injertados por prepolimerización en masa de una mezcla de por lo menos dos monómeros en presencia de un elastómero soluble en por lo menos uno de los monómeros seguida de una postpolimerización según las técnicas conocidas, como por ejemplo en suspensión. La etapa de prepolimerización en masa se caracteriza porque el elastómero, insoluble en la mezcla de la totalidad de los monómeros, se disuelve previamente la totalidad o parte en un medio solubilizante constituido por al menos la totalidad o parte de uno de los monómeros de la mencionada mezcla, y que, antes de la inversión de fases, se añade sin provocar precipitación, las fracciones eventuales de elastómero y las fracciones del o de los monómeros de la mezcla que no se han introducido en la disolución inicial. Según el procedimiento de la invención la totalidad de los monómeros y del elastómero se introduce en el medio reaccional antes de la inversión de fase que se produce durante la prepolimerización en masa.

La introducción de las fracciones complementarias del o de los monómeros a añadir durante la prepolimerización en masa puede ser realizada en continuo o en discontinuo en una o varias veces, pero a una velocidad tal que la adición de un incremento de estas fracciones no provoque la precipitación del elastómero. Este modo de operar se ha hecho posible por el hecho de que a medida que se iba produciendo la progresión de la prepolimerización en masa el elastómero se injerta y se vuelve cada vez menos insoluble en la totalidad de la mezcla de monómero.

1 La adición de estas fracciones complementarias se
realiza de modo que se termine como muy tarde antes de la
inversión de fases, pero es preferible con el fin de obtener
5 productos con mejores propiedades mecánicas que esta adición
se termine antes de que el porcentaje de conversión de los
monómeros haya alcanzado el valor de 7%.

 Por el término elastómero se entiende igualmente
las mezclas de elastómeros insolubles inicialmente en el
porcentaje deseado en la mezcla de monómeros.

10 La realización preferida de la invención consiste
en disolver inicialmente la totalidad del elastómero que se
va a utilizar en el medio solubilizante constituido por al
menos la totalidad o parte de uno de los monómeros, y luego
en añadir progresivamente durante la prepolimerización en
15 masa y antes de la inversión de fase las fracciones comple-
mentarias del o de los monómeros.

 Sin embargo, es posible no disolver inicialmente
más que una fracción del elastómero en la mezcla solubilizan-
te, disolviéndose el resto en la totalidad o una parte ali-
20 cuota o no del o de los monómeros complementarios a añadir
durante la prepolimerización en masa antes de la inversión
de fases.

 El procedimiento de la invención es particularmente
interesante para realizar la prepolimerización-injerto de
25 una mezcla de estireno o de estirenos sustituidos y de acri-
lonitrilo o de acrilonitrilos sustituidos sobre un elastómero.

 Una forma de realización de la invención, aplicable
por ejemplo a los elastómeros solubles en el estireno o in-
solubles en el acrilonitrilo tales como los EPDM, consiste
30 en disolver en 30 a 100% y preferentemente en 70 a 100% la

1 totalidad del estireno del elastómero, preferentemente tri-
turado, en añadir como máximo el 50% y preferentemente menos
del 30% en peso de la cantidad de acrilonitrilo necesaria
para obtener la composición azeotrópica estireno-acrilonitri-
5 lo, próxima respectivamente al 75-25 en peso. Al completarse
la disolución en esta mezcla, se inicia la prepolimerización
de modo térmico o catalítico y se inicia la adición del resto
de acrilonitrilo en continuo con un caudal seleccionado tal
que esta adición se acabe como muy tarde antes de la inversión
10 de fases y preferentemente antes de que el porcentaje de con-
versión de los monómeros haya alcanzado el valor de 7%.

Otra forma de realización del invento consiste en
disolver el elastómero en las condiciones anteriormente ex-
puestas, en iniciar la prepolimerización y en añadir de forma
15 discontinua en una o varias veces cuando los porcentajes de
conversión son suficientes, el resto de acrilonitrilo, debien-
do realizar la última adición antes de la inversión de fases
y preferentemente antes de que el porcentaje de conversión
de los monómeros haya alcanzado el valor de 7%.

20 Otra forma de realización del invento consiste en
disolver el elastómero en 30 a 100% y preferentemente en 70
a 100% de la totalidad del estireno que se desea encontrar
en el producto final, en introducir entonces una cantidad de
acrilonitrilo no provocando la precipitación del elastómero,
25 en iniciar la prepolimerización y en añadir en continuo o en
discontinuo, con el fin de no precipitar el elastómero, en
función a la evolución del porcentaje de conversión, el resto
de acrilonitrilo y el resto de estireno uno después del otro
o simultáneamente, siendo la condición la de haber terminado
30 estas adiciones antes de la inversión de fases, y preferente-

1 mente antes de que el porcentaje de conversión de los monó-
meros haya alcanzado el valor de 7%.

Otra forma de realización del invento consiste en
disolver el elastómero en el estireno solo, en iniciar la
5 prepolimerización y en introducir el acrilonitrilo en discon-
tínua o en continuo con un caudal ajustado en función al
grado de avance de la reacción, para evitar la precipitación
del elastómero y de modo que se haya terminado esta adición
antes de la inversión de fases, preferentemente antes de
10 que el porcentaje de conversión de los monómeros haya alcan-
zado el valor de 7%.

Como se ha explicado anteriormente la presente in-
vención se aplica a los elastómeros insolubles inicialmente
en la totalidad de la mezcla de monómeros a utilizar pero so-
15 lubles en al menos uno de los monómeros. Sin embargo, de
forma no limitativa, se recomiendan los cauchos EPR o EPDM
preferentemente para los injertados efectuados de acuerdo con
la invención. Los cauchos EPR se obtienen por lo general por
copolimerización del 30 al 70% en peso de etileno y del 70 a
20 30% en peso de propileno. Los cauchos EPDM se obtienen por lo
general por copolimerización del 35 al 69% en peso de etileno,
del 65 al 30% en peso de propileno y del 0,5 al 10% en peso
de uno o varios dienos de dobles enlaces no conjugados. Los
dienes son por ejemplo el 1,4-hexadieno, el 2,5-hexadieno, el
25 2-etilideno-5-norborneno, el 2-metilen-5-norborneno, el bis-
ciclopentadieno, el ciclooctadieno, el trivinilciclohexano,
etc... Esta lista no constituye en modo alguno una limitación
de la presente invención.

Los compuestos elastoméricos pueden ser utilizados
30 indiferentemente solos o en asociaciones. Su concentración en

1 la mezcla de elastómeros más monómeros puede variar en am-
plias proporciones por ejemplo de 2 a 30% en peso. Los con-
tenidos preferidos en la presente invención corresponden al
ámbito del 5 al 15% en peso.

