



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	440347	10	A1
		21				
		23	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	51) NUMERO				
	P 25 13 253.0		26.3.75		Alemania
	P 25 40 517.8		11.9.75		Alemania

37	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

24	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION EN FORMA CONTINUA DE MASAS DE MOLDEO TERMOPLASTICAS.	

71	SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.	

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.	

72	INVENTOR (ES)
Dr. Frank Wiegler Dr. Adolf Schmidt Dr. Lothar Liebig Dr. Gerd Wassmuth	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.	

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de masas de moldeo termoplásticas, transparentes, con elevada estabilidad de forma bajo calor, preferentemente a base de copolímeros de estireno conteniendo grupos nitrilo, mediante polimerización en masa continua, en un reactor de tanque alimentado en forma continua y mezclado en forma ideal, (etapa de reacción 1), seguido de una dosificación ulterior dirigida de la mezcla de monómero (etapa de procedimiento 2) y polimerización en un amasador de polimerización inundado, alimentado en forma continua, con superficies interiores autolimpiadoras y rozándose entre sí, cuyo recinto de reacción total es cubierto por un dispositivo mezclador móvil (etapa de procedimiento 3) con eliminación a continuación de los monómeros residuales.

Ya se conoce la polimerización en masa continua de monómeros que con sus polímeros dan soluciones homogéneas. Asimismo, es conocido el retirar los monómeros residuales, no reaccionados, a continuación de la polimerización en masa obteniéndose una resina al 100 %. Por ejemplo, una polimerización de éstas se describe en la publicación alemana DOS 2 062 976. El procedimiento emplea una cámara de polimerización, una parte del jarabe polímero se recicla en circuito. Asimismo es conocido el polimerizar los monómeros en una cascada de calderas obteniéndose un jarabe y a continuación retirar los monómeros residuales en tornillos sinfín evaporadores, tal y como se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 341 318. Esta clase de polimerización es solamente adecuada para aquellas mezclas de monómeros, cuyos monómeros individuales no se diferencian mucho con respecto a su reactividad monómera, tal como, por ejemplo, mezclas de monómeros de éster acrílico y metacrílico o

mezclas de monómeros azeotrópicos. Con diferencias demasiado grandes en la reactividad de los monómeros y fuera de las composiciones de monómeros azeotrópicas se presenta en el procedimiento arriba mencionado un desplazamiento demasiado grande en la incorporación de monómeros a través de la transformación, lo que tiene como consecuencia la obtención de productos de composición diferenciada con gran falta de unidad química e insuficientes resistencias mecánicas.

Para la polimerización en masa en forma continua de estireno se han propuesto una serie de procedimientos. La publicación alemana DOS 2 220 582 se refiere a un procedimiento según el cual el estireno se polimeriza primeramente en forma inicial y continua en un prepolimerizador agitado y después el jarabe se termina de polimerizar en una carcasa tubular cilíndrica dotado de un gran número de árboles rotativos paralelos. El producto atraviesa la carcasa tubular en forma de una corriente de tampón, saliendo de la superficie del polímero la materia volátil.

Las publicaciones alemanas DOS 2 240 227 y DOS 2 240 294 describen procedimientos de polimerización en masa similares para los estirenos. Aquí se polimerizan los jarabes en un depósito dotado de agitadores con un mecanismo agitador de paletas, llenándose el depósito agitador sólo entre un 10 y 90 %. Simultáneamente se extraen los monómeros evaporables para evacuar una parte de la entalpía de la reacción. Estos procedimientos tienen la desventaja de que en servicio continuo en la fase gaseosa se forman partículas similares a las palomitas de maíz, gelatinosas, o estrias, que conducen a enturbiamientos en el polímero y a un cierre del recinto de gas. Según este procedimiento, si bien se

pueden obtener polímeros relativamente unitarios a partir de monómeros de distintas reactividades monómeras tiene este procedimiento la desventaja de que en servicio continuo en escala industrial se presentan dificultades.

5 Además, el efecto mezclador de las disposiciones descritas para los monómeros de reactividades monómeras extremadamente diferentes, tales como, por ejemplo, para estireno y anhídrido de ácido maléico no es lo suficientemente buena para producir polímeros transparentes, compatibles entre sí sin que se presenten inhomogeneidades.

10 Los procedimientos de polimerización, en los cuales se emplean extrusionadoras de tornillo sinfín, tal y como, por ejemplo, se describen en la patente británica 875 853 tampoco resultan adecuados para polimerizar monómeros con distintas reactividades monómeras o bien mezclas de monómeros fuera de las condiciones azeotrópicas a polímeros unitarios compatibles entre sí.

15 Además, por la publicación alemana DOS 2 304 847 se conoce un procedimiento para la polimerización continua de estireno con derivados del ácido acrílico o bien ácido metacrílico, que como etapa previa describe un reactor de tanque mezclado en forma ideal y como etapa ulterior una polimerización no en retroceso en corriente de injerto. Según este procedimiento se ha de producir una determinada desigualdad química que reduce el punto de fusión y con ello mejora las propiedades de fluidez de las resinas pulverulentas. Este procedimiento tampoco entra en consideración para la obtención de masas de moldeo termoplásticas con alta estabilidad de forma bajo calor.

20 También se conocen procedimientos para la polime-

rización en masa, que emplean bien sólo polimerizados previos mezclados en reactores de tanque o bien reactores de lazada ó bien la combinación de reactores de tanques mezclados con una ulterior polimerización en corriente de tampón (reactor de torre, tornillos sinfín de polimerización, bandas de polimerización). Los procedimientos o bien no son económicos o no son adecuados para la obtención de copolímeros de estireno, que parten de monómeros de distinta reactividad y que han de dar polímeros de alto nivel de propiedades y estabilidad térmica. Tales procedimientos de polimerización se describen, por ejemplo, en las patentes mencionadas a continuación: patente US 3 141 868, 3 031 273, 2 989 517, 2 931 793, 2 849 430, 2 745 824, 2 530 409, 2 283 539, 2 122 805, publicación alemana DAS 1 112 631.

El cometido de la presente invención era hallar un procedimiento de polimerización en masa continuo que permita polimerizar estireno con otros monómeros, especialmente con α -olefinas que llevan grupos nitrilo, que posean reactividades monómeras distintas con respecto al estireno monómero y, en caso dado, con ulteriores monómeros olefínicamente insaturados, copolimerizables, que, asimismo, tengan reactividades monómeras diferentes, también fuera de las composiciones monómeras azeotrópicas, para obtener resinas sintéticas transparentes, en sí compatibles, termoplásticas, con alta estabilidad térmica.

Este cometido se solucionó copolimerizando los monómeros con distintas reactividades monómeras en un reactor de tanque alimentado en forma continua, mezclado en forma ideal, bajo retromezcla hasta una transformación de 10-60 moles-% y después de una dosificación ulterior dirigida de más monómero se continúa la copolimerización remezclando en

un amasador de polimerización inundado, alimentado en forma
continua, dotado de superficies internas autolimpiadoras que
se rozan entre sí, estando recubierto todo el interior del
amasador de polimerización por un mezclador móvil, hasta
5 un contenido residual en monómeros de 10 a 50 moles-% y ul-
terior eliminación de los monómeros residuales. En la selec-
ción de los catalizadores y con respecto a la alimentación
de los recintos de polimerización se han de mantener deter-
minadas condiciones.

10 Objeto de la invención es, por lo tanto, un pro-
cedimiento para la obtención en forma continua de masas de
moldeo termoplásticas, unitarias, transparentes, compatibles
entre sí, de copolímeros constituidos estáticamente con vis-
cosidades intrínsecas de 0,1 hasta 2 dl/g, medido en dimetil-
15 formamida a 25°C, y estabilidades de forma bajo calor de
90°C hasta 130°C a partir de unidades copolimerizadas de
monómeros con reactividades monómeras diferentes con respec-
to a A, concretamente de

20 A 22 a 96 moles-% de estireno o α -metilestireno o de sus
mezclas

B 0 a 78 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínica-
mente insaturado conteniendo grupos nitrilo y

C 0 a 50 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínica-
mente insaturado no incluido bajo A o B

25 siendo la suma de A, B y C de 100 moles-%, mediante polime-
rización continua en fase líquida homogénea, en masa, en
varias etapas de procedimiento, dentro de uno o varios márgenes
de temperatura diferentes y en presencia de uno o de va-
rios iniciadores con distintos tiempos de disociación en ca-
30 da margen de temperatura y bajo presiones de 1 a 20 bar,

caracterizado porque en la primera etapa del procedimiento, efectuada a temperaturas entre 60°C y 150°C en presencia de un iniciador con tiempo de valor medio (a la temperatura de polimerización) de $\leq 1/10$ del tiempo de residencia medio y \geq del tiempo de mezcla, en un reactor de tanque de mezcla ideal; alimentado en forma continua, con tiempos de residencia medios desde 10 a 240 minutos y tiempos de mezcla de 5 a 120 segundos se copolimerizan 100 partes en peso de una mezcla de monómeros de

- 5
- 10 A_1 4 a 99,6 moles-% de estireno, α -metilestireno o una mezcla de los mismos,
- B_1 0 a 96 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, conteniendo grupos nitrilo y
- 15 C_1 0 a 80 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, no comprendido bajo A_1 o B_1 ,

por unidad de tiempo bajo retromezcla hasta una transformación de 10 a 60 moles-% para formar el copolímero de la composición ABC y, en una segunda etapa del procedimiento, de 0,5 a 100 partes en peso por unidad de tiempo una mezcla de monómeros compuesta de