5 Los constituyentes monoméricos utilizados preferen-
cialmente en la presente invención son derivados vinílicos,
por ejemplo el estireno y los derivados de la familia del
estireno, alcoilestirenos, halogenoestirenos, halogenoalquil-
estirenos, alquilhalogenoestirenos, etc... en los cuales los
10 elastómeros utilizados son solubles, y el acrilonitrilo y
sus derivados alquilados y/o halogenados, los ácidos insatu-
rados tales como los ácidos acrílicos, metacrílicos, maleicos,
fumérico y sus sales o ésteres de alquilo, los ésteres mine-
rales u orgánicos y los éteres de vinilo o de vinilideno en
15 la mezcla de los cuales los elastómeros son insolubles.

Los monómeros preferidos son en mezcla: el estireno
y el acrilonitrilo o el estireno, el α metilestireno y el
acrilonitrilo, o el estireno y el metacrilato de metilo.

20 La reacción de prepolimerización-injertado en masa
se inicia de modo conocido en presencia o no de iniciador y
a una temperatura que se adapte a los constituyentes del me-
dio reaccional. En los casos de aportación térmica o catalí-
tica se opera por lo general en una zona de temperatura com-
prendida entre los 40 y 160°C. Para una prepolimerización
25 puramente térmica, se prefiere el ámbito de los 100-150°C.
Cuando se opera de modo catalítico, se utiliza por lo general
iniciadores de polimerización de tipo azoico o peróxido o
también persal o préster. Como ejemplos se pueden citar los
siguientes compuestos no limitativos: azobis isobutironitrilo,
30 peróxidos de alquilo diversos, peróxidos de alquiloaromáticos

1 diversos, percarbonatos, perpivalatos, peracetatos de alqui-
lo diversos, hidroperóxidos diversos, solos o en combina-
ciones. Estos catalizadores pueden ser introducidos en una o
5 varias veces durante la prepolimerización. Su cantidad glo-
bal está por lo general comprendida entre 0,03% y 1% con re-
lación a la masa total del prepolímero.

Durante y al comienzo de la prepolimerización, se
puede igualmente incorporar al medio reaccionar agentes de
transferencia de cadena que tratan de limitar el crecimien-
10 to de las cadenas macromoleculares. Los más conocidos son
los mercaptanos lineales o ramificados, los tioéteres, el di-
mero del metilestireno, algunos compuestos olefínicos.

Resulta igual y completamente posible y en algunos
casos incluso deseable añadir a la masa reaccional adyuvantes
15 diversos tales como por ejemplo antioxidantes, lubricantes,
plastificantes, estabilizantes, agentes antiestáticos, agen-
tes anti U.V., ignífugantes, colorantes, etc...

Cuando se añade en continuo al medio reaccional la
fracción complementaria, del o de los monómeros, adicionada
20 o no con elastómero en solución, es importante regular el
caudal en función a la evolución del porcentaje de conversión
de los monómeros, es decir en función de los parámetros que
regulan la velocidad de prepolimerización, por ejemplo: natura-
leza de los monómeros, temperatura de reacción, naturaleza y
25 cantidad de iniciador etc...

Cuando el añadido al medio reaccional de la fracción
complementaria del o de los monómeros con adición o no de
elastómero en solución se realiza en discontinuo, es neces-
ario evitar toda precipitación de elastómero en el mencionado
30 medio.

1 La segunda etapa de preparación de los productos
por el procedimiento de la invención, la postpolimerización,
es siempre realizada de forma conocida.

5 Se puede por ejemplo continuar la polimerización en
masa después de la inversión de fases y luego poner el pre-
polímero injertado en suspensión en un sistema acuoso que
contiene un agente de suspensión y terminar la polimerización
en suspensión para formar perlas de polímero. Las temperatu-
ras pueden oscilar de 50 a 160°C aproximadamente, siendo ne-
10 cesaria una autoclave a temperaturas elevadas. Con el fin de
facilitar esta etapa, se puede añadir, en general antes de
la puesta en suspensión, una cantidad suplementaria del ini-
ciador inicial o de otro destinado por ejemplo a conferir un
cierto grado de reticulación al elastómero. Aún se le puede
15 añadir un agente modificador tal como un mercaptano de cade-
na larga alquilada para regular la masa molecular.

Los agentes de suspensión que se pueden utilizar
son conocidos; estos son por ejemplo los acetatos de polivi-
nilo parcialmente hidrolizados, hidroxietilcelulosa u otros
20 derivados celulósicos o incluso agentes minerales diversos
como por ejemplo el fosfato cálcico, etc ...

Estos agentes de suspensión pueden estar eventual-
mente asociados con agentes tensio-activos, como por ejemplo
los alquilarilsulfonatos o alquilarilcarboxilatos, alquilo-
25 sulfatos, etc...

Al final del ciclo de suspensión, se recogen las per-
las, se lavan y luego se secan.

Se puede igualmente continuar la polimerización en
masa más allá de la inversión de fases, de modo conocido,
30 bien hasta la conversión completa de los monómeros, o dete-

1 niéndose cuando el porcentaje de materias sólidas es del
orden de aproximadamente 50 a 60%. En estos dos casos se pue-
de igualmente incorporar al medio reaccional agentes de trans-
ferencia de cadena y eventualmente catalizadores.

5 Según las características buscadas para los produc-
tos fabricados a partir de los copolímeros injertados prepa-
rados de acuerdo con el invento, se pueden utilizar estos
copolímeros injertados bien solos, o en mezcla con resinas
no injertadas o de otros polímeros o copolímeros compatibles.

10 Se pueden añadir eventualmente lubricantes, agentes
anti-oxidantes, agentes anti U.V., plastificantes, estabili-
zantes, ignifugantes, colorantes, cargas minerales u orgáni-
cas, agentes reforzantes en polvo o en fibras tales como
15 fibras de vidrio, amianto, carbono, etc... Esta operación
puede realizarse en los equipos clásicos.

El copolímero injertado puede ser utilizado tal cual
o granulado y transformado por medio por ejemplo de máquinas
de moldear por inyección, de tornillo o de émbolo, de extru-
sionadoras de tornillo único o de doble tornillo, calandras,
20 etc...

En los ejemplos ilustrativos pero no limitativos si-
guientes, las cantidades de reactivos o de productos citados
se expresan, salvo indicación contraria en peso.

25 Las normas utilizadas para la determinación de las
características mecánicas de las muestras preparadas son las
siguientes:

- resistencia al choque Izod ASTM D 256-56
- resistencia a la tracción ASTM D 638-58
- HDT bajo 18,5 kg después de recocido a 85°C du-
30 rante 4 h. ASTM D 648-58 T.

1 El ejemplo 1 reagrupa 3 ensayos que salen del marco
de la invención. Este ejemplo se da a título comparativo y
demuestra que el procedimiento en masa-suspensión tal como
es conocido en la técnica anterior puede no convenir a los
5 elastómeros insolubles en la mezcla de monómeros.