- 20 A_2 0 a 100 moles-% de estireno, α -metilestireno o una mezcla de los mismos,
- B_2 0 a 100 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, conteniendo grupos nitrilo y
- 25 C_2 0 a 100 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, no comprendido bajo A_2 o B_2

ascendiendo la suma de los moles-% de $A_1B_1C_1$ y $A_2B_2C_2$ respectivamente en cada caso a 100, y de 0,01 a 0,5 % en peso, calculado sobre la suma de los monómeros residuales de

- 30 $A_1B_1C_1$ y de los monómeros $A_2B_2C_2$ de un iniciador con un

tiempo de valor medio (a la temperatura de polimerización de la tercera etapa del procedimiento) de $\leq 1/10$ del tiempo de residencia y \geq del tiempo de mezcla, se agregan a la mezcla de polimerización por unidad de tiempo y, en una
5 tercera etapa de procedimiento, efectuada en forma continua, en fase homogénea, en masa, en un amasador de polimerización totalmente inundado, autolimpiador, con elementos amasadores rascadores de la pared y entre sí, continuándose la copoli-
merización con retromezclado a una temperatura de 100°C a
10 250°C durante un tiempo de residencia medio de 10 a 480 minutos y con tiempos de mezcla desde 0,1 hasta 4 minutos hasta un contenido en monómeros residual de 10 a 50 moles-%, calculado sobre la totalidad de los monómeros, y el copolí-
mero ABC, que contiene monómeros residuales, se libera en
15 forma continua de los monómeros residuales mediante aplicación de vacío o por soplado de un gas inerte hasta que el contenido en monómeros residuales ascienda a menos de un 0,5 % en peso, calculado sobre el polímero total.

En principio se pueden polimerizar en masa según
20 este procedimiento también monómeros con reactividades similares o mezclas de monómeros de polimerización azeotrópica o bien mezclas de monómero que se encuentran cerca de la composición azeotrópica, pero aquí se pueden emplear, sin embargo, con un éxito igual de bueno, tales como, por ejem-
25 plo, la polimerización combinada en un reactor previo de mezcla y un tornillo sinfín de polimerización. La ventaja del procedimiento de la presente invención resalta, por lo tanto, especialmente en la polimerización de monómeros de distintas reactividades o bien de mezclas de monómeros fue-
30 ra de las composiciones azeotrópicas de monómeros, especialmente cuando la combinación de reactor previo mezclado con

5 un tornillo sinfín de polimerización no suministra polímeros unitarios, estables bajo calor, en sí compatibles. Aquí suministra el procedimiento de la presente invención productos unitarios, compatibles entre sí, homogéneos, libres de cuerpos esponjados, con transparencia mejorada, mayor estabilidad de forma bajo calor y mejores resistencias a la tracción y a la flexión, así como al impacto bajo una elaborabilidad simultáneamente mejorada.

10 Otra ventaja del procedimiento de la presente invención es que se puede polimerizar, especialmente estireno, con un monómero que lleva grupos nitrilo y otro monómero que no lleva grupos nitrilo dentro de un amplio margen de concentración a materiales sintéticos termoplásticos, transparentes, claros, en sí compatibles. Según los procedimientos tradicionales, por ejemplo, por polimerización en 15 una cascada de calderas agitadas, tal como, por ejemplo, se describe en la patente US 2 829 128 se obtienen sólo dentro de unos márgenes de concentración muy estrechamente limitados, que se encuentran en las proximidades de las 20 condiciones de polimerización azeotrópicas, materiales sintéticos transparentes y claros.

Preferentemente se emplean según el procedimiento de la invención copolímeros de unidades copolimerizadas de

- 25 A 22 a 96 moles-% de estireno o α -metilestireno o de sus mezclas,
- B 0 a 74 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, conteniendo grupos nitrilo, con reactividad monómera distinta con respecto a A y
- 30 C 4 a 50 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, no comprendido bajo A o B, con reactivi-

vidad monómera distinta con respecto a A

siendo la suma de los moles-% de A, B y C igual a 100, empleándose en la primera etapa de procedimiento por unidad de tiempo 100 partes en peso de una mezcla monómera de

- 5
- A₁ 4 a 99,6 moles-% del monómero mencionado bajo A,
 - B₁ 0 a 70 moles-% del monómero mencionado bajo B y
 - C₁ 0,4 a 50 moles-% del monómero mencionado bajo C

siendo la suma de los moles-% de A₁, B₁ y C₁ igual a 100, y en la segunda etapa del procedimiento se emplean 0,5-60 partes en peso de una mezcla de monómeros de

10

- A₂ 0 a 100 moles-% del monómero mencionado bajo A,
- B₂ 0 a 100 moles-% del monómero mencionado bajo B y
- C₂ 0,4 a 100 moles-% del monómero mencionado bajo C

siendo la suma de los moles-% de A₂, B₂ y C₂ igual a 100, por unidad de tiempo.

15

De especial interés son los copolímeros de unidades copolimerizadas de

- A 22 a 96 moles-% de estireno o α -metilestireno o de sus mezclas,
- 20 B 0 a 45 moles-% de como mínimo monómeros monocolefínicamente insaturados conteniendo grupos nitrilo con reactividad monómera diferente con respecto a A,
- C 4 a 33 moles-% de como mínimo un monómero monocolefínicamente insaturado, no comprendido bajo A o B y con reactividades monómeras diferentes con respecto a A, empleándose en la primera etapa del procedimiento por unidad de tiempo 100 partes en peso de una mezcla de monómeros de
- 25 A₁ 4 a 99,6 moles-% de los monómeros mencionados bajo A,

B₁ 0 a 70 moles-% de los monómeros mencionados bajo B y
C₁ 0,4 a 50 moles-% de los monómeros mencionados bajo C
y, en la segunda etapa de reacción por unidad de tiempo
0,5 a 100 partes en peso de una mezcla de monómeros de

5 A₂ 0 a 100 moles-% de los monómeros mencionados bajo A,
B₂ 0 a 100 moles-% de los monómeros mencionados bajo B y
C₂ 0 a 100 moles-% de los monómeros mencionados bajo C,

siendo la suma de los moles-% siempre igual a 100.

10 De especial interés son también los copolímeros
de unidades copolimerizadas de

A 72 a 93 moles-% de estireno o α -metilestireno o de sus
mezclas,

B 3 a 13 moles-% de acrilonitrilo o metacrilonitrilo o de
sus mezclas y

15 C 4 a 15 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínica-
mente insaturado, no comprendido bajo A o B, con distin-
tas reactividades monómeras con respecto a A, empleándose
por unidad de tiempo 100 partes en peso de una mezcla de
monómeros de

20 A₁ 50 a 98,6 moles-% de los monómeros mencionados bajo A,
B₁ 1 a 20 moles-% de los monómeros mencionados bajo B y
C₁ 0,4 a 30 moles-% de los monómeros mencionados bajo C y,
en la segunda etapa de reacción, por unidad de tiempo, 0,5
a 100 partes en peso de una mezcla de monómeros de

25 A₂ 0 a 100 moles-% de los monómeros mencionados bajo A,
B₂ 0 a 100 moles-% de los monómeros mencionados bajo B y
C₂ 0 a 100 moles-% de los monómeros mencionados bajo C
siendo la suma de los moles-% siempre de 100.

30 Los monómeros del grupo A (o bien A₁ y A₂) son
estireno y α -metilestireno, preferentemente estireno.

Los del grupo B (B_1 o bien B_2) son acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo, ácido α -cianoacrílico y sus ésteres alquílicos con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, ácido etilidencianacético y sus ésteres alquílicos con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, ácido α -cianosorbínico y sus ésteres alquílicos con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, dinitrilo del ácido metilenmalónico y dinitrilo del ácido etilidenmalónico, dinitrilo del ácido maleíco, dinitrilo del ácido fumárico. Tienen preferencia el acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Al grupo C (o bien C_1 y C_2) pertenecen los acrilatos y metacrilatos de alquilo, de cicloalquilo, de fenilo y de bencilo, especialmente de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono en el componente alcohol (met)acrilato de hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo, ésteres sec.- y terc.aminoalquilo del ácido (met)acrílico con 2 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo, ácido (met)acrílico, amida del ácido (met)acrílico, N-alquil-(met)acrilamida con 1-8 átomos de carbono en el resto alquilo, N-dialquil-(met)-acrilamida con 1-8 átomos de carbono en el resto alquilo, 2-isocianatoetil-(met)-acrilato, 2-metoxietil-(met)acrilato, glicidil(met)acrilato, ácido crotonico, amida del ácido crotonico, ácido cinamónico;

Los ésteres mono- C_1 - C_{10} -alquilo y di- C_1 - C_{10} -alquilo así como los ésteres de monociclohexilo y dicitclohexilo, además los ésteres de monobencilo y dibencilo de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, asimismo estos ácidos mismos, sus anhídridos, sus mono- y diamidas e imidas cíclicas;

Monocolefinas con 3 a 8 átomos de carbono tales como propeno, isobutileno, diisobutileno;

Los ésteres de vinilo de ácidos C_1-C_{12} -carboxílicos alifáticos;

5 Cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, vinilisocianato, isopropenilisocianato, viniloxazolinas, viniloxazolidonas, N-vinilpirolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, dietoxietilvinilsilano, dietoximetilvinilsilano, trimetoxivinilsilano, trimetilvinilsilano, acetato de alilo; fenol isopropenílico;

10 Eteres vinilalquílicos con 1 - 8 átomos de carbono en el resto alquilo y o-, m-, p-cloroestireno, α y p-cianoestireno, o-, m-, p-metilestireno, p-metoxiestireno, p-isopropilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetoxiestireno.

15 Monómeros preferentes del grupo C (o bien C_1 y C_2) son: los ésteres alifáticos del ácido (met)acrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol, ácido (met)acrílico, ácido maléico, anhídrido del ácido maléico, semiéster del ácido maléico o bien diéster del ácido maléico con 1 a 20 8 átomos de carbono en el resto alcohol, N-ciclohexilmaleinimida, semiéster y diéster del ácido fumárico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol, propileno, acetato de vinilo, 2-viniloxazolina.

25 Especialmente preferentes son los ácidos maléicos y fumáricos indicados o bien sus derivados indicados, así como el ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, metacrilato de metilo y propileno.

De las siguientes combinaciones de monómeros sean destacados los siguientes copolímeros:

éstireno-anhídrido de ácido maléico, α -metilestireno-acrilonitrilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilonitrilo; estireno-
 α -metilestireno-acrilonitrilo; α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilonitrilo; estireno-acrilamida-metilmetacrilato;
5 éstireno-metacrilamida-metilmetacrilato; estireno-ácido metacrílico-metilmetacrilato; estireno-anhídrido de ácido maléico-metilmetacrilato; estireno-anhídrido de ácido maléico-acetato de vinilo; estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maléico; estireno-acrilonitrilo-ácido metacrílico;
10 estireno-acrilonitrilo-metilmetacrilato; estireno-acrilonitrilo-terc.butilacrilato; estireno-metacrilonitrilo-anhídrido de ácido maléico; estireno-acrilonitrilo-N-ciclohexilmaleinimida, estireno-acrilonitrilo-semiéster de ácido maléico; estireno-acrilonitrilo-semiéster de ácido fumárico;
15 estireno-acrilonitrilo-diéster de ácido maléico; estireno-acrilonitrilo-diéster de ácido fumárico, representando el componente alcohol del semi- o bien diéster alcoholes monovalentes alifáticos con 1 - 8 átomos de carbono o ciclohexanol; estireno-acrilonitrilo-metilvinilcetona; estireno-
20 acrilonitrilo-metacrilato de butilo; α -metilestireno-metacrilonitrilo-metacrilato de metilo; estireno-acrilonitrilo-acetato de vinilo; estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; estireno-metacrilonitrilo-metacrilato de butilo; estireno-acrilonitrilo-metacrilonitrilo y un éster alquílico de ácido metacrílico o de ácido acrílico con 1 - 8 átomos de carbono
25 en el componente alcohol; estireno-acrilonitrilo-acetato de vinilo-anhídrido de ácido maléico, α -metilestireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maléico-estireno.

30 Como ya se ha indicado, la sorprendente ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que se

5 pueden polimerizar monómeros con distintas reactividades monómeras a materiales sintéticos transparentes, claros, termoplásticos en sí compatibles. Las reactividades monómeras se describen con ayuda de los valores $Q-e$ o con ayuda de los parámetros de copolimerización (valores r) también mencionados como "Monomer-Reactivity Ratios" (véase sobre este particular H.G. Elias, Makromoleküle, Hüthig u. Wepf-Verlag, Heidelberg, 1972). Estos parámetros (valores $Q-e$ ó valores r) están hoy día resumidos en tablas para todos los monómeros usuales y a disposición de cualquier especialista (véase Brandrup u. E.H. Immergut, Polymer Handbook, Interscience Publishers, New York 1966). También se pueden determinar en forma en sí conocida (véase H.G. Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1971, página 541).

15 Monómeros de reactividades similares son, por ejemplo, el estireno y el metilmetacrilato con los parámetros de copolimerización r estireno = 0,54 y r metilmetacrilato = 0,46.

20 Monómeros con reactividad diferente o bien extremadamente diferente con respecto al estireno o bien α -metilestireno son los monómeros mencionados en esta solicitud bajo los grupos B (o bien B_1 y B_2) y C (o bien C_1 y C_2). Con ayuda del diagrama r_1/r_2 (véase figura 1) se pueden explicar estas diferencias para sistemas binarios, por ejemplo, con respecto al estireno (α -metilestireno). En el diagrama se han registrado en escala logarítmica sobre la ordenada los parámetros de copolimerización r_1 para estireno (α -metilestireno) y en la abscisa para los monómeros con los parámetros de copolimerización r_2 . El hexágono ABCDEF (30 r_1 0,4 hasta 1,8, r_2 0,4 hasta 2) comprende los monómeros

de reactividad similar y el polígono GHIJKFEDCB (r_1 0,2 hasta 2, r_2 0,1 hasta 4) los monómeros de distinta reactividad. El polígono LMNOPKJIHG (r_1 0,01 hasta 100, r_2 10^{-5} hasta 10) representa los monómeros con reactividad extremadamente diferente. El rectángulo AQNR indica las parejas de monómeros para las cuales también existen composiciones azeotrópicas ($r_1 + r_2 = 1$).

La expresión "bajo condiciones estacionarias" empleada en esta solicitud significa que las concentraciones de todos los reactantes y las composiciones de los productos formados se mantienen prácticamente constantes durante la duración de la polimerización. Además, los parámetros de reacción, tales como composiciones de los monómeros residuales, viscosidades de los preparados de polimerización, temperaturas, concentraciones de iniciador y reacciones son temporalmente aproximadamente constantes. El polímero formado y los monómeros residuales se extraen en igual flujo cuantitativo como los monómeros de partida agregados a los recintos de reacción. Estados estacionarios estables se presentan en los recintos de reacción de las etapas de procedimiento 1 y 3 después de aproximadamente unas 0,5 hasta 24 horas, medido desde el comienzo del período de trabajo.

En la polimerización bajo condiciones estacionarias son las composiciones diferenciales e integrales de los polímeros iguales y la proporción entre la composición de los polímeros y la composición de los monómeros residuales que se presentan dependientes de la transformación. Bajo composición diferencial se entiende la composición de aquel polímero que se ha formado hasta un tiempo determinado, mientras la composición integral representa la compo-

ción en bruto de aquel polímero que se ha formado dentro de un período de tiempo determinado.

De una "mezcla ideal" se habla cuando el tiempo de mezcla es $1/10$ y más corto que el tiempo de residencia medio. Esta condición ha de estar dada en la primera etapa de procedimiento. En esta etapa puede ascender el tiempo de residencia medio desde 10 hasta 240 minutos, preferentemente entre 20 y 120 minutos, y los tiempos de mezcla de 5 a 120 segundos, preferentemente entre 5 y 30 segundos. El retromezclado en la tercera etapa de procedimiento no necesita ser igual a la mezcla ideal, preferentemente no deberá ser el tiempo de mezcla en esta etapa de procedimiento superior a $1/5$ del tiempo de residencia medio. En la tercera etapa de procedimiento pueden ascender los tiempos de residencia medios de 10 a 480 minutos, preferentemente entre 20 y 180 minutos. Dentro de los tiempos de mezcla deberá estar el componente agregado casi igualmente repartido en el recinto de reacción, es decir, que dentro del recinto de reacción no se pueden presentar diferencias de concentración mayores a un 10 % después de agregar, por ejemplo, el colorante.

Para la obtención de los polímeros de una composición deseada deberá ser conocida la composición de los monómeros, que con una transformación determinada dan la composición en bruto deseada, pues sólo una transformación completa concuerda la composición del monómero de partida con la del producto final. Con transformaciones inferiores a un 100 % se diferencia la composición del monómero de partida y la composición del producto, ya que los distintos monómeros se incorporan con distinta velocidad en el polímero.

Con ayuda de una ecuación establecida por Alfrey y Goldfinger y los parámetros de copolimerización recogidos en tablas ya conocidos puede hoy cualquier especialista calcular qué composición en bruto de polímero corresponde a una composición de monómeros de partida determinada bajo condiciones estacionarias. Con ayuda de las calculadoras electrónicas hoy generalmente conocidas se puede, mediante suma de pequeñas etapas de transformación, calcular la composición en bruto para cualquier transformación arbitraria.

La relación Alfrey Goldfinger, cuya veracidad ha sido confirmada en varios casos, es, por ejemplo, para una terpolimerización:

$$Q_1 = [M_1] \left(\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} \right)$$
$$Q_2 = [M_2] \left(\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right) \left(\frac{[M_2]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right)$$
$$Q_3 = [M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) \left(\frac{[M_3]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right)$$

donde $d[M_1]: d[M_2]: d[M_3] = Q_1 : Q_2 : Q_3$.

El parámetro de copolimerización r se obtiene de las proporciones de las constantes de crecimiento k según:

5 $r_{12} = k_{11}/k_{12}; r_{21} = k_{22}/k_{21}; r_{31} = k_{33}/k_{31}$

$r_{13} = k_{11}/k_{13}; r_{23} = k_{22}/k_{23}; r_{32} = k_{33}/k_{32}$

M es la concentración de monómeros correspondiente (mol/litro).