EJEMPLO 1

Este ejemplo presenta tres ensayos realizados de
modo idéntico según el procedimiento masa-suspensión clásico
con tres elastómeros distintos.

10 Elastómeros utilizados:

- Ensayo A: polibutadieno lineal de viscosidad
Mooney 40 conteniendo un 35% de 1-4, cis, un 10% de 1-2 vinil
y un 55% en peso de 1-4 trans. Este elastómero es soluble
en la mezcla de monómeros.

15 - Ensayo B: EPDM de viscosidad Mooney 40 conteniendo
un 55% en peso de etileno, un 39% de propileno y un 6% de
etilideno norborneno.

- Ensayo C: EPR de viscosidad Mooney 40 conteniendo
un 60% en peso de etileno y un 40% de propileno.

20 Prepolimerización en masa:

En una autoclave de 2 l destinada para la polimeri-
zación en masa se introduce una mezcla que contiene 100 g de
elastómero finamente triturado, 640 g de estireno y 260 g de
acrilonitrilo. Se agita esta mezcla durante 8 horas a tempe-
25 ratura ambiente.

A continuación se calienta la mezcla a 110°C agitán-
dola a 500 v/mn durante 4 horas.

Para el ensayo A el prepólmero obtenido contiene
aproximadamente un 28% en peso de materias sólidas y se pre-
30 senta bajo la forma de una dispersión estable que contiene el

1 polibutadieno en forma de finas partículas con una dimensión próxima a 3 μ .

Para los ensayos B y C el prepolímero obtenido no es homogéneo. Contiene partículas de tamaño macroscópico.

5 Postpolimerización en suspensión:

En un reactor de 3 l concebido para la polimerización en suspensión se prepara una solución de 1.000 g de agua conteniendo 1,5 g de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, con un contenido en radicales acetilos residuales del 15%, que se calienta a 80°C. Se introducen 800 g de prepolímero al cual se han añadido 1,6 g de peróxido de ditertio-
10 butilo como catalizador de suspensión. Se agita a 300 v/mn con el fin de poner este prepolímero en suspensión en agua. Se calienta el reactor durante 4 h a 130°C, 4 h a 140°C y 2 h
15 a 150°C Al final de la polimerización en suspensión las perlas de copolímeros se lavan con agua caliente y luego se secan en estufa.

La Tabla dada a continuación resume las propiedades mecánicas obtenidas para cada uno de los productos de los
20 ensayos A, B y C.

Ensayo	A	B	C
Resistencia al choque Izod a 23°C en kgf cm/cm.	18	2	2
Resistencia a la tracción en kgf/cm ²	520	640	645

25 Este ejemplo muestra que el procedimiento masa-suspensión clásico da buenos resultados con un polibutadieno como elastómero de base pero no puede aplicarse en el caso de los cauchos EPR y EPDM.

1 EJEMPLO 2

Este ejemplo reagrupa 5 ensayos realizados de acuerdo con una de las formas de realización del invento.

5 Se utiliza en estos 5 ensayos un EPDM de viscosidad Mooney 35 conteniendo un 50% en peso de etileno, un 44% en peso de propileno y un 6% en peso de etilideno norborneno.

10 La tabla I fija las cantidades respectivas de los componentes en cada uno de los ensayos así como las diversas condiciones operatorias de prepolimerización en masa y de postpolimerización en suspensión.

El modo operatorio es el siguiente:

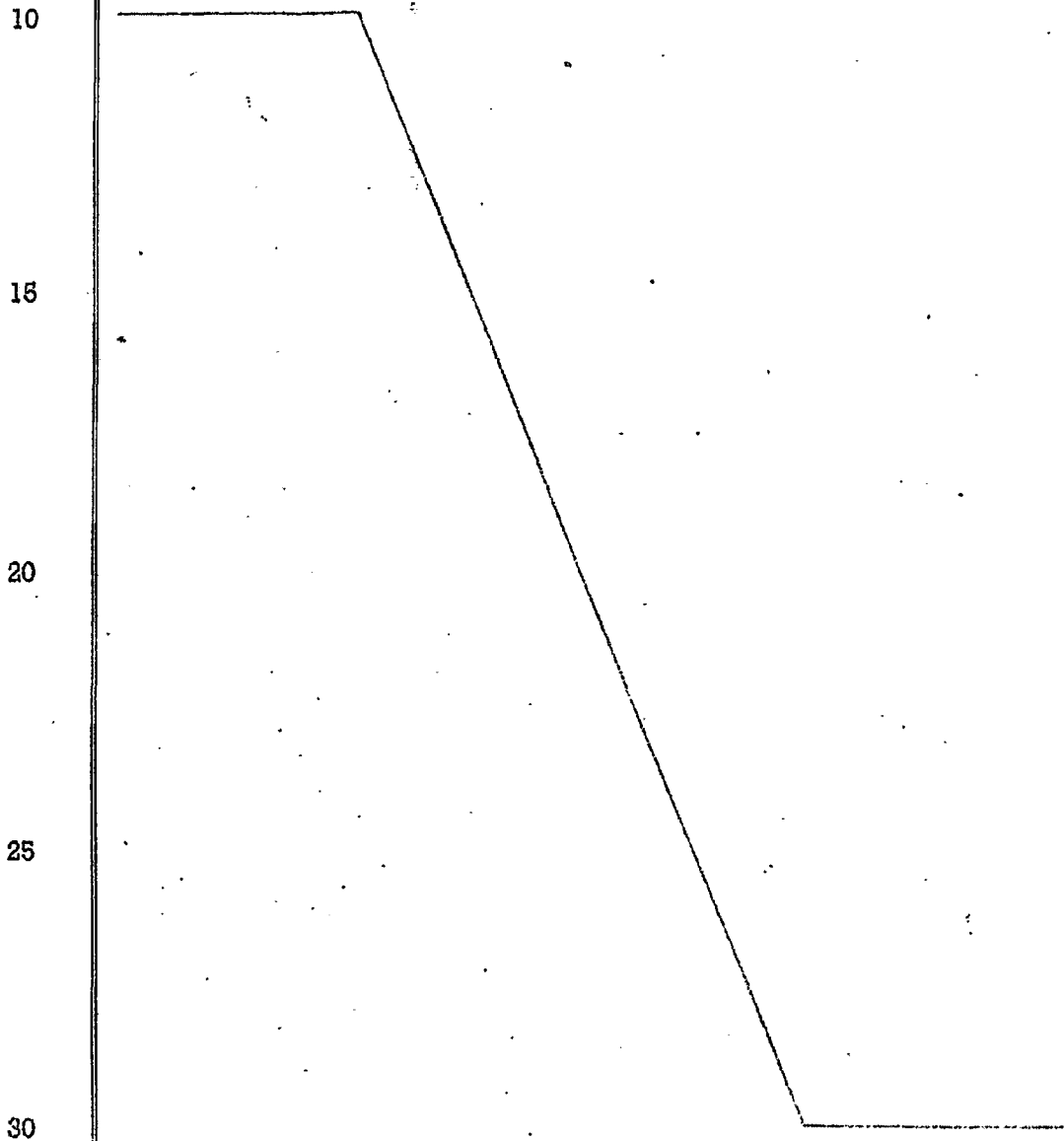
Se disuelve el elastómero finamente triturado en el estireno agitándolo a 50°C durante 8 h. en un reactor de 2 l destinado para la prepolimerización en masa.

15 Se inicia la prepolimerización térmica llevando la temperatura a 120°C. Se agita a la velocidad indicada en la tabla I. Se deja que continúe la polimerización durante 5 minutos y se introduce a continuación rápidamente la cantidad "a" de acrilonitrilo indicada en la tabla I.

20 Se mantiene la temperatura a 115°C y se continúa la prepolimerización hasta pasar la inversión de fases. Se enfría el prepolímero a 50°C. En cada uno de los ensayos el prepolímero se presenta en forma de una dispersión estable que contiene partículas EPDM con un diámetro que varía
25 entre aproximadamente 1 y 4 μ .

30 Se añade entonces el o los catalizadores de suspensión indicados en la tabla I que se dispersan en el prepolímero y luego se hace pasar este por un reactor de 4 l destinado para la postpolimerización en suspensión que contiene 1.500 g de agua y 2 g de acetato de polivinilo parcialmente

1 hidrolizado, con un contenido en radicales acetilos aproximado del 15%, previamente llevado a 80°C. Se dispersa el prepolímero en agua agitándolo a 300 v/mn durante 30 minutos a 80°C. A continuación se realiza la postpolimerización en
5 suspensión según las condiciones de temperatura y de tiempo descritas en la tabla I. Al final de la operación los copolímeros se lavan con agua caliente y se secan. Los resultados de los ensayos mecánicos realizados sobre estos copolímeros se presentan en la tabla I.



T A B L A I

Ensayos		D	E	F	G	H	
Composición global en g.	EPDM	120	100	50	120	120	
	Estireno	660	685	720	640	620	
	Cantidad "a" de acrilonitrilo.	220	215	230	240	260	
Prepolimerización.	Velocidad de agitación. (v/mn)	500	500	300	700	1000	
Suspensión	Catalizadores cantidad en g.	TBP	2	2	3	-	2
		PDC	1	1	0,5	-	-
		DTBP	-	-	-	2	0,5
	Duraciones en horas a las temperaturas de:	110°C	3	3	3	-	3
		130°C	-	-	-	3	-
		135°C	2	2	2	-	3
140°C		-	-	-	2	1	
	150°C	-	-	-	2	-	
Propiedades	Izod 23°C en kgf cm/cm	11	9	6	12	14	
	Izod 0°C en kgf cm/cm	8	7	4	9	10	
	HDT en °C	100	101	100	101	101,5	
	Tracción en kgf/cm ²	579	585	640	570	565	

TBP = perbenzoato de t-butilo

PDC = peróxido de dicumilo

DTBP = peróxido de ditertio-butilo.

1 EJEMPLO 3

Este ejemplo reagrupa cinco ensayos realizados de acuerdo con uno de los modos de realización del invento.

5 Se utiliza en estos cinco ensayos un EPDM de viscosidad Mooney 40 conteniendo un 55% en peso de etileno, un 39% en peso de propileno y un 6% en peso de etilideno norborneno.

10 La tabla II fija las cantidades respectivas de los componentes en cada uno de los ensayos así como las diversas condiciones operatorias de prepolimerización en masa y de postpolimerización en suspensión.

El modo operatorio es el siguiente:

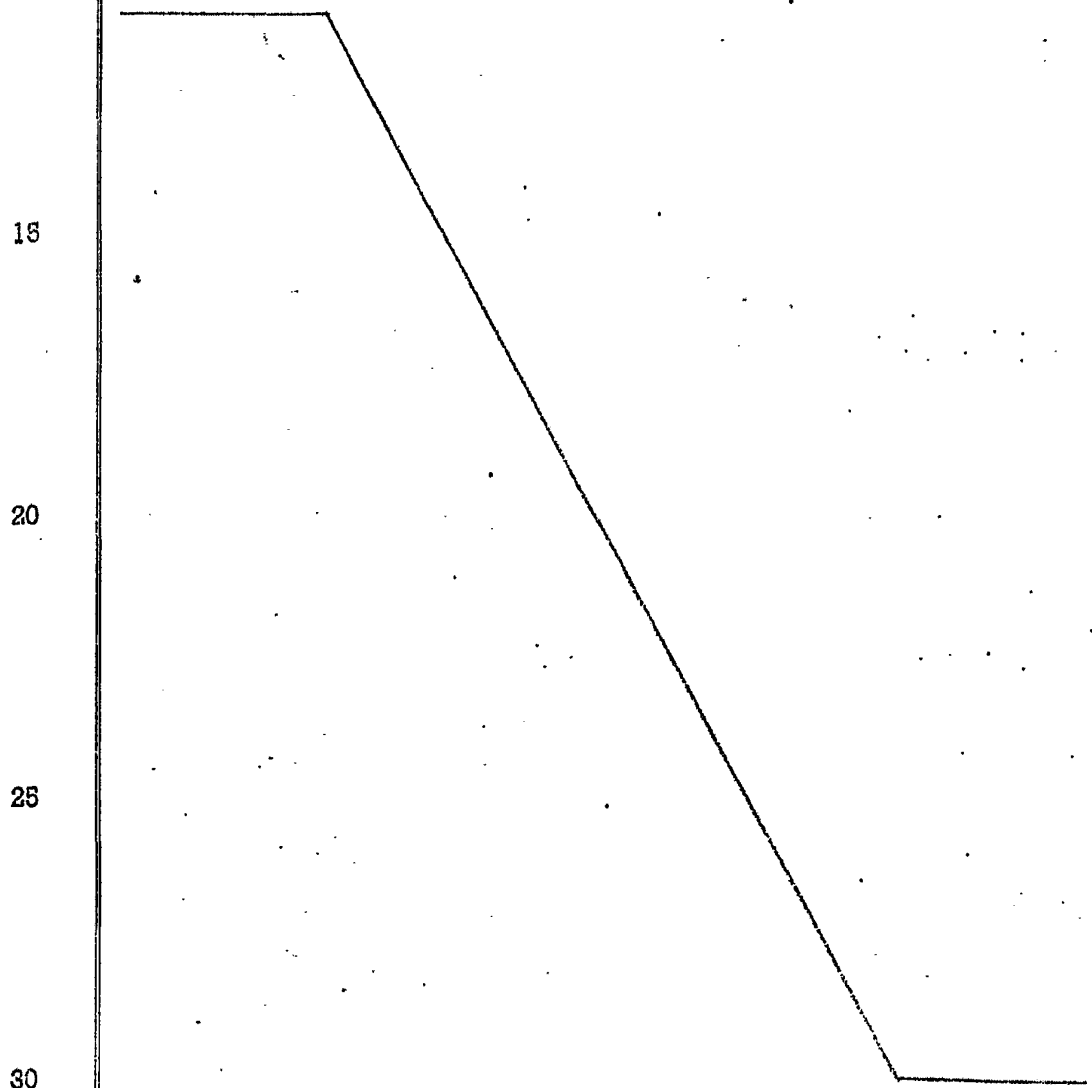
15 Se disuelve el elastómero finamente triturado en el estireno agitándolo a 50°C durante 8 h en un reactor de prepolimerización en masa de 2 l.