(Sobre este particular véase T. Alfrey y G. Goldfinger, J.chem.Phys. 12, 322 (1944); T. Alfrey, F.R. Mayo und F.T. Wall, J. Polymer Sci. 1, 581 (1946); T. Alfrey, J.J. Bohrer, U.H. Mark, Copolymerisation Interscience, New York, London 1952, Seite 126; R.J. Slocombe, Journal of Polymer Sci. 26, 9 (1957); D. Braun, G. Mott, Angew. Makromol. Chem. 18, 183 (1971); T.T. Szabo, E.B. Naumann, R.T. Blanks, Hydrocarbon Processing 45, 215 (1966); A. Ravve, J.T. Khamis u. L.X. Mallavarapu, J. Plymer Sci., Part A, 3 1775 (1965); P. Frank u. v. Mises, Differentialgleichungen in der Physik, Viehweg Verlag Braunschweig 1961, tomo 1, página 290).

10
15
20

Para la realización del procedimiento de la presente invención es necesario seleccionar las concentraciones de los monómeros en las mezclas de monómeros de partida $A_1B_1C_1$ ó bien en las mezclas de monómeros residuales antes de la ulterior polimerización según la etapa del procedimiento 3), de manera que con la transformación deseada se formen en cada caso polímeros dentro de la composición en bruto ABC. La composición de monómeros de partida correspon-

25

diente a ello se puede determinar mediante ensayos variando con una transformación dada hasta que el polímero de la composición en bruto deseada se forme dentro de los límites de ABC. Más sencillo es determinar con ayuda de la ecuación de copolimerización, como ya se ha descrito más arriba, de los parámetros de copolimerización recogidos en tablas, conocidos por la literatura o bien calculados, o de los valores Q-e (términos de resonancia y polimerización) por cálculo las composiciones de monómeros, que con una transformación dada suministran el polímero buscado. Para mejorar la exactitud se puede efectuar en las composiciones de monómeros realizadas por cálculo mediante ensayos una ligera corrección para obtener la composición de polímero en bruto deseada. Para poder determinar con ayuda de la ecuación de copolimerización bajo condiciones estacionarias con transformaciones correspondientes las concentraciones se deberán realizar las siguientes operaciones como se explica en un ejemplo concreto: (ejemplo 1). El copolímero ABC solamente se forma cuando existe una composición de monómero residual determinada. De los parámetros de copolimerización de la mezcla ternaria estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maléico se desprende que una mezcla de monómero residual de 65,44 moles-% de estireno (S), 33,98 moles-% de acrilonitrilo (AN) y 0,58 moles-% de anhídrido de ácido maléico (MA) con $r_{SAN} = 0,37$, $r_{ANS} = 0,07$, $r_{SMA} = 10^{-2}$, $r_{MAS} = 10^{-4}$, $r_{ANMA} = 6,0$, $r_{MAAN} = 10^{-4}$, bajo condiciones estacionarias (la composición de polímero integral es igual a la composición de polímero diferencial) corresponde a un polímero de la composición de 55,29 moles-% de estireno, 29,69 moles-% de acrilonitrilo y 15,02 moles-% de anhídrido de ácido maléico (composición de polímero ABC). Ambas concentraciones es-

tán en equilibrio en el estado estacionario.

Nosotros empleamos en nuestro ejemplo 1) 100 partes en peso de mezcla de monómero $A_1B_1C_1$ por unidad de tiempo, polimerizamos en la etapa de procedimiento 1) hasta una transformación del 27 % en peso y producimos así 27 partes en peso de polímero de la composición de arriba (ABC) por unidad de tiempo. De la etapa de procedimiento 1) se restan, por lo tanto, 73 partes en peso de monómero residual de la composición de arriba por unidad de tiempo. Del balance de masas se desprende que al reactor de tanque mezclado de la etapa de procedimiento 1) por unidad de tiempo se le han de agregar 100 partes en peso de mezcla de monómero de partida de la composición: 62,72 moles-% de estireno, 32,83 moles-% de acrilonitrilo y 4,44 moles-% de anhídrido de ácido maléico (composición de monómero de partida $A_1B_1C_1$). Para producir, por ejemplo, en el amasador de polimerización (etapa de procedimiento 3) asimismo un polímero de la composición ABC de 55,29 moles-% de estireno, 29,69 moles-% de acrilonitrilo y 15,02 moles-% de anhídrido de ácido maléico se ha de mantener en el amasador una composición de monómero residual de 65,44 moles-% de estireno, 33,98 moles-% de acrilonitrilo y 0,58 % de anhídrido de ácido maléico como arriba (etapa de procedimiento 1)). En la etapa de procedimiento 3) se han de formar otras 67 partes en peso de polímero por unidad de tiempo. Según el balance de masas se han de alimentar aquí para ello 100 partes en peso de monómeros de la composición 58,69 moles-% de estireno, 31,12 moles-% de acrilonitrilo y 10,20 moles-% de anhídrido de ácido maléico por unidad de tiempo. 73 partes en peso/por unidad de tiempo están disponibles como mezcla de monómero residual de la

etapa de procedimiento 1), se deben de agregar, por lo tanto, 27 partes en peso de monómero ($A_2B_2C_2$) por unidad de tiempo a la etapa de procedimiento 2) con la siguiente composición al jarabe: 39,69 moles-% de estireno, 23,09 moles-% de acrilonitrilo y 37,22 moles-% de anhídrido de ácido maléico para obtener 100 partes en peso de mezcla de monómero por unidad de tiempo de la composición 55,29 moles-% de estireno, 29,69 moles-% de acrilonitrilo y 15,02 moles-% de anhídrido de ácido maléico. En total, se producen 94 partes en peso de polímero de la composición ABC por unidad de tiempo. La transformación total asciende, por lo tanto, a 74 % en peso ó 73,1 moles-%, referido a todos los monómeros. Con ayuda de calculadores electrónicos tales cometidos se resuelven hoy día con facilidad y rapidez.

La realización del procedimiento de la presente invención se efectúa en tres etapas de procedimiento, realizándose la primera etapa en un reactor de tanque mezclado en forma ideal. Bajo un reactor de tanque se entiende un recipiente de reacción dotado de alimentación, salida, un dispositivo agitador y un dispositivo para evacuar el calor de reacción. Se diferencia de un reactor tubular por la proporción entre longitud y anchura que en el reactor de tanque deberá encontrarse entre 1 : 1 hasta 6 : 1. Como agitadores entran en consideración dispositivos agitadores de mezcla intensa, tales como, por ejemplo, agitadores de impulsores, agitadores helicoidales o de lazo, agitadores de anclas, agitadores de hélice. Para la mejor mezcla se puede extraer también en forma continua jarabe de polímero desde el fondo del reactor y alimentar de nuevo en circuito desde arriba o viceversa. El reactor de tanque puede estar dotado

también de un refrigerador de reflujo para la evacuación de la entalpía de reacción por refrigeración de ebullición.

5 En lugar de sólo un reactor de tanque de mezcla ideal, se pueden, en casos especiales, conectar uno detrás de otro dos o tres reactores de tanque de mezcla ideal.

10 El iniciador se alimenta en forma continua con la mezcla de monómeros al reactor de tanque. El reactor de tanque no ha de estar inundado, pero deberá llenarse preferentemente entre un 50 y 75 % de su volumen. La etapa de procedimiento 1 se realiza a presiones desde 1 a 20 bar bajo retromezcla, preferentemente a presión atmosférica. Las temperaturas de polimerización se encuentran entre 60°C y 150°C. Para reducir el peso molecular se pueden emplear además agentes interruptores de cadena o de transición, tales como n- o terc.-dodecilmercaptano, tioglicol, tioglicerina, ciclohexeno, alcohol alílico, metilvinilcarbinol, tetracloruro de carbono en cantidades de un 0,1 hasta 2 % en peso, referido al monómero. El producto de reacción se extrae del reactor de tanque en la misma medida como se alimenta mezcla de partida fresca.

15

20

El jarabe de polímero extraído, que a 60°C hasta 150°C tiene una viscosidad de 1 a 1000 Poise, medido en el viscosímetro rotativo, se mezcla en la etapa de procedimiento 2) en forma continua con nuevos iniciadores y nuevos monómeros según las prescripciones y medidas arriba descritas. La mezcla se puede efectuar en un depósito agitado o también en tuberías con así llamados mezcladores estáticos. Se trata aquí de elementos tubulares fijos que cambian constantemente la dirección del flujo de producto. El jarabe de polímero puede ser enfriado a través de intercambiadores de

25

30

calor adicionalmente a temperaturas de 20°C a 140°C. A través de dispositivo de bombas se alimenta la mezcla bajo una presión de 1 a 20 bar al amasador de polimerización inundado (es decir, totalmente lleno) (etapa de procedimiento 3) y a estas presiones se polimeriza bajo retromezcla.

El amasador de polimerización deberá estar totalmente inundado, ya que, en caso contrario, después de un período de trabajo más largo se presentan estrias en el material. Además, todas las superficies deben ser autolimpiantes para evitar incrustaciones.

Además, solamente se obtendrá un material libre de estrias durante un período de trabajo largo si todo el recinto interior es desplazado periódicamente en su totalidad. El amasador de polimerización no posee órganos agitadores impulsantes. Sin embargo, se pueden disponer de órganos expulsadores, que fomenten la extracción de la mezcla de polímero. Un reactor adecuado para este procedimiento se describe en la publicación alemana DOS 2 253 356 y se compone esencialmente de una carcasa en forma de ocho con dos tubos lisos que giran excéntricamente en igual sentido de rotación y a la misma velocidad angular y que están rodeados por una carcasa en forma de ocho. El esquema de la figura 2 explica el sistema del amasador de polimerización:

Los círculos 1 y 2 se tocan en cada posición de giro (a,b,c) entre sí y, en cada caso, también la superficie interior de la carcasa cumplen la exigencia de un rascado interior total del sistema. Los cuerpos tubulares se pueden calentar o enfriar en la forma usual; asimismo la carcasa que los rodea.

En lugar de un amasador de polimerización se pue-

den conectar también varios amasadores en serie.

Las temperaturas de polimerización en la etapa de procedimiento 3) ascienden a 100°C hasta 250°C.

5 El producto de reacción que sale del amasador de polimerización, que a 100°C hasta 250°C tiene una viscosidad de 10 a 10.000 Poise, medido en el viscosímetro de rotación, se ha de liberar de los monómeros residuales. Para
10 ello se puede evaporar el jarabe en ulteriores aparatos bien bajo presión más reducida o ser liberado de los componentes volátiles mediante soplado de un gas inerte. La evaporación bajo presión reducida se realiza bajo evaporación por des-
tensión, evaporación en tornillos sinfín, evaporación en capa delgada, evaporación por película descendente, secado por pulverización, etc. Tales procedimientos están descritos
15 por R. Erdmenger en Maschinenmarkt, Würzburg, tomo 80, (1974), cuaderno 1, página 2 y cuaderno 10 página 148.

La concentración por gas inerte se efectúa en así llamados evaporadores de serpentín. Aquí se impulsa el jarabe de polímero caliente junto con un gas inerte, nitrógeno,
20 dióxido de carbono o vapor de agua a través de un tubo helicoidal largo y calentado, donde debido a la turbulencia el material se mezcla íntimamente en la superficie del tubo.

El contenido en componentes volátiles deberá encontrarse después del proceso de evaporación por debajo de un 0,5 % en peso. La resina se puede enfriar según procedimientos usuales, tales como, por ejemplo, extracción por
25 extrusión, enfriado con agua fría, enfriado en baños o cilindros exprimidores y después ser granulado y embalado.

Los monómeros residuales se pueden alimentar, en
30 caso dado después de una elaboración de la mezcla de monóme-

ros de partida frescos de nuevo teniendo en consideración la concentración. Para reducir las viscosidades se pueden arrastrar también aditivos inertes, tales como agentes diluyentes, estearatos, ceras, líquidos reductores de la viscosidad tales como benceno etílico, tolueno, benceno, terc.-butanol en cantidades de un 0,1 hasta 30 % en peso, referido al monómero total, a través de todo el proceso y eventualmente después del procedimiento de evaporación descrito al final ser eventualmente separados. También se pueden agregar a los monómeros adicionados estabilizadores tales como, por ejemplo, terc.butilfenoles, hidroquinonmonometiléteres en cantidades de 10 - 1000 ppm.

La transformación en las distintas etapas se puede ajustar según métodos conocidos mediante selección del iniciador, de la concentración del iniciador, de la temperatura y del tiempo de residencia medio.

Para controlar la transformación en las etapas de procedimiento se puede emplear el peso específico del jarabe de polímero o la viscosidad y emplear como magnitud de regulación en los circuitos de regulación para mantener transformaciones determinadas. Lo más conveniente es emplear como magnitud de graduación la alimentación de iniciador.

En la primera etapa del procedimiento deberá ascender la transformación a 10-60 moles-%, preferentemente 20 a 40 moles-%, referido a los monómeros de partida $A_1B_1C_1$. La transformación en la tercera etapa de procedimiento deberá ascender a 10 hasta 80 moles-%, preferentemente 20 hasta 70 moles-%, referido a los monómeros alimentados al amasador de polimerización, es decir, a la suma de los monómeros residuales de $A_1B_1C_1$ y los monómeros $A_2B_2C_2$.

La transformación máxima en las etapas de procedimiento 1) y 3) juntas deberá ascender, sin embargo, a 50 hasta 90 moles-%, referido a los monómeros $A_1B_1C_1 + A_2B_2C_2$ (monómeros total), es decir, que se polimeriza hasta un contenido en monómeros residuales de 10 a 50 moles-%, referido al monómero total.

Como iniciadores se emplean en la primera y tercera etapa de procedimiento aquéllos cuyos tiempos de valor medio a la temperatura de polimerización sea $1/10$ y menos (\leq) que el tiempo de residencia medio e igual o mayor (\geq) que el tiempo de mezcla. Si no se mantienen estas condiciones se obtienen productos no homogéneos e incompatibles entre sí.

Los iniciadores para la etapa de procedimiento 1), es decir, para temperaturas de polimerización de 60° hasta 150°C son, por ejemplo, perpivalato de terc.butilo, peróxido benzoílico, peróxido p-clorobenzoílico, peroctoato terc.butílico, azodisobutirodinitrilo, diisopropilperoxidicarbonato, dietilhexilperoxidicarbonato, peróxido lauroílico y peracetato ciclohexilsulfonílico.

Iniciadores, que entran en consideración para la tercera etapa del procedimiento, es decir, para temperaturas de polimerización de 100°C hasta 250°C , son, por ejemplo, peroctoato terc.butílico, peróxido di-benzoílico, perbenzoato terc.butílico, peróxido di-terc.butílico, hidroperóxido terc.butílico, peróxido dicumílico, hidroperóxido cumílico.

Los iniciadores se emplean, en cada caso, en cantidades de un 0,01 hasta 0,5 % en peso en las etapas de procedimiento 1) y 3). En la etapa de procedimiento 1 está re-

ferida la cantidad a los monómeros $A_1B_1C_1$ y en la etapa de procedimiento 3 a la suma de los monómeros residuales $A_1B_1C_1$ y monómeros $A_2B_2C_2$.

5 Las partes y porcentajes indicados en la solicitud se refieren al peso, siempre que no se indique lo contrario.

Los copolímeros obtenidos según la presente invención tienen pesos moleculares medio (promedio en peso) de 10^4 hasta 10^6 , preferentemente $5 \cdot 10^4$ hasta $5 \cdot 10^5$, calculado según las viscosidades intrínsecas de 0,1 hasta 2 dl/g, preferentemente 0,4 hasta 1,2 dl/g, determinado en dimetilformamida a 25°C .

La estabilidad de forma bajo calor de los copolímeros, medido según Vicat, se encuentra entre 90°C y 130°C . Las resinas termoplásticas son transparentes y claras como vidrio. La permeabilidad a la luz, medido a 600 nm se encuentra en, como mínimo, un 70 % en espesores de capa de 4 mm. La tenacidad al impacto en pieza entallada según DIN 7741 se encuentra en 2,0 hasta 10 cm kp/cm², el índice de fusión, medido a 200°C y bajo una carga de 21,6 kp, según ASTM D 1238-65 T se encuentra en 2,8 hasta 20 g/10'. Las resinas obtenidas según el procedimiento de la presente invención se emplean como masas de moldeo termoplásticas para coladas por inyección, embutición y artículos prensados, tales como vajillas, armaduras, aparatos del hogar, dotación interior para la construcción del automóvil, construcción de botes, en la óptica y en la electrónica. Se destacan por su estabilidad al agua hirviendo. Además, debido a sus buenas propiedades de flujo en fusión se elaboran excelentemente en máquinas de colada por inyección. Debido a su contenido en nitrilo y su hermeticidad al gas o bien resisten-

cia a los aromas los materiales son también adecuados para la fabricación de láminas y recipientes para el embalaje de alimentos. Debido a la alta permeabilidad a la luz son adecuados para la fabricación de materiales de lentes ópticas.

5 El aparato empleado está representado en la figura 3. I representa los monómeros A_1 , B_1 , C_1 , que a través de la báscula 1 se alimentan al depósito de almacenamiento 2. Con la bomba 3 se alimenta la mezcla de monómeros en forma continua al reactor de tanque 4. 5 es el refrigerador de reflujo. A través de la bomba 6 se extrae jarabe de monómero del reactor de tanque en igual medida como los monómeros se alimentan a través de la bomba 3. II es el iniciador para la etapa de procedimiento 1). Para la etapa de procedimiento 2) se dosifican los monómeros A_2 , B_2 , C_2 , aquí caracterizados por III, a través de la báscula 7 al tanque de almacenamiento 8 y a través de la bomba de dosificación 9 se mezcla en el mezclador estático 10 con el jarabe de monómeros del reactor de tanque 4. A través de IV se mezclan los peróxidos para la etapa de procedimiento 3) con la corriente de productos.

10

15

20

La mezcla de jarabe de monómero y monómeros $A_2B_2C_2$ de la etapa de procedimiento 2) se alimenta al amasador de polimerización inundado 11 y el producto de polimerización se extrae en igual medida a través de la válvula de destensión 12 del amasador. En el evaporador de alta viscosidad 13 se retiran los monómeros residuales y se condensan a través del refrigerador 15. 17 conduce hacia la elaboración de los monómeros residuales y 16 hacia una bomba de vacío. Con ayuda de un tornillo de extracción 14 se extrae el polímero ABC, se pasa por una instalación de banda de enfriamiento

25

30

to 18 y se granula al producto terminado 19. M = agitador.

Abreviaciones:

- S = Estireno
 AN = Acrilonitrilo
 5 MA = Anhídrido de ácido maléico
 VA = Acetato de vinilo
 AM = Acrilato de metilo
~~MAS~~ = Acido metacrílico
 MAN = Metacrilonitrilo
 10 MS = α -metilestireno.