Se lleva la temperatura a 80°C y se introduce rápidamente la cantidad de acrilonitrilo AN₀ indicada en la tabla II. La solución permanece homogénea en cada uno de los casos.

20 Se lleva la temperatura a 110°C y la agitación a la velocidad indicada en la tabla II. Se deja la polimerización que se desarrolle durante 15 minutos a 110°C y luego se introduce con ayuda de una bomba dosificadora durante la duración M de la tabla II la totalidad de acrilonitrilo al caudal D de la tabla II. En todos los casos como consecuencia de esta adición el prepolímero no se invierte. Se continúa la polimerización hasta pasar la inversión de fases y se deja a continuación a 110°C durante 20 minutos.

25
30 Se enfría el prepolímero a 40°C. Se añade al mismo el o los catalizadores de suspensión según la tabla II. Se

1 hace pasar el prepolímero por el reactor de suspensión de
4 l que contiene 1.500 g de agua y 2 g de acetato de polivi-
nilo parcialmente hidrolizado, un contenido en radicales
acetilos próximo al 15%, mantenido a 80°C. Se agita durante
5 30 minutos a 300 v/mn y se efectúa a continuación la poli-
merización en suspensión según las condiciones de tiempo y
de temperatura descritas en la tabla II. Al final de la ope-
ración los copolímeros se lavan con agua caliente y se secan.
Los resultados de los ensayos mecánicos realizados sobre
10 estos copolímeros se presentan en la tabla II.



T A B L A II

1		Ensayos					I	J	K	L	M
5	Composición global en g.	EPDM	80	100	100	120	120				
		Estireno	690	675	675	660	660				
		Acrilonitrilo	230	225	225	220	220				
10	Prepolimerización.	AN ₀ en g	55	55	20	55	20				
		Velocidad de agitación en v/mn	1000	500	1000	500	1000				
		Duración M en minutos.	30	30	20	40	25				
		Caudal D en g/mn	5,83	5,67	10,25	4,1	8,0				
15	Suspensión	Catalizadores (pesos en g)	TBP	2	1,5	1	2,5	2			
			PDC	0,5	0,5	-	0,5	1			
			DTBP	0,1	-	0,6	-	-			
		Duraciones en horas	110°C	3	3	2	3	3			
			135°C	3	2	2	3	2			
			140°C	1	-	2	-	1			
25	Propiedades	Izod 23°C en kgf cm/cm	9	10	12	12	15				
		Izod 0°C en kgf cm/cm	6	6	9	7	11				
		HDT en °C	100	99	101	101	100				
		30	Tracción en kgf/cm ²	620	600	590	580	565			

1 EJEMPLO 4.

Este ejemplo reagrupa 5 ensayos realizados de acuerdo con una de las formas de realización del invento.

5 Se utiliza en los ensayos N y O un elastómero EPDM de viscosidad Mooney 45 conteniendo un 66% en peso de etileno, un 29% en peso de propileno y un 5% en peso de dicitlopentadieno, y en los ensayos P y Q un elastómero EPR de viscosidad Mooney 45 conteniendo un 50% en peso de etileno y un 50% en peso de propileno. En el ensayo R el elastómero es una mezcla 50/50 en peso de cada uno de los dos elastómeros anteriores.

10 La tabla III fija las cantidades respectivas de los componentes y las condiciones operatorias específicas de cada uno de los ensayos así como las diversas condiciones operatorias de prepolimerización en masa y de postpolimerización en suspensión.

El modo operatorio es el siguiente:

20 Se disuelve el elastómero finamente triturado en el estireno agitándolo a 50°C durante 8 h en un reactor de prepolimerización en masa de 2 l.

25 Se disuelve en la cantidad AN_0 de acrilonitrilo la cantidad indicada de catalizador de prepolimerización y se añade rápidamente esta solución en el reactor de prepolimerización calentado a 70°C. En todos los casos la solución permanece homogénea. Se lleva la temperatura de esta solución a T_1 °C y se agita a esta temperatura a 200 v/mn durante H horas. En la realización de esta etapa se anota el porcentaje de conversión TC de los monómeros. En todos los casos el prepolímero no se invierte.

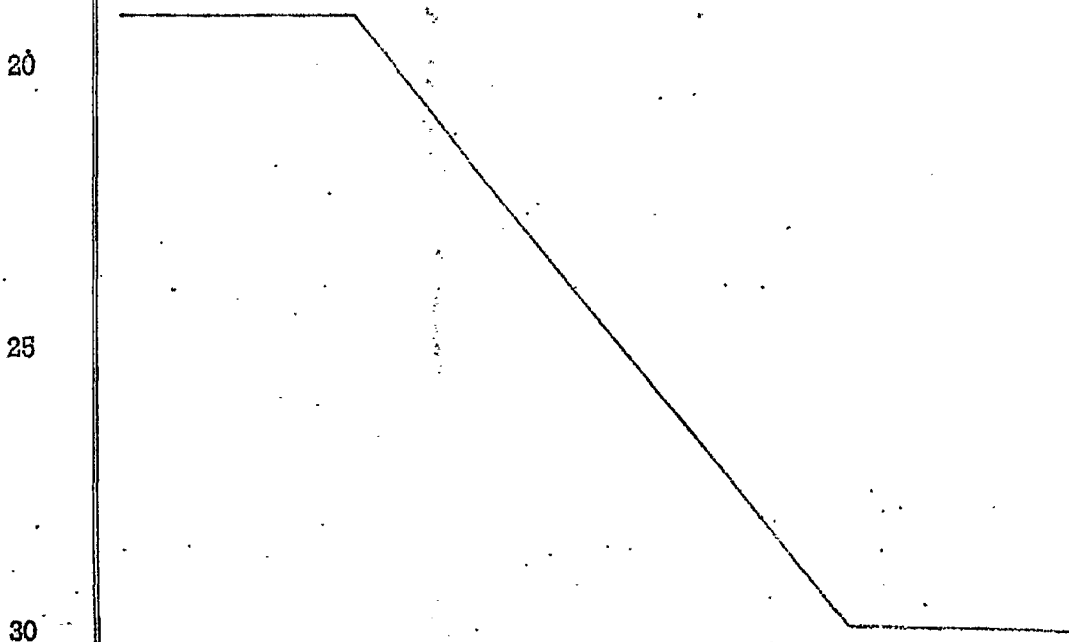
30 Se lleva la temperatura en el reactor a 120°C y por

1 una esclusa se introduce rápidamente el resto de acriloni-
trilo. Se continua la polimerización durante 1 h a 120°C
hasta llegar y luego pasar la inversión de fases bajo agi-
tación a la velocidad V.