Ejemplo 1

(Etapá de procedimiento 1)

	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁	75 % en peso de S = 62,72 moles-%
15	estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	20 % en peso de AN = 32,83 moles-% 5 % en peso de MA = 4,44 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	2
20	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,03 perpivalato terc.- butílico
	Tiempo residencia, medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	15
25	Transformación, % en peso, re- ferido a la mezcla de monómero I	27,0
	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	26,7
	Temperatura, °C	95

	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	78,6 S 20,8 AN 0,6 MA
5	Composición del polímero (ABC), moles-%	55,3 S 29,7 AN 15,0 MA
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
10	Composición de monómeros II, A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc. butil-p-cresol	45,87 % en peso de S = 39,69 moles-% 13,60 % en peso de AN = 23,09 moles-% 40,53 % en peso de MA = 37,22 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,54
15	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,2 peróxido di-terc.-butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
	Tiempo de residencia medio, min.	20
	Tiempo de mezcla, seg.	30
20	Transformación, % en peso, referido a monómero I y monómero II	74
	Temperatura, °C	170
25	Proporción de monómeros residuales moles-%, referido a los monómeros I y II	26,9
	Composición del polímero (A ₁ B ₁ C ₁), moles-%	57,08 S 28,45 AN 14,47 MA
30	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	124
	Resistencia al impacto en pieza entallada DIN 53453, cm kp/cm ²	3,0

	Resistencia al impacto DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	20
	Resistencia a la flexión DIN 53 452, kp/cm ²	1200
5	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10'	13
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	73,1
10	Aspecto de las barras pequeñas nor- malizadas 5 x 6 x 50 mm	transparente, claro, incolore hasta ligera- mente tirando a amari- llo
	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,86 dl/g
15	<u>Ejemplo 2</u> (Etapa de procedimiento 1)	
20	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	0,2 % en peso de ciclo- hexeno (regulador) 73,4 % en peso de S = 60,67 moles-% 21,7 % en peso de AN = 35,20 moles-% 4,7 % en peso de MA = 4,13 moles-%
25	Dosificación, partes en peso/h Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	2 0,075 perpivalato terc.butíli- co
	Tiempo residencia, medio, min.	60
30	Tiempo de mezcla, seg.	20
	Transformación, % en peso, referi- do a la mezcla de monómero I	40

	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	39
	Temperatura, °C	94
5	Composición de monómeros residuales % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	77,0 S 22,6 AN 0,4 MA
	Composición del polímero (ABC), moles-%	56,8 S 33,2 AN 10,0 MA
10	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
		68,4 % en peso de S = 56,85 moles-%
	Composición de monómeros II	20,4 % en peso de AN= 33,27 moles-%
15	A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	11,2 % en peso de MA= 9,88 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,80
20	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,1 peróxido di-terc. butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
	Tiempo de residencia medio, min.	20
	Tiempo de mezcla, seg.	25
25	Transformación,% en peso, referido al monómero I y monómero II	56
	Temperatura, °C	165
30	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	45,0

	Composición del polímero (ABC), moles-%	57,54 S 32,73 AN 9,73 MA
5	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	120
	Resistencia al impacto en pieza entallada DIN 53453, cm kp/cm ²	4
	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM-1238-65 T, g/10	9
10	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	55
	Resistencia al impacto DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	23
15	Resistencia a la flexión DIN 53 452 kp/cm ²	1200
	Aspecto de las barras pequeñas nor- malizadas 5 x 6 x 50 mm	claro, transparente, incolore hasta ligera- mente tirando a amari- llo
20	Viscosidad intrínseca 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,68 dl/g
	<u>Ejemplo 3</u> <u>(Etapa de procedimiento 1)</u>	
25	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	0,1 % en peso de dode- cilmercaptano 94,6 % en peso de S = 92,31 moles-% 2,5 % en peso de AN = 4,79 moles-%
30		2,8 % en peso de MA = 2,90 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	2

	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,075 perpivalato terc-butílico
	Tiempo de residencia, medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	25
5	Transformación, % en peso, referido a la mezcla de monómero I	37
	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	36,8
	Temperatura, °C	98
10	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	96,6 S 3,0 AN 0,4 MA
15	Composición del polímero (ABC); moles-%	89,8 S 3,1 AN 7,1 MA
<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>		
20	Composición de monómeros II	86,41 % en peso de S = 85,58 moles-%
	A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con	0,18 % en peso de AN = 0,35 moles-%
	500 ppm de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol	13,39 % en peso de MA= 14,07 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,74
25	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,2 peróxido di-terc-butílico
<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>		
	Tiempo de residencia medio, min.	20
	Tiempo de mezcla, seg.	25

	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	81,7
	Temperatura, °C	186
5	Proporción de monómeros residuales moles-%, referido a los monómeros I y II	18,1
	Composición del polímero (A ₁ B ₁ C ₁), moles-%	88,91 S 3,83 AN 7,2 MA
10	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	126
	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	4
15	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	21
	Resistencia a la flexión, 20° DIN 53 452, kp/cm ²	1240
	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10'	14
20	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	81,9
	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, incoloro
25	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,7 dl/g
<u>Ejemplo 4</u>		
<u>(Etapa de procedimiento 1)</u>		
30	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	92,7 % en peso de S = 91,79 moles-% 3,7 % en peso de VA = 4,43 moles-% 3,6 % en peso de MA = 3,70 moles-%

	Dosificación, partes en peso/h	2
	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,075 perpivalato terc.bu- tílico
5	Tiempo de residencia medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	10
	Transformación, % en peso, referido a la mezcla de monómero I	40
10	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	39,98
	Temperatura, °C	110
	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	94,9 S 5,0 VA 0,1 MA
15	Composición del polímero (ABC), moles-%	88,55 S 2,18 VA 9,26 MA
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
20	Composición de monómeros II	89,4 % en peso de S = 88,59 moles-%
	A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con	1,8 % en peso de VA = 2,16 moles-%
	500 ppm de di-terc.-butil-p-cresol	8,8 % en peso de MA = 9,25 moles-%
25	Dosificación, partes en peso/h	0,80
	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,1 perbenzoato terc.- butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
30	Tiempo de residencia medio, min.	20

	Tiempo de mezcla, seg.	30
	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	50
	Temperatura, °C	150
5	Proporción de monómeros residuales moles-%, referido a los monómeros I y II	50
	Composición del polímero (A ₁ B ₁ C ₁); moles-%	88,5 S 2,0 VA 9,5 MA
10	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	110
	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	4
15	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10	14
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	49
20	Resistencia al impacto DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	23
	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, incoloro
	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,6 dl/g
25	<u>Ejemplo 5</u>	
	<u>(Etapa de procedimiento 1)</u>	
30	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	31,9 % en peso de S = 19,99 moles-% 60,2 % en peso de AN= 74,02 moles-% 7,9 % en peso de AM= 5,99 moles-%

	Dosificación, partes en peso/h	2
	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,1 perpivalato terc.butilico
5	Tiempo de residencia medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	10
	Transformación, % en peso, referido a la mezcla de monómero I	35
10	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	34,4
	Temperatura, °C	92
	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	20,0 S 70,0 AN 10,0 AM
15	Composición del polímero (ABC), moles-%	38,2 S 58,4 AN 3,4 AM
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
20	Composición de monómeros II	68,58 % en peso = 53,10 moles-%
	A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con	29,99 % en peso = 45,56 moles-%
	500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	1,43 % en peso = 1,34 moles-%
25	Dosificación, partes en peso/h	0,7
	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,1 perbenzoato terc. butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
30	Tiempo de residencia medio, min.	2

	Tiempo de mezcla, seg.	24
	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	62,9
	Temperatura, °C	175
5	Proporción de monómeros residuales moles-%, referido a los monómeros I y II	39
	Composición del polímero (ABC), moles-%	38,0 S 58,1 AN 3,9 AM
10	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	90
	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	2,5
15	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10'	2,8
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	61
20	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,9 dl/g
	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, teñido ligeramente amarillento
<u>Ejemplo 6</u>		
25	<u>(Etapa de procedimiento 1)</u>	
	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	95 % en peso de S = 94,71 moles-% 5 % en peso de MA = 5,29 moles-%
30	Dosificación, partes en peso/h	2

	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,02 peroxoato terc. butílico
	Tiempo de residencia medio, min.	30
	Tiempo de mezcla, seg.	15
5	Transformación, % en peso, referido a la mezcla de monómero I	34
	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómero I	34,17
	Temperatura, °C	135°
10	Composición de monómeros residuales % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	99,38 S 0,62 MA
15	Composición del polímero (ABC), aislado por precipitación	86,5 % en peso=85,79 moles-% de S 13,5 % en peso=14,21 moles-% de MA
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
20	Composición de monómeros II, A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	77,01 % en peso de S= 75,95 moles-% 22,99 % en peso de MA= 24,05 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,78
25	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,2 perbenzoato terc. butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
	Tiempo de residencia medio, min.	120
	Tiempo de mezcla, seg.	45
30	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	70,15

	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II.	70,5
	Temperatura, °C	140
5	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	29,5
	Composición del polímero	86,7 % en peso de S = 86,0 moles-%
10	(ABC)	13,3 % en peso de MA = 14,0 moles-%
	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,5 dl/g
	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	126
15	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	2,0
	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°C, kp cm/cm ²	15
20	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp, ASTM 1238-65 T, g/10	12,8
	Resistencia a la flexión, DIN 53 452, kp/cm ²	1006
	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro, transparente, translúcido, incoloro
25	<u>Ejemplo 7</u>	
	<u>(Etapa de procedimiento 1)</u>	
30	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	72,2 % en peso de S = 58,14 moles-% 23,4 % en peso de AN = 38,56 moles-% 3,4 % en peso de MAS = 3,30 moles-%

	Dosificación, partes en peso/h	2
	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,04 azodiisobutirodi nitrilo
	Tiempo de residencia medio, min.	60
5	Tiempo de mezcla, seg.	10
	Transformación, % en peso, referido a la mezcla de monómero I	32
	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	33,7
10	Temperatura, °C	93°
	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	72,0 S 25,0 AN 3,0 MAS
15	Composición del polímero (ABC), asilado por precipitación	72,6 % en peso de S = 58,97 moles-% 23,1 % en peso de AN = 36,81 moles-% 4,3 % en peso de MAS= 4,22 moles-%
20	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
	Composición de monómeros II, A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con	73,5 % en peso de S = 64,6 moles-% 20,50 % en peso de AN= 35,4 moles-%
25	500 ppm de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol	6,0 % en peso de MAS= 0,04 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,64
30	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,40 peróxido di-terc.butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
	Tiempo de residencia medio, min.	30

	Tiempo de mezcla, seg.	60
	Transformación, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	84
5	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	86,15
	Temperatura, °C	180°
10	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	13,85
	Composición del polímero	72,5 % en peso de S = 58,84 moles-%
	(ABC)	23,2 % en peso de AN= 36,94 moles-%
15		4,3 % en peso de MAS= 4,22 moles-%
	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,68 dl/g
20	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	102
	Resistencia al impacto en pieza ₂ entallada, DIN 53 453, cm kp/cm ²	3
	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	20
25	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10	15
	Resistencia a la flexión, DIN 53 452, kp/cm ²	1150
30	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, incoloro

Ejemplo 8

(Etapa de procedimiento 1)

5	Mezcla de monómeros I, $A_1B_1C_1$ estabilizado con 500 ppm de di-terc.butil-p-cresol	15,95 % en peso de S = 9,97 moles-% 56,50 % en peso de AN = 69,23 moles-% 27,55 % en peso de NA = 20,80 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	2
10	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,2 azodiisobutiro- nitrilo
	Tiempo de residencia medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	15
15	Transformación, % en peso, re- ferido a la mezcla de monómero I	35
	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	33,43
	Temperatura, °C	80°
20	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	10 % en peso de S 60 % en peso de AN 30 % en peso de VA
25	Composición del polímero (ABC), asilado por preci- pitación	27 % en peso de S = 17,66 moles-% 50 % en peso de AN = 64,16 moles-% 23 % en peso de VA = 18,18 moles-%
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
30	Composición de monómeros II $(A_2B_2C_2)$, estabilizado con 500 ppm	53,75 % en peso de S = 39,40 moles-% 35,50 % en peso de AN = 51,06 moles-%

	de 2,6-di-terc.butilo	10,75 % en peso de VA = 9,54 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,4
5	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,5 peróxido di-terc.-butílico
	<u>(Etapas de procedimiento 3)</u>	
	Tiempo de residencia medio, min.	30
	Tiempo de mezcla, seg.	60
10	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	70,83
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	69,38
	Temperatura, °C	170
15	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	30,62
	Composición del polímero	27,5 % en peso de S = 17,98 moles-%
20	(ABC)	50,2 % en peso de AN = 64,39 moles-% 22,3 % en peso de VA = 17,63 moles-%
25	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,58 dl/g
	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	90
	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	4
30	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°C, kp cm/cm ²	22

	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10	15
	Resistencia a la flexión, DIN 53 452, kp/cm ²	1190
5	Aspecto de las barras pequeñas nor- malizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, menos tirando a amari- llo
<u>Ejemplo 9</u>		
<u>(Etapa de procedimiento 1)</u>		
10	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	26,3 % en peso de S = 17,18 moles-% 33,8 % en peso de AN = 43,44 moles-% 36,8 % en peso de MAN = 37,31 moles-% 3,0 % en peso de MA = 2,08 moles-% 0,1 % en peso de n-do- decilmercaptano
15		
20	Dosificación, partes en peso/h	2
	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,03 perpivalato terc.- butílico
	Tiempo de residencia medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	15
25	Transformación, % en peso, re- ferido a la mezcla de monómero I	31
	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	27,64
	Temperatura, °C	195
30	Composición de monómeros residua- les, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	18,90 % en peso 40,00 % en peso 40,00 % en peso 1,1 % en peso

5	Composición del polímero (ABC), asilado por precipitación	42,75 % en peso de S = 31,31 moles-% 20,40 % en peso de AN= 29,31 moles-% 29,86 % en peso de MAN= 33,95 moles-% 69,90 % en peso de MA= 5,43 moles-%
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
10	Composición de monómeros II $A_2B_2C_2$, estabilizado con 500 ppm de di-terc.butil-p- 15 cresol	68,23 % en peso de S= 61,28 moles-% 0,00 % en peso de AN= 0,00 moles-% 19,12 % en peso de MAN = 26,66 moles-% 12,65 % en peso de MA= 12,06 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,78
20	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monó- mero II	0,4 perbenzoato di- terc.butílico
	<u>(Etapa de procedimiento 3)</u>	
	Tiempo de residencia medio, min.	20
	Tiempo de mezcla, seg.	60
25	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	75,26
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	72,16
	Temperatura, °C	160
30	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	27,84

5	Composición del polímero (ABC)	43,0 % en peso de S = 31,48 moles-% 20,5 % en peso de AN = 29,45 moles-% 29,8 % en peso de MAN = 33,86 moles-% 6,7 % en peso de MA = 5,21 moles-%
10	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,8 dl/g
	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	115°
	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	4
15	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	22
	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10	105
20	Resistencia a la flexión, DIN 53 452, kp/cm ²	1350
	Aspecto de las barras pequeñas nor malizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, tenido amarillento
	<u>Ejemplo 10</u>	
	<u>(Etapas de procedimiento 1)</u>	
25	Mezcla de monómeros I, A ₁ B ₁ C ₁ estabilizado con 500 ppm	72,0 % en peso de S = 63,06 moles-% 25,39 % en peso de MAN = 34,52 moles-%
30	de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	2,61 % en peso de MA = 2,42 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	2
	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,06 azodiisobutironitr lo

	Tiempo de residencia medio, min.	60
	Tiempo de mezcla, seg.	15
	Transformación, % en peso, referido a la mezcla de monómero I	49
5	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	31,16
	Temperatura, °C	105
10	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	74,8 % en peso de S 25,0 % en peso de MAN 0,2 % en peso de MA
15	Composición del polímero (ABC) aislado por precipitación	69,1 % en peso de estireno = 60,32 moles-% 25,8 % en peso de MAN = 34,96 moles-% 5,1 % en peso de MA = 4,72 moles-%
	<u>(Etapa de procedimiento 2)</u>	
20	Composición de monómeros II, A ₂ B ₂ C ₂ , estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol (agregado como pasta)	0,0 % en peso de S = 0 moles-% 37,5 % en peso de MAN = 46,7 moles-% 62,5 % en peso de MA = 53,3 moles-%
25	Dosificación, partes en peso/h	0,024 = 1,2 partes en peso, referido a 100 partes en peso de monómero A ₁ B ₁ C ₁
30	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,05 peroxoato terc. butílico

(Etapa de procedimiento 3)

	Tiempo de residencia medio, min.	15
	Tiempo de mezcla, seg.	45
5	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	63,24
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	64,69
	Temperatura, °C	150
10	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	35,31
15	Composición del polímero (ABC)	69,0 % en peso de S = 60,18 moles-% 26,0 % en peso de MAN = 35,20 moles-% 5,0 % en peso de MA = 4,63
	Viscosidad intrínseca, 25°C en DMF (dimetilformamida)	0,84 dl/g
20	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	1170
	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	3
25	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	15
	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10	6
	Resistencia a la flexión, DIN 53 452, kp/cm ²	1170
30	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro-transparente, ligeramente teñido de amarillo

Ejemplo 11

(Etapa de procedimiento 1)

5	Mezcla de monómeros I, $A_1B_1C_1$ estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p- dresol.	+ 0,2 % en peso de terc. dodecilmercaptano, refe rido a $A_1B_1C_1$ 27,11 % en peso de S = 22,10 moles-% 43,94 % en peso de MS = 31,58 moles-% 28,95 % en peso de AN = 46,32 moles-%
10	Dosificación, partes en peso/h	1
15	Peróxido I, partes en peso referido al monómero I	0,1 perpivalato terc.- butílico
	Tiempo de residencia medio, min.	120
	Tiempo de mezcla, seg.	30
	Transformación, % en peso, re- ferido a la mezcla de monómero I	35
20	Transformación, moles-%, referido a la mezcla de monómeros I	33,16
	Temperatura, °C	90
25	Composición de monómeros residuales, % en peso, por cromatografía de gas (monómero residual I)	30 % en peso de S = 23,78 moles-% 28,15 % en peso de MS = 26,67 moles-% 31,85 % en peso de AN = 49,65 moles-%
30	Composición del polímero (ABC) aislado por precipi- tación	21,74 % en peso de S = 18,71 moles-% 54,68 % en peso de MS = 41,47 moles-% 23,58 % en peso de AN = 39,82 moles-%

(Etapa de procedimiento 2)

	Composición de monómeros II,	0 % en peso de S = 0 moles-%
5	$A_2B_2C_2$, estabilizado con 500 ppm de 2,6-di-terc.butil-p-cresol	100 % en peso de MS = 100 moles-% 0 % en peso de AN = 0 moles-%
	Dosificación, partes en peso/h	0,17
10	Peróxido II, % en peso, referido al monómero residual I y al monómero II	0,5 peróxido di-terc.-butílico