5 Se enfria el prepolímero a 50°C y se introduce en el
mismo los catalizadores de suspensión.

10 Se hace pasar el prepolímero por el reactor de sus-
pensión de 4 l conteniendo 1.500 g de agua y 2 g de acetato
de vinilo parcialmente hidrolizado, con un contenido en ra-
dicales acetilos residuales del 15%, previamente llevado a
80°C. Se dispersa el prepolímero en agua agitándolo a 400
v/mn durante 30 minutos a 80°C y luego se realiza la polime-
rización en suspensión según las condiciones de temperaturas
y de tiempo de la tabla III.

15 Al final de la operación los copolímeros se lavan
con agua caliente y se secan. Los resultados de los ensayos
efectuados sobre estos copolímeros se presentan en la
Tabla III.



T A B L A III

1

5

10

15

20

25

30

Ensayos		N	O	P	Q	R	
Composi- ción glo- bal (eng)	Elastómero	100	120	100	120	120	
	Estireno	675	690	675	690	690	
	Acrilonitrilo	225	230	225	230	230	
Prepolime- rización	Catalítica	AN ₀ en g	55	50	55	50	50
		Catalizador	PPTB	PPTB	PL	PL	BZ ₂ O ₂
		Catalizador peso en g	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3
		Temperatura T ₁ °C	70	70	70	70	75
		Duración H en horas	4	4	3	3	3
	TC (%)	2,5	4	3	5	4	
	Térmica	Velocidad de agitación V en v/mn	500	500	800	500	800
Suspensión	Cataliza- dores peso en gramos	TBP	2	2,1	2	2,1	2,1
		PDC	1	1	0,3	0,3	-
		DTBP	-	-	-	-	1
	Duraciones en horas	110°C	3	3	3	3	3
		135°C	2	2	2	2	3
140°C		-	-	1	1	2	
Propieda- des	Izod 23°C en kgf cm/mm		15	19	10	12	18
	Izod 0°C en kgf cm/cm		11	14	7	9	13
	HDT en °C		101	101	100	99	101
	Tracción en kgf/cm ²		580	560	590	572	565

- 1 PPTB = peróxipivalato de t-butilo
PL = peróxido de lauroilo
BZ₂O₂ = peróxido de benzoilo

EJEMPLO 5

- 5 Este ejemplo reagrupa 3 ensayos efectuados según una de las formas de la invención.

En estos tres ensayos se utiliza un EPDM de viscosidad Mooney 35 conteniendo un 47% en peso de etileno, un 47% en peso de propileno y un 6% de etilideno norborneno.

- 10 La tabla IV fija las cantidades iniciales de los componentes en cada uno de los ensayos, así como la composición final de los productos obtenidos, las diversas condiciones operatorias de polimerización en masa y las propiedades de los productos obtenidos.

- 15 Se disuelve el elastómero en el estireno agitándolo durante 8 h a 50°C.

Se introduce esta solución en una autoclave resistente a la presión y se lleva a 150°C bajo agitación muy enérgica.

- 20 La polimerización se inicia entonces y se introduce a 150°C la cantidad total de acrilonitrilo en menos de 2 minutos.

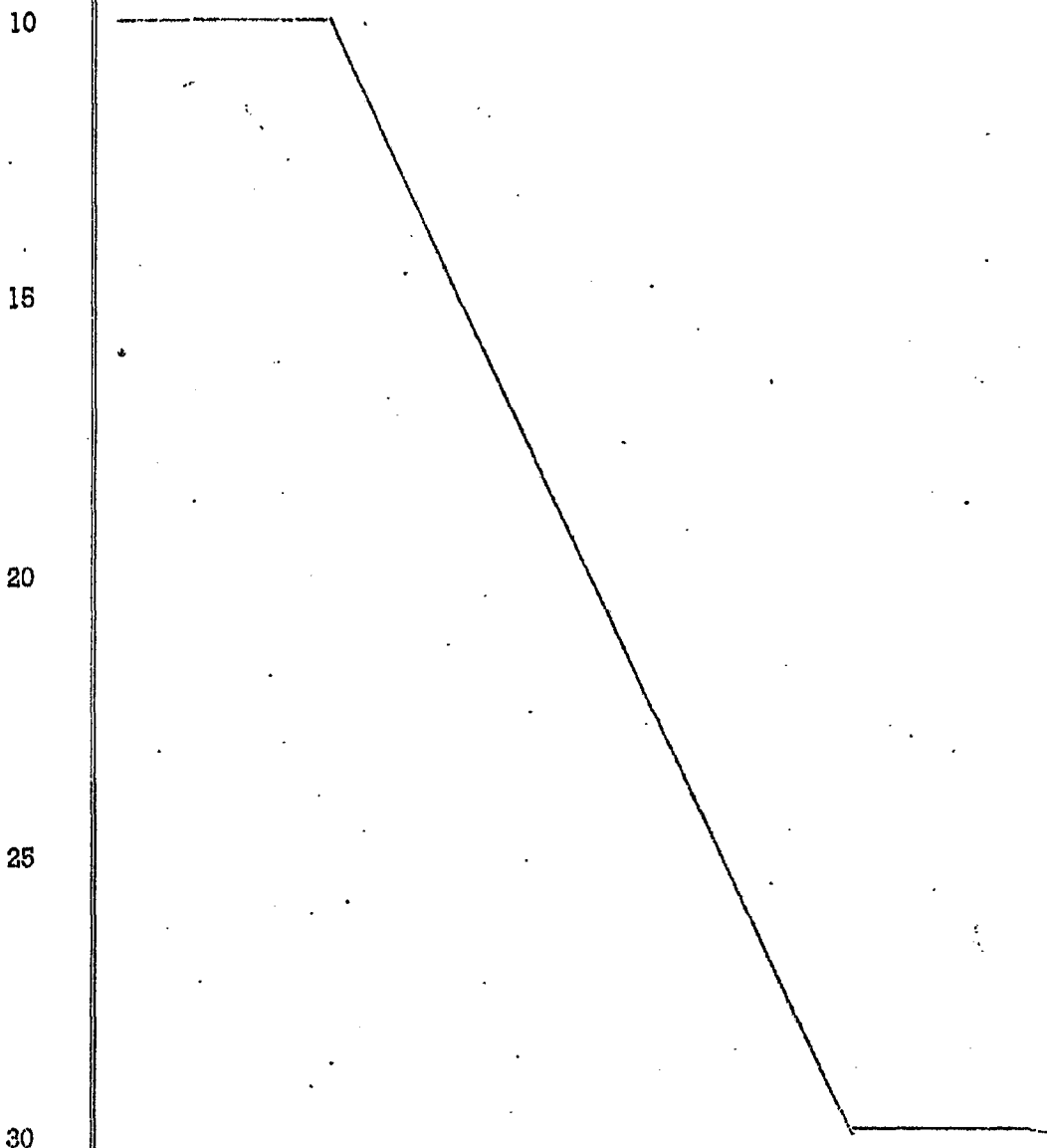
- 25 Se deja que se desarrolle la polimerización durante el tiempo T, tiempo al cabo del cual se pasa la inversión de fases.