(Etapa de procedimiento 3)

	Tiempo de residencia medio, min.	50
	Tiempo de mezcla, seg.	120
15	Transformación, % en peso, referido al monómero I y monómero II	85,47
	Transformación, moles-%, referido al monómero I y monómero II	84,45
	Temperatura, °C	170°
20	Proporción de monómeros residuales, moles-%, referido a los monómeros I y II	15,55
25	Composición del polímero (ABC)	21,7 % en peso de S = 18,7 moles-% 54,7 % en peso de MS = 41,4 moles-% 23,6 % en peso de AN = 39,9 moles-%
30	Viscosidad intrínseca, 25° en DMF (dimetilformamida)	0,6 dl/g
	Estabilidad a la forma bajo calor según Vicat, DIN 53460, °C	115°

	Resistencia al impacto en pieza entallada, DIN 53453, cm kp/cm ²	3
	Resistencia al impacto, DIN 53 453, 20°, kp cm/cm ²	20
5	Índice de fusión, 200°C, 21,6 kp ASTM 1238-65 T, g/10.	13
	Resistencia a la flexión, DIN 53 452, kp/cm ²	1250
10	Aspecto de las barras pequeñas normalizadas 5 x 6 x 50 mm	claro, transparente, más ligeramente tirando a amarillo

NOTA .-

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención en forma
20 continua de masas de moldeo termoplásticas, unitarias, transparentes, compatibles entre sí, de copolímeros constituidos estáticamente con viscosidades intrínsecas de 0,1 hasta 2 dl/g, medido en dimetilformamida a 25°C, y estabildades de forma bajo calor de 90°C hasta 130°C a partir de unidades
25 copolimerizadas de monómeros con reactividades monómeras diferentes con respecto a A, concretamente de

A 22 a 96 moles-% de estireno o α -metilestireno o de sus mezclas

30 B 0 a 78 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínicamente insaturado conteniendo grupos nitrilo y

C 0 a 50 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínicamente insaturado no incluido bajo A o B

siendo la suma de A, B y C de 100 moles-%, mediante polimerización continua en fase líquida homogénea, en masa, en varias etapas de procedimiento, dentro de uno o varios márgenes de temperatura diferentes y en presencia de uno o de varios iniciadores con distintos tiempos de disociación en cada margen de temperatura y bajo presiones de 1 a 20 bar, caracterizado porque en la primera etapa del procedimiento, efectuada a temperaturas entre 60°C y 150°C en presencia de un iniciador con tiempo de valor medio (a la temperatura de polimerización) de $\leq 1/10$ del tiempo de residencia medio y $>$ del tiempo de mezcla, en un reactor de tanque de mezcla ideal, alimentado en forma continua, con tiempos de residencia medios desde 10 a 240 minutos y tiempos de mezcla de 5 a 120 segundos se copolimerizan 100 partes en peso de una mezcla de monómeros de

A₁ 4 a 99,6 moles-% de estireno, α -metilestireno o una mezcla de los mismos,

B₁ 0 a 96 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínicamente insaturado, conteniendo grupos nitrilo y

C₁ 0 a 80 moles-% de como mínimo un monómero monoolefínicamente insaturado, no comprendido bajo A₁ o B₁,

por unidad de tiempo bajo retromezcla hasta una transformación de 10 a 60 moles-% para formar el copolímero de la composición ABC y, en una segunda etapa del procedimiento, de 0,5 a 100 partes en peso por unidad de tiempo una mezcla de monómeros compuesta de

A₂ 0 a 100 moles-% de estireno, α -metilestireno o una mezcla de los mismos,

B_2 0 a 100 moles-% de como mínimo un monómero monocolefinicamente insaturado, conteniendo grupos nitrilo y

C_2 0 a 100 moles-% de como mínimo un monómero monocolefinicamente insaturado, no comprendido bajo A_2 o B_2

5 ascendiendo la suma de los moles-% de $A_1B_1C_1$ y $A_2B_2C_2$ respectivamente en cada caso a 100, y de 0,01 a 0,5 % en peso, calculado sobre la suma de los monómeros residuales de $A_1B_1C_1$ y de los monómeros $A_2B_2C_2$ de un iniciador con un tiempo de valor medio (a la temperatura de polimerización

10 de la tercera etapa del procedimiento) de $\leq 1/10$ del tiempo de residencia y $>$ del tiempo de mezcla, se agregan a la mezcla de polimerización por unidad de tiempo y, en una tercera etapa de procedimiento, efectuada en forma continua, en fase homogénea, en masa, en un amasador de polimerización

15 totalmente inundado, autolimpiador, con elementos amasadores rascadores de la pared entresí, continuándose la copolimerización con retromezclado a una temperatura de 100°C a 250°C durante un tiempo de residencia medio de 10 a 480 minutos y con tiempos de mezcla desde 0,1 hasta 4 minutos hasta un contenido en monómeros residual de 10 a 50 moles-%, calculado sobre la totalidad de los monómeros, y el copolímero ABC, que contiene monómeros residuales, se libera en forma continua de los monómeros residuales mediante aplicación de vacío o por soplado de un gas inerte hasta que el

25 contenido en monómeros residuales ascienda a menos de un 0,5 % en peso, calculado sobre el polímero total.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como monómero B (o bien B_1 y B_2) se emplea acrilonitrilo o metacrilonitrilo o sus mezclas y como

30 monómero C (o bien C_1 y C_2) ésteres alifáticos del ácido

(met)acrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol, ácido (met)acrílico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, semiéster del ácido maléico o bien diéster del ácido maléico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol, N-ciclohexil-maleinimida, semiéster y diéster del ácido fumárico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol, propileno, acetato de vinilo ó 2-viniloxazolina.

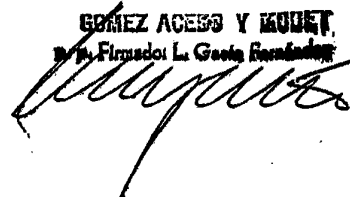
3.- Procedimiento para la obtención en forma continua de masas de moldeo termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 57 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBS Y MUÑOZ,
Firmado: L. Gómez Acebs



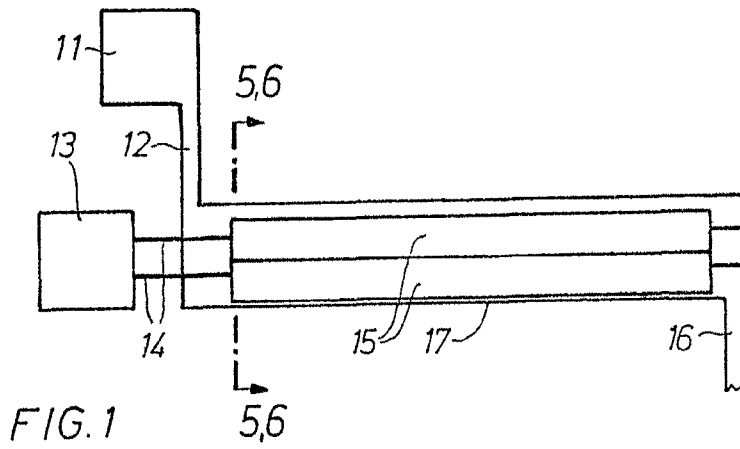


FIG. 1

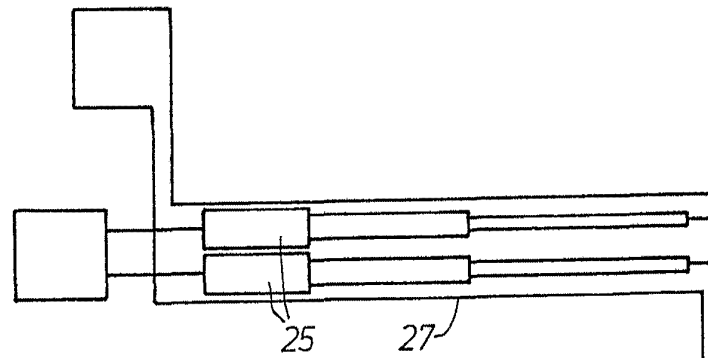


FIG. 2

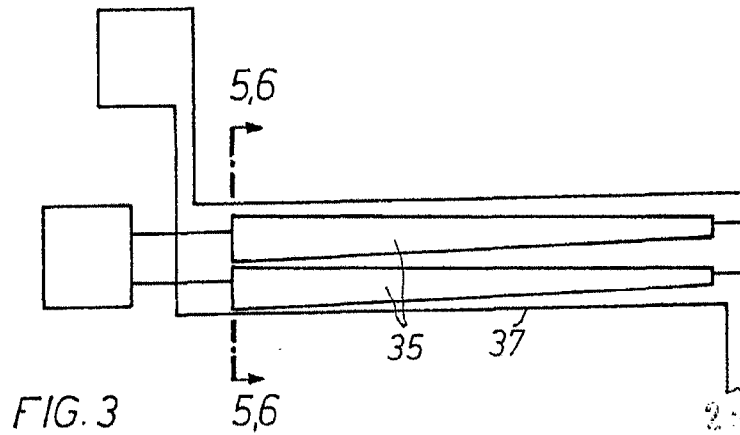


FIG. 3

ESCALA
VARIAS

Madrid

GÓMEZ AGUIRRE Y LIGUET

Arquitectos