Se enfría este prepolímero a 50°C. En los dos casos se presenta bajo la forma de una dispersión estable donde los islotes de EPDM tienen una dimensión aproximada de 1 a 3 μ.

- 30 Se introduce este prepolímero en un segundo reactor

1 concebido para la polimerización en masa. Se introduce en el 1,5 g de peróxido de ditertiobutilo y 1 g de tertiododecilmercaptano.

5 Se lleva la temperatura a 135°C y se deja la polimerización que se desarrolle hasta que el prepolímero tenga un porcentaje de sólido final de TS. Se hace entonces pasar este prepolímero por un desvolatilizador para eliminarle de sus monómeros residuales. El producto obtenido se granula a continuación para el estudio de las propiedades mecánicas.



T A B L A IV

1

Ensayos		S	T	U	
5	Disolución (peso en g)	Elastómero	92,5	137	196
		Estireno	907,5	863	804
10	Polimerización térmica en masa	Acrilonitrilo	290	273	254
		Tiempo T en mn	28	32	35
	Polimerización catalítica en masa	TS final en %	60	61	60
15	Composición del producto final en %	Elastómero	12	17,6	26
		Estireno	66,7	62,5	56,2
		Acrilonitrilo	21,3	19,8	17,8
20	Propiedades mecánicas	Izod 23°C en kgf cm/cm	15	27	34
		Izod 0°C en kgf cm/cm	11	21	27
		HDT en °C	98	98	99
		Tracción en kgf/cm ²	570	390	350

25

30

1 EJEMPLO 6

Se utiliza en este ejemplo un EPDM de viscosidad Mooney 40 conteniendo un 55% en peso de etileno, un 39% en peso de propileno y un 6% en peso de etilideno-norborneno y un elastómero SBR (Estireno-Butadieno-Goma) de viscosidad Mooney 35 conteniendo un 75% en peso de butadieno y un 25% en peso de estireno.

5
10
15
En un reactor de 2 l destinado para la polimerización-injertado en masa se introducen 600 g de estireno y luego 120 g de EPDM y 30 g de SBR, habiéndolo sido finamente triturados estos dos elastómeros. Se agita a 150 v/mn y se calienta a 50°C la mezcla durante 8 h. Un porcentaje de materias sólidas efectuado después de la filtración proporciona un valor de 19,9% lo cual significa que los elastómeros están completamente disueltos en el estireno.

20
25
30
Se lleva la temperatura a 70°C y se introduce en el reactor 0,2 g de peróxido de lauroilo. Se añade a continuación 45 g de acrilonitrilo. Al cabo de 2 h a 70°C el porcentaje de conversión de los monómeros es de 1,5%. Se lleva entonces la temperatura a 110°C con el fin de iniciar la polimerización térmica y luego se introduce rápidamente una mezcla de 225 g de estireno y 150 g de acrilonitrilo. Se agita a 300 v/mn y se calienta a 110°C durante 30 minutos. Después de 30 minutos de polimerización a 110°C el porcentaje de conversión de los monómeros es del 4%. Se introduce entonces rápidamente 120 g de estireno y luego 210 g de acrilonitrilo. Se continúa la polimerización a 110°C durante 1 hora y luego se enfría el prepolímero a 60°C. Un examen microscópico del prepolímero muestra que la inversión de las fases se ha producido y que los elastómeros se encuentran bajo la forma de

1 partículas de dimensión aproximada a 2 μ .

5 En un reactor de 4 l destinado a la polimerización en suspensión se lleva a 80°C una solución de 1.500 g de agua conteniendo 4 g de acetato de polivinilo parcialmente hidro-

10 La polimerización en suspensión se continua durante 3 h a 110°C y luego 3 h a 135°C.

El producto obtenido tiene las propiedades mecánicas siguientes:

- 15
- Resistencia al choque Izod a 23°C: 14 kgf cm/cm
 - Resistencia al choque Izod a 0°C: 10 kgf cm/cm
 - Resistencia a la tracción : 565 kgf/cm²
 - HDT : 101°C.

EJEMPLO 7

20 Se realiza en este ejemplo un copolímero injertado de estireno, de metilestireno y de metacrilato de metilo sobre un elastómero EPDM de viscosidad Mooney 35 conteniendo un 50% en peso de etileno, 44% en peso de propileno y 6% en peso de etilideno norborneno.

25 En el reactor de polimerización en masa de 2 l se disuelve bajo agitación a 50°C durante 8 h 150g de EPDM finamente triturado en 780g de estireno y 105g de metilestireno.

30 Se lleva la temperatura a 80°C y se introduce rápidamente 100 g de metacrilato de metilo. La solución permanece homogénea. Se lleva la temperatura a 110°C bajo agitación a 300 v/mn. Se deja la polimerización que se desarrolle du-

1 rante 15 minutos a 110°C y luego con ayuda de una bomba dosi-
ficadora se introducen 365 g de metacrilato de metilo en 45
minutos. Se continúa la polimerización hasta pasar la inver-
sión de fases y 30 minutos más tarde se enfria a 40°C el
5 prepolímero.

En un reactor de 4 l destilado a la polimerización
en suspensión se prepara una solución de 4 g de acetato de
polivinilo parcialmente hidrolizado en 1.500 g de agua que
se lleva a 70°C.

10 Se añade al prepolímero 4,5 g de peróxido de lauroi-
lo y 0,7 g de peróxido de dicumilo, y luego se introduce el
prepolímero en el reactor de suspensión. Se calienta agitán-
dolo a 300 v/mn durante 6 horas a 70°C y luego 2 h a 90°C.

El producto obtenido tiene las propiedades mecánicas
15 siguientes:

- Resistencia al choque Izod a 23°C : 14 kgf cm/cm
- Resistencia al choque Izod a 0°C : 9 kgf cm/cm
- HDT : 104°C

EJEMPLO 8

20 Una serie de ensayos de envejecimiento artificial en
Xenotest se realizó en los productos de los ensayos K, N y
S.

Se ha medido la resistencia al choque de estos pro-
ductos después de 100, 400 y 1000 horas de envejecimiento
25 artificial. Los valores relacionados en la tabla V se expresan
en porcentaje con relación al valor inicial considerado como
igual a 100 en todos los casos.

Se ha incluido a título comparativo el envejecimien-
to de un copolímero ABS masa-suspensión del ensayo A.

30 La tabla V muestra que los terpolímeros a base de

1 EPR o de EPDM obtenidos de acuerdo con el procedimiento de
la invención tienen un envejecimiento muy superior a los
ABS masa-suspensión clásica.

5

T A B L A V

Ensayo	100 H	400 H	1000 H
K	95	92	86
N	91	90	85
S	92	89	87
A	36	32	30

10

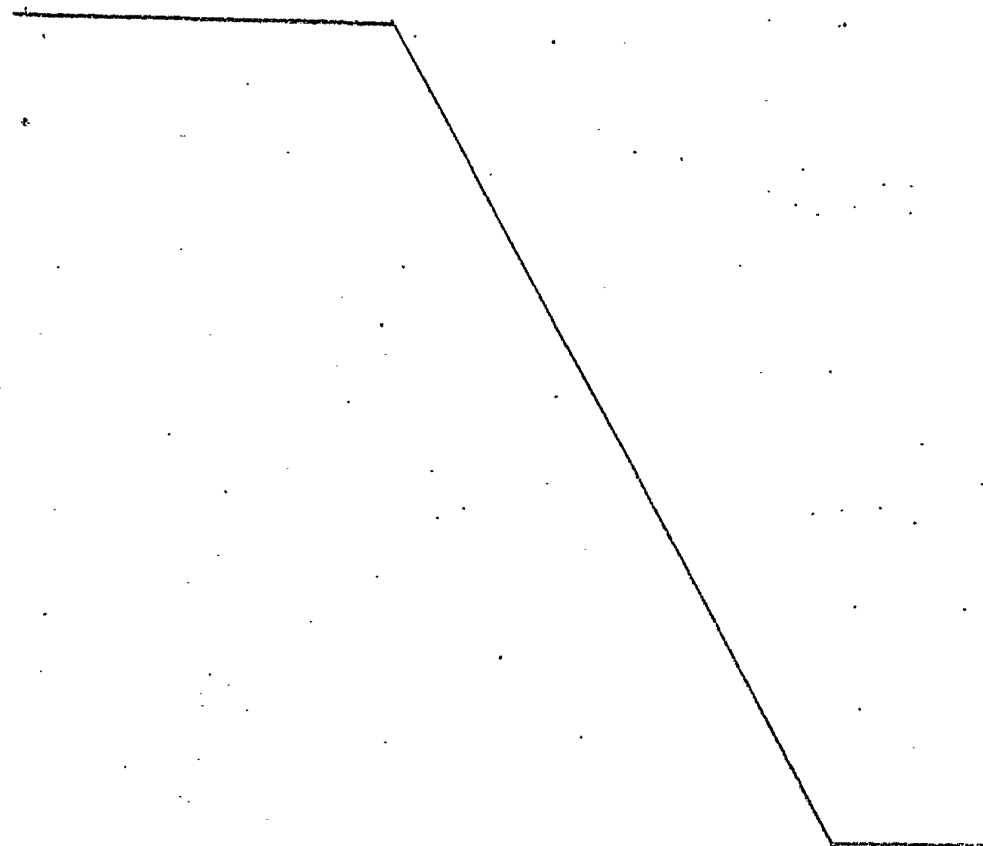
En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1
5
10
15

1.- Procedimiento de preparación de copolímeros injertados de buena resiliencia mediante polimerización-injertado en masa de una mezcla de al menos dos monómeros en presencia de un elastómero soluble en por lo menos uno de los monómeros, caracterizado porque el elastómero insoluble en la mezcla de la totalidad de los monómeros, se disuelve ^{v.} previamente completa o parcialmente en un medio solubilizante constituido por al menos completa o parcialmente por uno de los monómeros de la mencionada mezcla, y porque antes de la inversión de las fases se añaden las fracciones eventuales de elastómeros y las fracciones del o de los monómeros que no se han introducido en la disolución inicial, continuando se la polimerización-injertado después de la inversión de las fases y terminandose de acuerdo con cualquier procedimiento conocido.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición de la totalidad de los monómeros - se consigue en el transcurso de la prepolimerización en masa antes de que el porcentaje de conversión de los monómeros haya alcanzado el valor de 7 %.

25

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque la concentración de elastómero - con relación al producto final se encuentra comprendida entre 2 y 30 %.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la mezcla de monómeros está compuesta de por lo menos un derivado vinilaromático y de por lo menos un derivado acrílico o metacrílico.

C₃₀

1 5.- Procedimiento según la reivindicación 4 porque la mezcla de monómeros está compuesta del 60 al 80 % en peso de estireno y del 40 al 20 % en peso de acrilonitrilo.

5 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el medio solubilizante contiene por lo menos estireno.

10 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se disuelve la totalidad de elastómero en un medio solubilizante que contiene del 30 al 100 % del estireno que se vá a utilizar.

15 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque la totalidad de elastómero se disuelve en un medio solubilizante que contiene del 30 al 100 % en peso de estireno que se vá a utilizar y por lo menos un 50 % en peso de la cantidad de acrilonitrilo necesaria para obtener la composición azeotrópica estireno-acrilonitrilo.

20 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el elastómero utilizado es un caucho etileno-propileno (EPR).

25 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el elastómero utilizado es un caucho etileno-propileno-dieno (EPDM).

30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el elastómero está constituido por una mezcla de elastómeros insolubles inicialmente al porcentaje deseado en la mezcla de monómeros.

35 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las fracciones del o de los productos que no se han introducido durante la disolución inicial se hace de forma continua antes de la inversión de las



1 fases.

5 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 3, caracterizado porque las fracciones del o de los pro-
ductos que no se han introducido durante la disolución ini-
cial lo hacen de modo discontinuo antes de la inversión de
las fases.

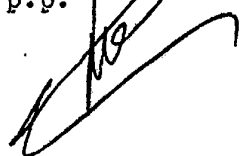
14.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS "

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria Descriptiva que consta de y treinta y siete
páginas mecanografiadas

Madrid, 2 de Febrero de 1976

BERNARDO INYERIA
p.p.

15



20

25

30